

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA

RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOHAMED KHIDER BISKRA

FACULTE DES SCIENCES EXACTES

ET

DES SCIENCES DE LA NATURE ET LA VIE

Département des sciences de la matière

Mémoire

Pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Option :

Chimie du solide

THÈME

**Etude physico-chimique des conducteurs
moléculaires à base d'accepteur de TCNQ**

Présenté par : **MIDOUNE Assia**

Soutenue le : 14 Avril 2015

Devant la commission d'examen:

OMARI Mahmoud	Prof.	Université de Biskra	Président
BELAIDI Salah	Prof.	Université de Biskra	Examineur
SRITI Fatima Zohra	MC/A	Université de Biskra	Examineur
BOUMEDJANE Youcef	MC/A	Université de Biskra	Rapporteur

Remerciements

Le travail présenté dans cette thèse a été dirigé par Monsieur BOUMEDJANE Youcef, Maître de conférences au Département des sciences de la matière, Faculté des sciences exactes et sciences de la nature et la vie, Université Mohamed Khider de Biskra. Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe de chimie informatique et pharmaceutique du laboratoire de chimie moléculaire et environnement (LMCE) domicilié à l'université M. Khider Biskra.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur BOUMEDJANE Youcef pour m'avoir guidé durant mon travail avec une disponibilité permanente et m'avoir fait bénéficier de ses connaissances en chimie informatique et théorique.

J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à monsieur OMARI Mahmoud, professeur à l'université de Biskra, qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse.

J'adresse à Monsieur BELAIDI Salah, professeur à l'université de Biskra, pour m'avoir fait l'honneur d'être membre du jury.

Je tiens à adresser à Madame SERITI Fatima Zohra, Maître de conférences pour son aide dans la partie bibliographique de ce travail. Je la remercie également pour ses nombreux conseils qui m'ont été très précieux et pour avoir accepté d'examiner ce mémoire.

Mes vifs et sincères remerciements vont également à monsieur YOUGHOURTA Belhocine pour ses nombreux conseils.

Et envers tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce mémoire.

Merci à Dieu pour tous ce qu'il m'a donné.

DEDICACE

À mes Parents

À mes Frères et ma sœur

À ma grande mère

À toute ma famille

Sommaire

Liste des tableaux.....	4
Liste des figures.....	5
Liste des abréviations.....	7
Introduction générale.....	9
Chapitre I : Généralités sur les conducteurs organiques.....	15
I.1-Introduction.....	15
I.2-Développement historique des conducteurs organiques.....	15
I.3-Rappel sur la complexe de transfert de charge TTF-TCNQ et leur composants	18
I.3.1-Tétrathiafulvalène.....	18
I.3.1.1- Présentation du motif et ses propriétés.....	18
I.3.1.2- Modifications structurales du noyau TTF.....	19
I.3.1.3- Domaine d'application.....	22
I.3.2- Tétracyanoquinodiméthane.....	22
I.3.2.1- Présentation du motif.....	22
I.3.2.2- Modifications structurales.....	23
I.3.3- La structure cristalline de complexe de transfert de charge TTF-TCNQ	24
I.4- Classification de matériaux organiques conducteurs	25
I.4.1- Polymères conducteurs.....	25
I.4.2- Dérivés du fullerène associé à des métaux alcalins	27
I.4.3- Matériaux cristallins.....	28
I.4.3.1- Complexes de transfert de charge (CTC).....	28
I.4.3.2- Les sels d'ions radicaux (SIR).....	31
a- Les sels d'anions radicaux	31
b- Les sels de cations radicaux.....	31
I.5- La conductivité et structure des bandes.....	32
I.6- Les facteurs responsables de la conductivité des matériaux organiques	34
I.6.1 - Facteur structural.....	34
I.6.1.1- Le mode d'empilement.....	34

a- Dans un complexe de transfert de charge (CTC).....	34
b- Dans des sels d'ion radicalux (SIR).....	37
I.6.1.2- La nature chimique des composants.....	38
a- L'accepteur.....	38
b- L'anion X.....	39
I.6.2 - Facteur électronique.....	40
I.6.2.1-Pour les complexes de transfert de charge (CTC).....	40
I.6.2.2- Pour les sels d'ions radicalux (SIR).....	40
I.6.3- Choix du système donneur –accepteur.....	40
I.6.4- Dimensionnalité	41
Références bibliographiques.....	42
Chapitre II : Méthodes et logiciels utilisés pour les calculs.....	48
II.1- Introduction.....	48
II.2- Méthodes quantiques.....	48
II.2.1- Développement de la mécanique quantique.....	49
II.2.2- L'équation de Schrödinger.....	49
II.2.3-Solutions approximatives de l'équation de Schrödinger.....	50
II.3 - Présentation des méthodes de calculs.....	54
II.3.1- Fonctions de base	54
II.3.2- Méthode de Møller -Plesset	57
II.3.3-- La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).....	59
II.3.3.1- Historiquement.....	59
II.3.3.2- Principe de la théorie.....	59
a- Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	60
b- Théorèmes de Kohn et Sham.....	61
II.3.3.3- Formes approximatives utilisés en DFT.....	62
a- Approximation de la densité locale(LDA).....	63
b- Approximation du gradient généralisé (GGA).....	64
c- Fonctionnelles hybrides	64
II.4- Logiciel utilisés	66
II.4.1- Gaussian09.....	66
II.4.2 - Logiciel ChemDraw Ultra 8.0.....	67
Références bibliographiques.....	68

Chapitre III : Etude des propriétés structurales et électroniques	71
III .1- Introduction.....	71
III.2- Etude les composants de complexe de transfert de charge TTF- TCNQ	71
III.2.1- Etude de la molécule TTF et son cation radical	71
III.2.1.1- Méthodes de calculs utilisés	71
III.2.1.2- Etude des propriétés structurales et électroniques de tétrathiafulvalène neutre.....	72
III.2.1.2.1- Géométrie de la molécule.....	72
III.2.1.2.2- paramètres géométriques.....	73
III.2.1.2.3- Propriétés électroniques.....	76
III.2.1.3- Etude des propriétés électroniques structurales de cation radical TTF ⁺	79
III.2.1.3.1- Paramètres géométriques.....	79
III.2.1.3.2- Propriétés électroniques.....	81
III.2.2 - Etude de la molécule tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) et son anion radical	83
III.2.2.1- Méthodes de calcul utilisées.....	83
III.2.2.2- Etude des propriétés structurales et électroniques de molécule TCNQ.....	83
III.2.2.2.1- paramètres géométriques.....	83
III.2.1.2.3- Propriétés électroniques.....	85
III.2.2.3- Etude des propriétés structurales de l'anion radical TCNQ ⁻	86
III.3- Etude des complexes de transfert de charge (CTC)	88
III.4- Conclusion.....	91
Références bibliographiques.....	92
Conclusion générale.....	97
ANNEXE	99
Résumé	
Abstract	
ملخص	

Liste des tableaux

I.1	Représentation des exemples sur l'extension du système π conjugué...	21
I.2	Structure de différents polymères conducteurs.....	26
I.3	Les donneurs π	29
I.4	Les accepteurs π	30
I.5	Les résultats des travaux du G. Brun et coll.....	39
III.1	Résultats de calcul des longueurs des liaisons de TTF neutre.....	74
III.2	Résultats de calcul des angles de valence et les angles dièdres ϕ	75
III.3	Résultats de calcul des charges de Mulliken de TTF neutre.....	76
III.4	Résultats de calcul des longueurs des liaisons de TTF ⁺	80
III.5	Résultats de calcul des charges de Mulliken de TTF ⁺	81
III.6	Résultats de calcul des paramètres géométriques de TCNQ.....	84
III.7	Résultats de calcul des charges de Mulliken de TCNQ.....	85
III.8	Résultats de calcul des paramètres géométriques de TCNQ [*]	87
III.9	Résultats de calcul des charges de Mulliken de TCNQ [*]	87
III.10	Caractères énergétiques des complexes de transfert de charge et les facteurs expérimentaux.....	89

Liste des figures

I.1	Structures du pérylène.....	15
I.2	Structures du TCNQ.....	16
I.3	Structure du tétrathiafulvalène.....	16
I.4	Structures de :(a-1) TSF, (a-2) HMTSF, (a-3) TMTSF et (a-4) DMTCNQ	17
I.5	Les voltampérogrammes de quelques molécules dérivées du TTF....	19
I.6	Structure du BEDT-TTF.....	20
I.7	Structure du TMES-TTF.....	20
I.8	Structure du EDT-TTF-CONH ₂	21
I.9	Structure d'un oligo-TTF.....	22
I.10	Structure du TBAQ.....	23
I.11	Structure du Thiophène-TCNQ.....	24
I.12	a) la structure cristalline de TTF-TCNQ déterminé par diffraction des rayons X, b) la relation angulaire entre les molécules TTF et TCNQ	25
I.13	Structures du C ₆₀	27
I.14	Structures cristalline de K ₃ C ₆₀	27
I.15	Excitations électroniques dans les complexes de transfert de charge..	28
I.16	Empilement des unités TTF et TCNQ au sein du complexe de transfert de charge.....	31
I.17	Structure de TMTTF.....	32
I.18	Structure de bande des différents types des matériaux.....	33
I.19	Le mode d'empilement colonnaire alterné.....	34
I.20	Structure moléculaire du BTDMTTF.....	34
I.21	Structure cristalline du BTDMTTF- TCNQ a) projection selon l'axe <i>c</i> , b) projection selon l'axe <i>b</i>	35
I.22	Le mode d'empilement colonnaire séparé.....	35
I.23	Structure cristalline du BTDMTTF- TCNQ a) projection selon l'axe <i>b</i> , b) projection selon le plan (10 $\bar{1}$).....	36
I.24	Le mode d'empilement des SIR.....	37
I.25	L'empilement du sel de Bechgaard(TMTSF) ₂ PF ₆	37

I.26	Structures de a) HMTTF, b) TCNQF4,c) BDTTF.....	38
III.1	Les différentes conformations de TTF.....	72
III.2	Conformation 3D de TTF neutre.....	73
III.3	Représentation les orbitales moléculaires de TTF.....	78
III.4	Conformation 3D de TTF ⁺	79
III.5	Représentation les orbitales moléculaires de TTF ⁺	82
III.6	Conformation 3D de TCNQ.....	83
III.7	Représentation les orbitales moléculaires de TCNQ.....	86
III.8	La série des donneurs- π	88
III.9	Mécanisme de transfert de charge.....	91

Liste des abréviations

3D :	Trois dimensionnel
A :	Accepteur d'électron.
BEDT-TTF :	Bis (éthylènedithio) tétrathiafulvalène
BTDMTTF :	Bis (thiodiméthylène) tétrathiafulvalène.
BTP :	Bithiapyrane.
CGTO :	Contracted Gaussian type orbital
Co :	Cobaltinium.
CTC :	Complexe à transfert de charge.
D :	Donneur d'électron.
DBTTF :	Dibenzyltétrathiafulvalène.
DCNQI :	Dicyanoquinonedimine.
DFT :	Théorie de la fonctionnelle de densité.
DMTCNQ :	Diméthyltétracyanoquinodiméthane.
DZ :	Double-Zeta.
GGA :	Approximation du gradient généralisé GGA.
GTO :	Orbitales de type Gaussiennes.
HDOMO :	Highest Doubly Occupied Molecular orbital
HF :	Hartree-Fock
HP :	Produit de Hartree
HMTSF :	Héxaméthyltétrasélénafulvalène.
HMTTF :	Héxaméthyltétrathiafulvalène.
HOMO :	Highest occupied molecular orbital.
LCAO :	Combinaison linéaire d'orbitales atomiques.
LDA :	Approximation de la densité locale
LUMO :	Lowest unoccupied molecular orbital.
LSDA :	Approximation de la densité locale de spin
MBPT :	Many-Body Perturbation Theory.
MP2 :	Møller-Plesset (deuxième order).
Ni Pc :	Nickelphtalocyanine.
OA :	Orbitales atomiques.

OM :	Orbitales moléculaires.
PGTO :	Primitive Gaussian type orbitals.
Q :	Quadruple
Q :	Quinolinium.
SIR :	Sels d'ions radicaux.
SOMO :	Semi Occupied Molecular Orbital
STO :	Orbitales de type Slater.
SV :	Split-valence.
TBAQ :	29.29, 30.30-Tétracyanobianthraquinodiméthane.
TCE :	Tétracyanoéthylène.
TNAP :	Tétracyanonaphtaquinodiméthane.
TCNQ :	Tétracyanoquinodiméthane.
TCNQF ₄ :	Tétrafluorotétracyano- p-quinodiméthane.
TD-DFT :	Fonctionnelle de Densité Dépendante du Temps
TMES-TTF :	Triméthylène (éthylènediséléna) tétrathiafulvalène.
TMTSF :	Tétraméthyltétrasélénafulvalène.
TMTTF :	Tétraméthyltétrathiafulvalène.
TSF :	Tétrasélénafulvalène.
T Te T :	Tétratellurofulvalène.
TTF :	Tétrathiafulvalène.
T T T :	Tétrathiatétracène.
TZ :	Triple-Zeta.

Introduction générale

Introduction général

La modélisation moléculaire est un ensemble de méthodes physiques, théoriques (les méthodes quantiques, la mécanique moléculaire et la dynamique moléculaire) et de techniques informatiques qui tentent de mimer virtuellement le comportement des molécules. Elle comprend deux axes : le graphisme moléculaire et la chimie « computationnelle ». Le graphisme moléculaire utilisé pour le design et la représentation en 2 ou 3D du modèle permet de visualiser les propriétés physico-chimiques du modèle : zone hydrophobe, site actif... . La chimie « computationnelle » permet de reproduire les propriétés physico-chimiques en utilisant différents algorithmes suivant la taille du système [1]. Actuellement la chimie computationnelle couvre toutes les branches de la chimie, son but est l'obtention, par le calcul, de résultats appropriés aux problèmes rencontrés en chimie tels les propriétés thermodynamiques, les grandeurs géométriques, les fréquences de vibration, les constantes de couplage, les chemins réactionnels et d'autres grandeurs qui ne sont pas accessibles par l'expérience comme par exemple les propriétés de l'état de transition [2].

Au paravent, la modélisation moléculaire ne permettait que l'étude des petits systèmes moléculaires. Cependant, aujourd'hui, comme les ordinateurs sont plus de plus puissants, les systèmes étudiés contiennent plus d'atomes (molécule de solvant explicite pouvant atteindre des dizaines de milliers d'atomes, protéines, grandes surfaces moléculaires) et avec des équations théoriques moins simplifiées. De ce fait les temps de simulation se sont nettement allongés (de l'ordre de la nanoseconde) et un phénomène de compétition entre la taille des systèmes moléculaires et la puissance des superordinateurs [3] est apparu.

Les composés organiques ont généralement été considérés comme des isolants. Cependant, l'association de certaines molécules riches en électrons π , telles que le TTF (TTF= tétrathiafulvalène [4] ou tétrathiofulvalène [5], notons ici que la nomenclature la plus utilisé est le tétrathiafulvalène) et TCNQ (TCNQ = tétracyanoquinodiméthane [6]),

peut donner lieu à des complexes à transfert de charge conducteurs TTF-TCNQ [7, 8]. A température ordinaire, la conductivité électrique ($\sigma = 500 \text{ S. cm}^{-1}$) de ce métal organique est comparable à celle du graphite [9]. Ses propriétés physiques font l'objet de nombreux travaux [10-14]. Dans ce cadre, nous présentons une étude sur ce type de complexes à l'aide des techniques de modélisation moléculaire.

L'objet de cette étude est la corrélation entre les données structurales et les propriétés physico-chimiques de quelques molécules organiques issus de la famille de complexe à transfert de charge TTF-TCNQ.

Notre étude est organisée en trois chapitres, le premier et le deuxième chapitre sont des études bibliographiques. Tandis que le troisième est une étude par des calculs de modélisation moléculaire.

Le premier chapitre s'intéresse aux matériaux organiques qui présentent des propriétés électriques spécialement les complexes à transfert de charge TTF-TCNQ et ces dérivées. Nous commencerons par le développement historique des conducteurs organiques, ensuite, nous rappellerons quelques propriétés de TTF et de TCNQ, la classification de matériaux organiques conducteurs, la conductivité et structure des bandes. Nous terminerons le chapitre par les facteurs responsables de la conductivité des matériaux organiques.

Le deuxième chapitre est consacré à un court rappel de méthodes théoriques et les logiciels que nous avons utilisés au cours de notre travail. Une première partie sera consacrée à l'équation de Schrödinger et leurs solutions approximatives. Ensuite, nous présenterons les méthodes de calculs. Dans une troisième partie, nous parlerons des outils numériques utilisés dans ce travail.

Le troisième chapitre comporte une étude structurale, électronique et énergétique de complexe à transfert de charge TTF-TCNQ. Dans ce chapitre nous présenterons les résultats d'une étude comparative entre les méthodes utilisées dans le calcul : théorie de la fonctionnelle de densité DFT (B3LYP [15,16] et BVP86 [17,18]) et Møller-Plesset de deuxième ordre MP2 [19]. Ainsi, une étude des complexes de transfert de charge dérivée de TTF-TCNQ. Notons ici que, les calculs ont été effectués

Introduction générale

à l'aide de logiciel Gaussian09 [20] et les structures moléculaires ont été schématisées par le moyen de logiciel ChemDraw 8.0.3 [21].

Références bibliographiques

- [1] S. Brillouet et al. *Médecine Nucléaire.*, **2010**, 34, 289, 294.
- [2] D. A. Mc Quarrie, J. D. Simon, *Chimie Physique Approche Moléculaire*, Dunod, Paris, **2000**.
- [3] P. Bartol, M. Comba. Melter, M. Zimmer, *Journal of Computational Chemistry.*, **1999**, 20, 14, 1549,1558.
- [4] M.P. Le Paillard, A.Robert, G. Garrigou-Lagrange, P.Delhaes, p.Le Maguérés, L. Ouahab et L. Toupet, *Synthetic Metals*, **1993**, 58, 223,232.
- [5] M. Lamache, S. Wuryanto et F. Benhamou, *Electrochimca acta.*, **1985**, 30, 6, 817, 822.
- [6] L.R. Melby, R.J. Harder, W.R. Hertler, W. Mahler, R.E. Benson et W.E. Mochel, *J. Am. Chern. Soc.*, **1962**, 84, 3374, 3387.
- [7] J.Ferraris, D.O.Cowan, V.Walatka, J.H. Perstein, *J.Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 948.
- [8] L.B.Coleman, M.J.Cohen, D.J.Sandman, F.G.Yamagishi, A.F.Garito, A.J.Heeger, *Solide State commun .*, 1973,12,1125.
- [9] K. E. Kacemi et M. Lamache, *Electrochimca acta.*, **1986**, 1197, 1204.
- [10] A. F. Garito et A. J. Heeger, *Accounts Chem. Res.*, **1974**, 7,232.
- [11] R. C. Wheland, *J. Am. Chem. Soc.***1976**, 98, 3926.
- [12] P. Nielsen, A. Epstein et D. Sandman, *Solid State Commun.*, **1974**, 15, 53.
- [13] J. Torrance et B. Silverman, *Phys. Rev.*, **1977**, 15,788.
- [14] R. Metzger, *J. Chem. Phys.*, **1975**, 63, 5090.
- [15]A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 5648.
- [16] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B.*, **1988**, 37, 785.
- [17] A. D. Becke, *Phys. Rev. .* **1988**,38, 3098.
- [18] J. P. Perdew, *Phys. Rev.* **1986**, 33, 8822.
- [19]C. Møller, M. S. Plesset, M.S. *Phys. Rev.*, **1934**, 46, 618.
- [20] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi,

N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, *Gaussian, Inc., Wallingford, CT., 2009.*

[21] ChemDraw Ultra ver. 8.0.3, September 24, **2003** by CambridgeSoft.Com, Cambridge, MA, USA.

Chapitre I

Généralités sur les combustibles organiques

Chapitre I

Généralités sur les conducteurs organiques

I.1- Introduction

Les matériaux organiques tels que les matières plastiques jouent un rôle important dans l'industrie, par exemple, dans le domaine de l'emballage et de l'automobile...etc.

Ces matériaux pendant de nombreuses années ne présenter aucun intérêt dans le domaine électrique. Cependant, les découvertes ont montré que des molécules organiques spécifiques présentent des propriétés électriques extraordinaires. C'est pour cela que nous présentons dans ce chapitre une idée générale sur ce type des matériaux, c'est-à-dire les matériaux organiques conducteurs, avant d'entamer tous les détails concernant ce travail.

I.2- Développement historique des conducteurs organiques

La conductivité, supraconductivité et autre propriétés ont longtemps été réservées aux composés inorganiques. Cependant, la matière organique est entrée dans le domaine des conducteurs en 1954 lorsque des chercheurs japonais mirent en évidence le caractère conducteur du bromure de pérylène [1] (Fig. I.1) ($\sigma = \sim 1 * 10^{-3} S. cm^{-1}$).

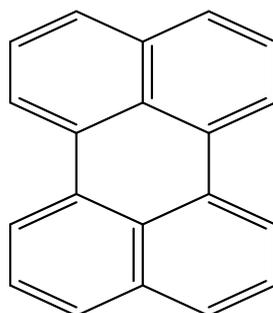


Figure I.1 : Structures du pérylène.

Ensuite, Melby et collaborateurs [2] découvrirent l'accepteur organique TCNQ (TCNQ= tétracyanoquinodiméthane [3]) (Fig. I.2) qui permet l'accès à de nombreux sels conducteurs, tels que $\text{Li}(\text{TCNQ})_4$, $\text{Q}(\text{TCNQ})_2$ (Q= quinolinium)[4] et $\text{Co}(\text{TCNQ})_2$ (Co=cobaltinium)[4].



Figure I.2 : Structures du TCNQ.

Un pas fondamental, en 1970, avec la synthèse de donneur TTF (Fig. I.3) [5] (TTF= tétrathiafulvalène [3]) suivi rapidement (en 1972) par les premières mesures de conductivité sur un sel de chlorure de tétrathiafulvalène ($\text{TTF}^+ \text{Cl}^-$) [6]. En 1973 Cowan et collaborateurs [7,8] démontra qu'en associant le motif TTF avec un accepteur TCNQ on formait un complexe à transfert de charge cristallin présentant un comportement métallique avec une conductivité électrique $\sigma = 500 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ à température ambiante [7], cette conductivité augmente jusqu'à $\sigma_{max} > 10^6 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ lorsque la température diminue à 58 K, ce qui est comparable à la conductivité du cuivre à température ambiante $6 \cdot 10^5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ [8]. Ces résultats furent à l'origine de matériaux conducteurs et supraconducteurs.

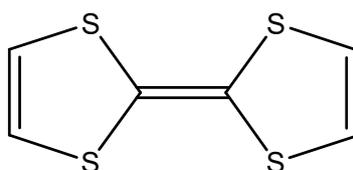


Figure I.3 : Structure du tétrathiafulvalène.

Par la suite, la synthèse de plusieurs complexes de transfert de charge dérivés de ce motif ont été découverte, tels que TSF-TCNQ (TSF= tétrasélénafulvalène) en 1974 [9], HMTSF-TCNQ (HMTSF= hexaméthyltétratétrasélénafulvalène) en 1975 [10] et TMTSF-DMTCNQ (TMTSF= tétraméthyltétratétrasélénafulvalène, DMTCNQ= diméthyltétracyanoquinodiméthane) en 1979 [11]. La figure I.4 montre la structure de ces dérivés.

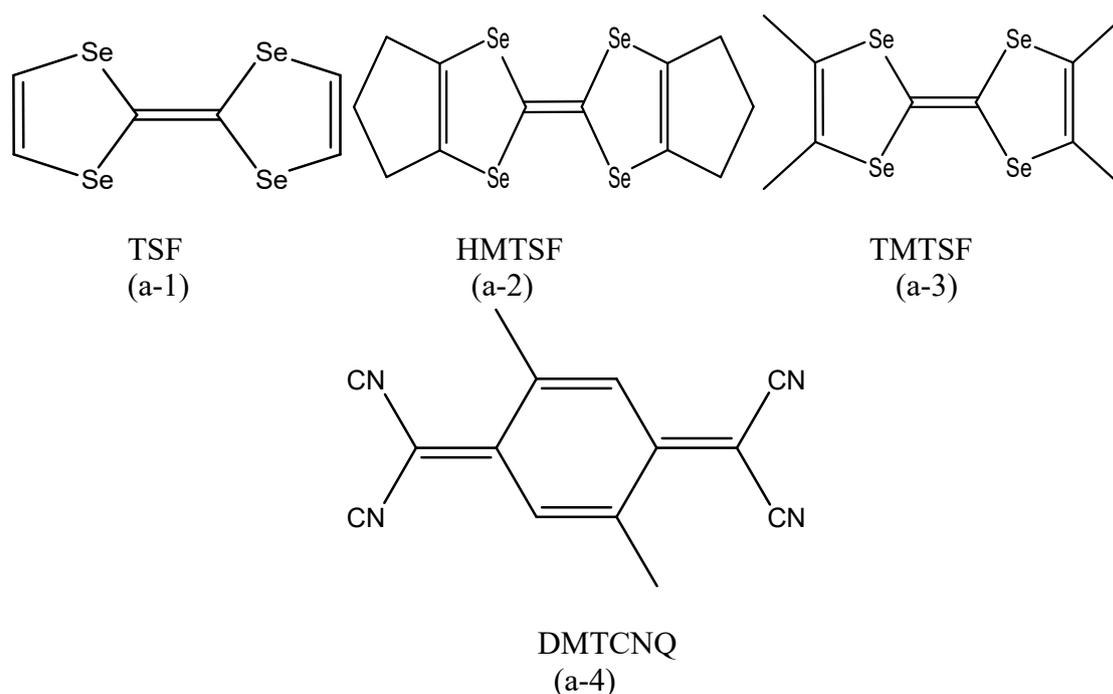


Figure I.4: Structures de :(a-1) TSF, (a-2) HMTSF, (a-3) TMTSF et (a-4) DMTCNQ

Puis en 1980, Jérôme et collaborateurs [12] découvrirent le premier supraconducteur organique $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ (ditétraméthyltétrasénafulvalène hexafluorophosphate) à $T_c = 0.9 \text{ K}$ et sous pression de 12 KBar. Ce composé sera appelé sel de Bachgaard.

Depuis ces découvertes jusqu'à aujourd'hui, les recherches sur ces composés ont été intensifiées. Ainsi, un grand nombre de dérivés TTF ont été synthétisés dans le but d'obtenir de nouveaux conducteurs et supraconducteurs organiques solides [13].

Il faut noter que le phénomène de la supraconductivité a été découvert en 1911 [14] lorsque le physicien hollandais Kamerling Onnes et son assistant Gilles Holst remarquèrent que la résistivité du mercure s'annule brusquement en dessous d'une température critique de 4°K. En 1964, William Little de l'université Stanford, suggéra la possibilité de concevoir des supraconducteurs organiques [15,16]. Seize ans plus tard Bechgaard synthétisa le premier supraconducteur organique quasi-unidimensionnel $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ [12].

I.3- Rappel sur les complexes de transfert de charge TTF-TCNQ et leur composants

I.3.1- Tétrathiafulvalène

I.3.1.1- Présentation du motif et ses propriétés

Le tétrathiafulvalène ou TTF est une molécule constituée de deux hétérocycles 1,3-dithiols, (voir Fig. I.3). Cette molécule combine un ensemble des propriétés remarquables [17] :

- Le TTF peut être oxydé (schéma I.1) de façon réversible et séquentielle successivement en espèces cation radical $\text{TTF}^{\bullet+}$ puis dication TTF^{2+} dans une fenêtre de potentiels relativement accessibles ($E_1^{1/2} = +0.32\text{V}$ et $E_2^{1/2} = +0.68\text{V}$ [18]).

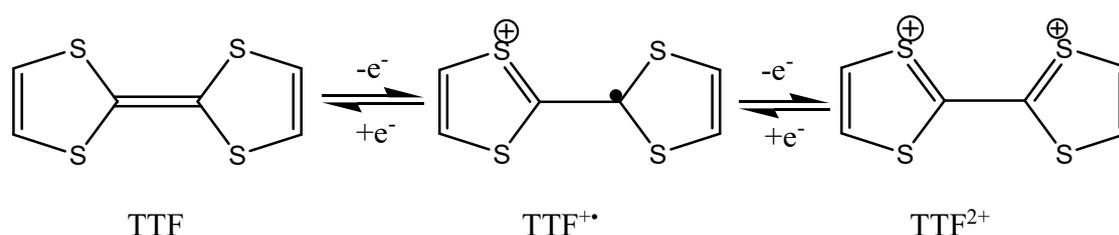


Schéma I.1 : Les trois états d'oxydation du TTF.

- Les deux espèces oxydées sont d'une grande stabilité.

Les voltampérogrammes réalisés sur les dérivés du TTF (Fig. I.5) illustrent cette stabilité avec l'observation de deux vagues en oxydation que l'on retrouve inchangées lors du balayage retour [19].

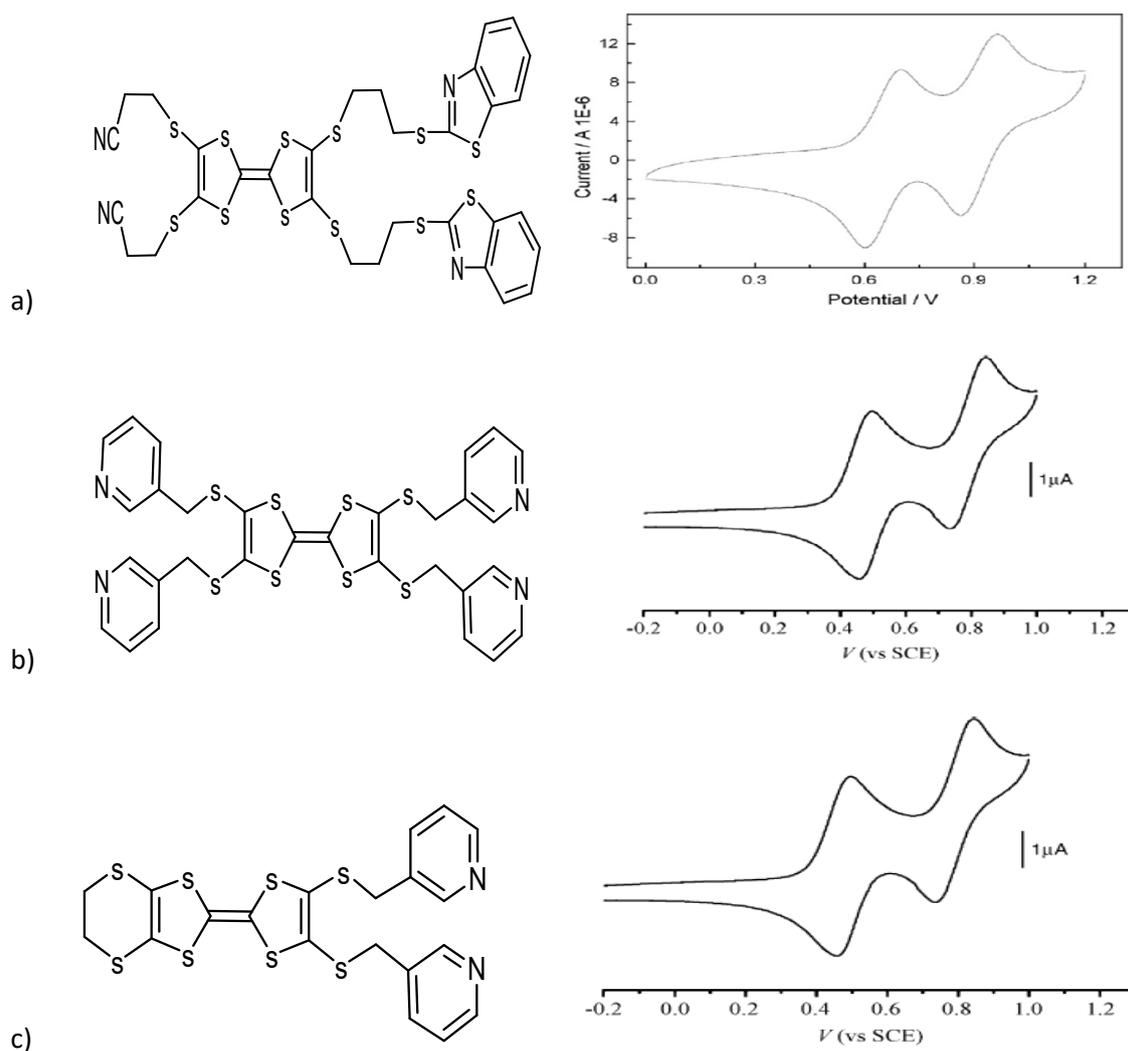


Figure I.5 : Les voltampérommes de quelques molécules dérivées du TTF [20,21].

- C'est un bon donneur d'électron π . Ce qui lui permet de s'associer à des molécules accepteurs d'électrons tel que le TCNQ.

I.3.1.2-Modifications structurales du noyau TTF

Grâce à ces propriétés les recherches sur les matériaux organiques conducteurs ont été consacrées à augmenter la conductivité électrique des complexes de transfert de charge au sein des dérivées de cette molécule. Par conséquent, de nombreuses modifications ont été apportées sur ce donneur, par exemple :

- Remplacement des atomes de soufre par des atomes de sélénium [9] (Fig. I.4) ou de tellure [22] ou d'autres hétéroatomes [23], l'introduction de tels atomes dans le

donneur favorise les interactions moléculaires intra et inter-chaines dans les complexes de transfert de charge résultants, par ce que comme les atomes de sélénium et de tellure possèdent des orbitales atomiques plus volumineuses et plus diffuses que les atomes de soufre.

- Introduction des polychalcogène, l'utilisation d'un grand nombre d'hétéroatomes (soufre, sélénium) dans les donneurs- π augmente les chances d'obtenir des matériaux bidimensionnels comme la molécule BEDT-TTF (BEDT-TTF= bis (éthylènedithio) tétrathiafulvalène [24, 25]) (Fig. I.6).

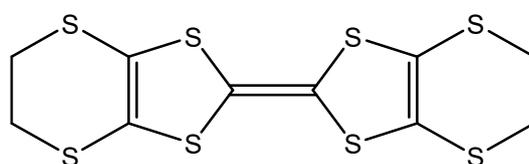


Figure I.6 : Structure du BEDT-TTF.

Introduction d'une dissymétrie dans le donneur π [26-28], les dérivés dissymétriquement substitués du TTF ont tendance à former des dimères centrosymétriques au sein du matériau ce qui favorise leur bidimensionnalité, par exemple la molécule TMES-TTF (TMES-TTF = triméthylène (éthylènedisélena) tétrathiafulvalène) [26] (Fig. I.7).

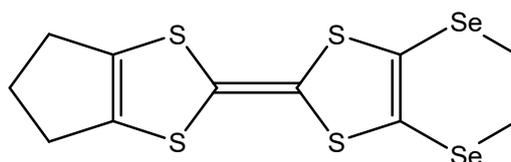


Figure I.7 : Structure du TMES-TTF.

Cependant, depuis les années 1990, de nouveaux systèmes moléculaires ont été préparés dans le but d'augmenter la dimensionnalité dans les métaux et les supraconducteurs à base TTF. Par ailleurs pour la synthèse de molécules encore utilisés, polychalcogène non-centrosymétriques, trois directions principales ont été étudiés [29]:

- a) La fonctionnalisation du noyau TTF, tel que l'introduction des groupements amide [30] (Fig. I.8).

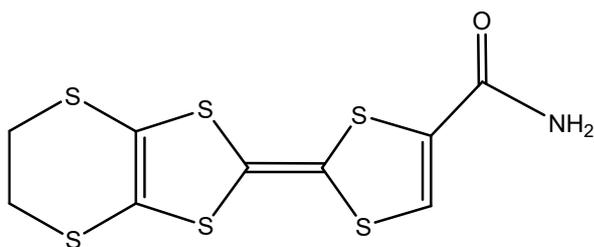
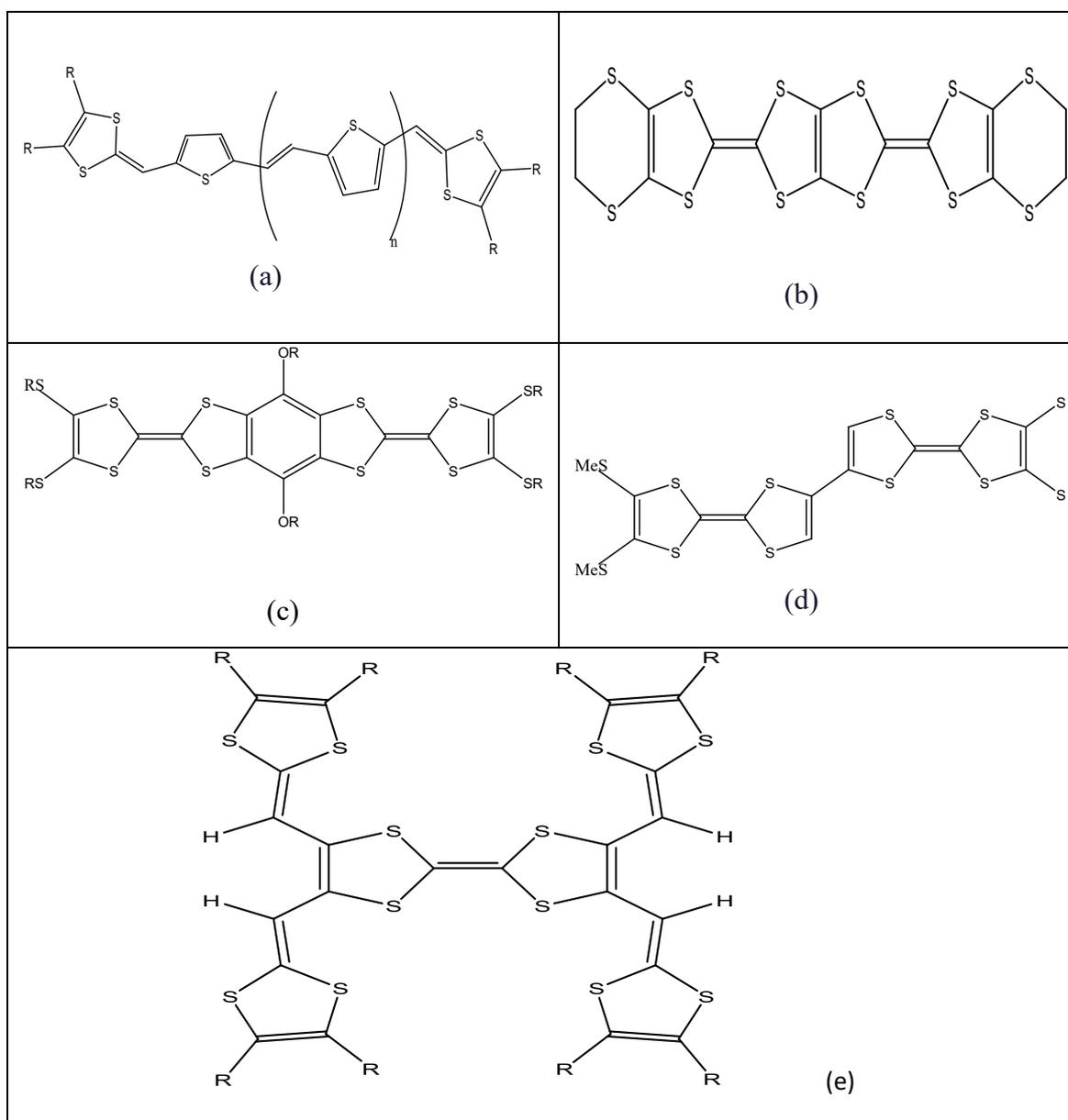


Figure I.8 : Structure du EDT-TTF-CONH₂.

b) Extension du système π conjugué (tableau I.1).

Tableau I.1 : Représentation des exemples sur l'extension du système π conjugué [31].



c) Oligomérisation de TTF (Fig. I.9).

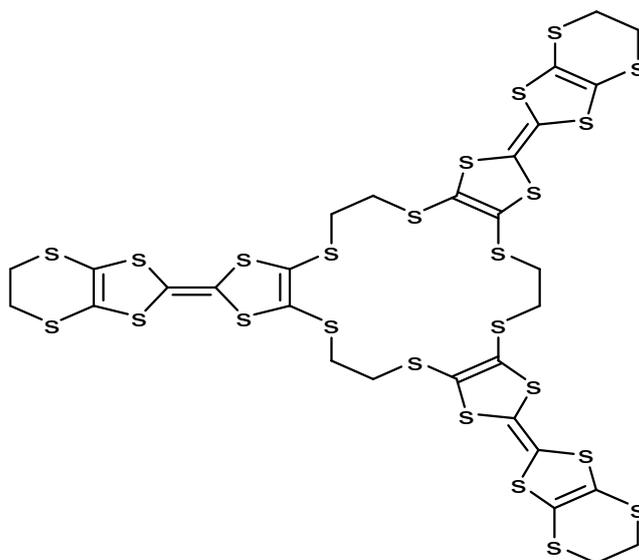


Figure I.9 : Structure d'un oligo-TTF [31].

I.3.1.3- Domaine d'application [28]

Le noyau de TTF et ses dérivés grâce à leurs propriétés, notamment leur stabilité et caractère redox réversible ont trouvé un nombre important d'applications dans la chimie des matériaux [32], tels que les matériaux conducteurs [33] et supraconducteurs [34], complexe avec le C₆₀ [35], les polymères conducteurs [36], les matériaux en optique non linéaire [37], éponges cations [38], des aimants organiques ferromagnétiques [39], les cristaux liquides [40], et dendrimères [41], commutateurs moléculaires rotaxanes et caténanes[42].

I.3.2- Tétracyanoquinodiméthane

I.3.2.1- Présentation du motif

Le 7, 7, 8, 8 - tétracyano-*p*-quinodiméthane [2] ou plus simplement tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) [3] (Fig. I.2) est un bon accepteur d'électrons, par suite de la présence de groupements cyanure, et la possibilité de conjugaison des électrons du système π [43]. Il se réduit facilement en radical anion (TCNQ^{-•}) puis en dianion (TCNQ²⁻)

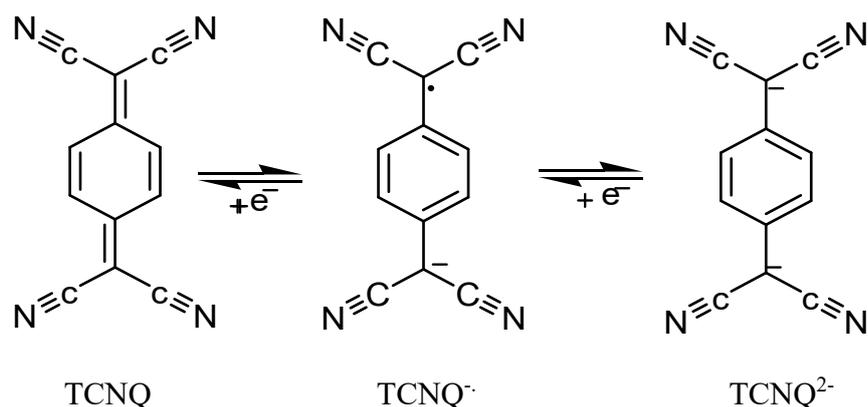


Schéma I.2 : Les états de réduction du TCNQ.

I.3.1.2-Modifications structurales

Un certain nombre de stratégies ont été étudiées pour modifier les propriétés de TCNQ, peuvent être résumées ci-dessous.

- Extension du système π , ce qui réduit la répulsion de Coulomb sur-site conduisant ainsi à des anions radicaux plus stables et plus importants pour atteindre une conductivité électrique élevée, par exemple, le cas de la molécule TBAQ [44] (TBAQ= 29.29, 30.30-tétracyanobianthraquinodiméthane) (Fig. I.10).

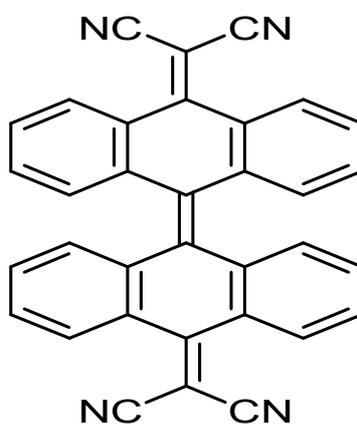


Figure I.10 : Structure du TBAQ

- Remplacement des atomes d'hydrogène par un groupe alkyle, alcoxy, thioalkyle, halogéno et cyano. Ceci permet une variation de la bande de remplissage. Exemple sur ce type la molécule DMTCNQ (voir. Fig. I.4).

- Introduction d'hétéroatomes dans le système π . Les hétéroatomes réduisent la répulsion de Coulomb sur-site et participent aussi à des interactions inter-hétéroatome qui suppriment la transition métal-isolant conduisant à une conductivité électrique supérieure à celle des métaux organiques, tel que la molécule thiophène-TCNQ [45] (Fig. I.11).

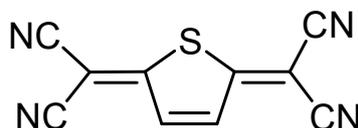


Figure I.11 : Structure du Thiophène-TCNQ.

I.3.3- La structure cristalline de complexe de transfert de charge TTF-TCNQ

Le complexe de transfert de charge tétrathiafulvalène-tétracyanoquinodiméthane est un complexe cristallisé dans le système monoclinique, sa maille élémentaire appartient au groupe d'espace $P2_1/C$, avec les paramètres de maille suivant $a = 1.2298$ nm, $b = 0.3819$ nm, $c = 1.8468$ nm et $B = 104.46^\circ$ [46].

Ce composé est constitué du double empilement des molécules planes, qui sont le cation TTF et l'anion TCNQ, le long de l'axe cristallographique b [46,47]. Le recouvrement orbital est beaucoup plus important selon cette direction, le cristal présente une conductivité électrique unidimensionnelle selon l'axe b . Les molécules planes TTF et TCNQ ont formé un angle de 58.5° l'une par rapport à l'autre. Ils sont dirigés à l'opposé de $24,5^\circ$ et $34,0^\circ$, respectivement (Fig. I.12) [46].

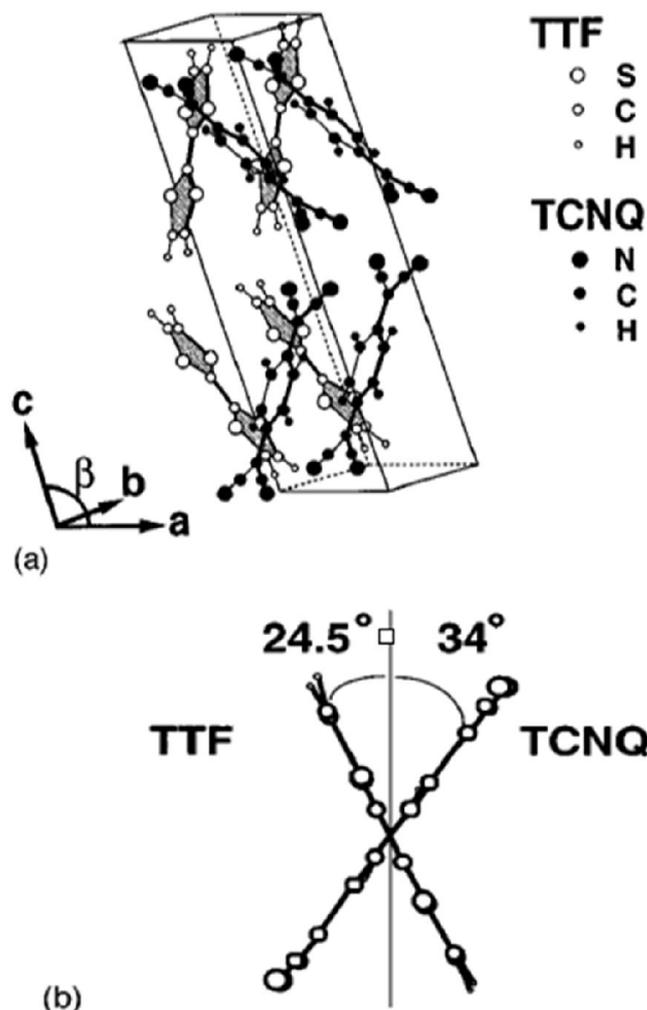


Figure I.12 : (a) la structure cristalline de TTF-TCNQ déterminé par diffraction des rayons X, (b) la relation angulaire entre les molécules TTF et TCNQ [46].

I.4- Classification de matériaux organiques conducteurs

Les matériaux organiques conducteurs sont classés dans plusieurs familles, on présente, dans ce qui suit, les trois essentielles familles.

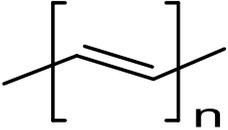
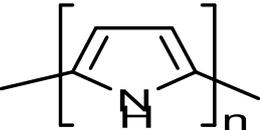
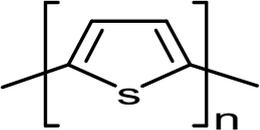
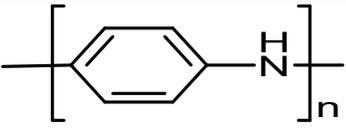
I.4.1-Polymères conducteurs

La grande majorité des polymères conducteurs appartient au groupe dit « polymères π -conjugués » ou plus court « polymères conjugués », c'est-à-dire, des polymères possédant une alternance de liaison simples et doubles entre les atomes de carbone constituant leurs chaînes, permettant une délocalisation des électrons π le long de la macromolécule.

Ces polymères sont connus depuis longtemps [48], mais ont été initialement très peu étudiés. Cependant, le développement de ces polymères a débuté aux années 1970, par la mesure de conductivité de polynitrure de soufre $[(-S = N-)x]$ [49]. C'est ainsi qu'en 1977, les chercheurs Mac Miarmid, Heeger et Shirakawa [50,51], rendaient le polyacétylène $[(CH)_x]$ conducteur par dopage, depuis lors l'imagination des chercheurs a permis la création de nombreux polymères conjugués stable avec des conductivités électriques élevées. Les travaux de ces trois chercheurs ont d'ailleurs été récompensés par les prix noble de chimie en 2000 [52].

Les principales familles de polymère conducteur sont les polyacétylènes, les polypyrroles, les polythiophènes et les polyanilines (Tableau I.2).

Tableau I.2 : Structure de différents polymères conducteurs.

Polymères	Structure
Polyacétylène	
Polypyrrole	
Polythiophène	
Polyaniline	

I.4.2-Dérivés du fullerène associés à des métaux alcalins

En 1985, Richard Smalley, Robert Curl et Harry Kroto découvrirent le premier fullerène [53], le buckminsterfullerène (C_{60}) (Fig. I.13). Le travail de ces trois chercheurs a d'ailleurs été récompensé par les prix noble en 1996 [54].

La molécule comportant 60 atomes de carbone qui sont arrangés dans une sphère de diamètre 7.1 \AA , ces atomes forment vingt hexagone et douze pentagone, il y a deux types de liaison C-C : pentagonal-hexagonal par $d=1.46 \text{ \AA}$ et hexagonal-hexagonal par $d=1.4 \text{ \AA}$ [55].

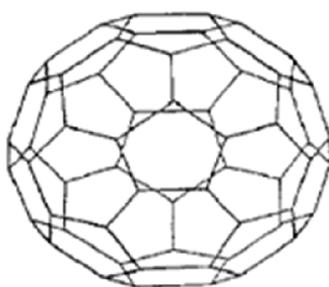


Figure I.13: Structure du C_{60} .

Les molécules C_{60} avec les atomes alcalins potassium (Fig. I.14) et rubidium forment des composés tridimensionnels, ces composés sont des supraconducteurs avec des températures critiques 18K et 30K [56].

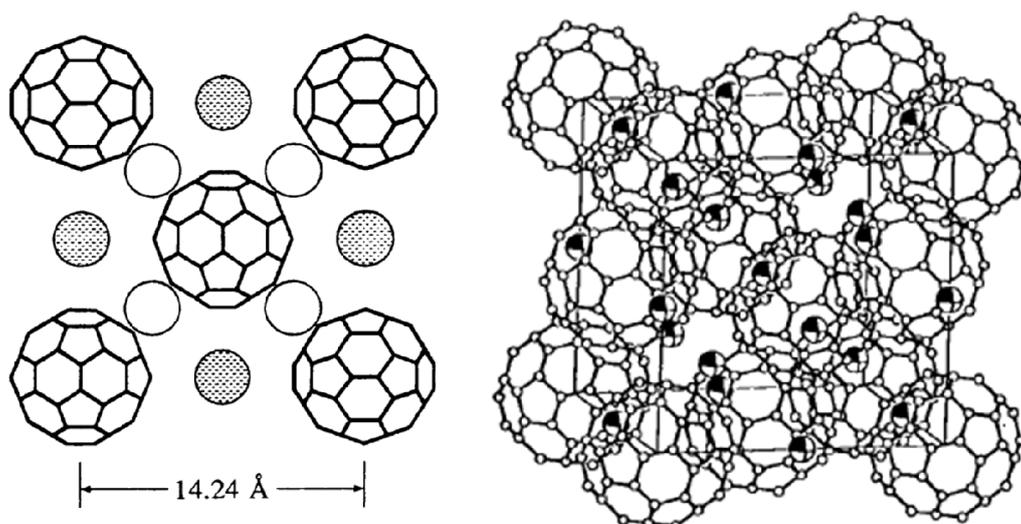


Figure I.14: Structure cristalline de K_3C_{60} .

I.4.3- Matériaux cristallins

La famille de matériaux cristallins est constituée de deux types de matériaux :

I.4.3.1-Complexes de transfert de charge (CTC)

Les complexes à transfert de charge sont des systèmes stables, formé par l'interaction entre un donneur d'électron D (donneur- π) tel que le TTF et un accepteur d'électron A tel que le TCNQ (Schéma I.3).



Schéma I.3 : L'interaction entre un donneur d'électron D et un accepteur d'électron A.

Le concept de transfert de charge a été proposé la première fois en 1950-1952 par Mulliken [57,58] afin d'interpréter l'existence d'une bande supplémentaire à grandes longueurs d'onde dans le spectre électronique de certains complexes moléculaires. Cette transition est associée à un état excité où un électron passe de la plus haute orbitale moléculaire occupée HOMO (HOMO= highest occupied molecular orbital en Anglais) au plus basse orbitale moléculaire vide LUMO (LUMO= lowest unoccupied molecular orbital en Anglais) [59] (Fig. I.15).

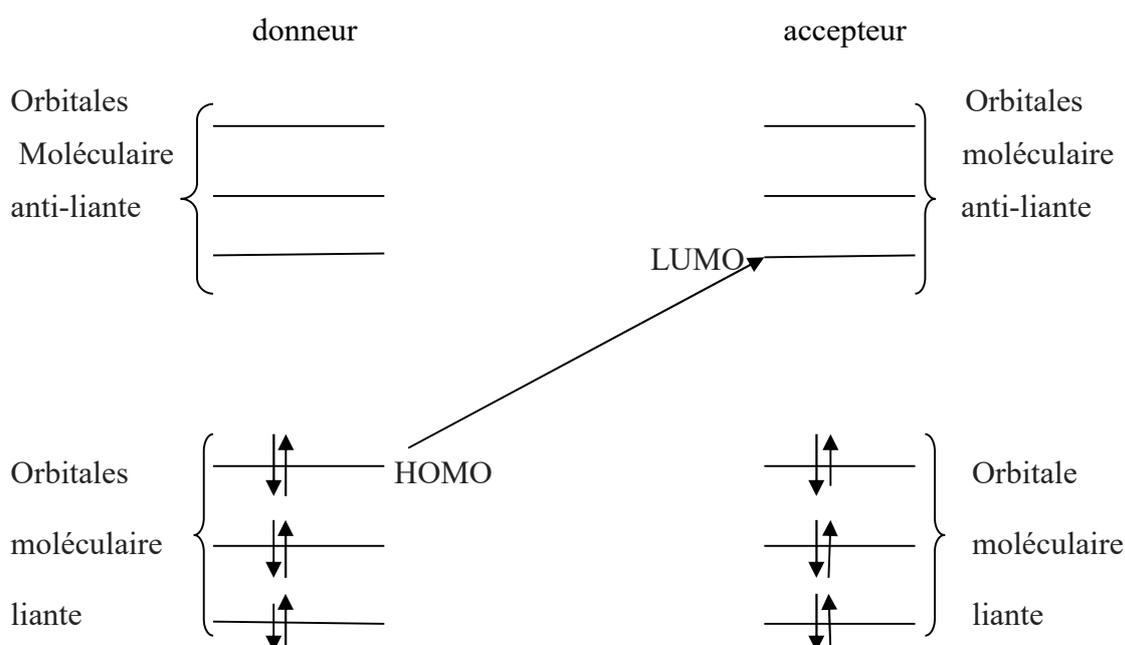


Figure I.15: Excitations électroniques dans les complexes de transfert de charge.

Le complexe de Transfert de charge réalise actuellement une grande importance dans la biochimie, processus de transfert d'énergie bioélectrochimique, les systèmes biologiques, mécanisme de liaison du récepteur de la drogue, par exemples, l'action du médicament, la catalyse enzymatique et les transferts d'ions à travers membranes [60].

Dans les tableaux I.3 et I.4, on présente les types des donneurs et des accepteurs utilisé dans les sels organiques [29] :

Tableau I.3 : Les donneurs π

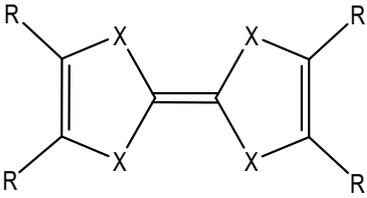
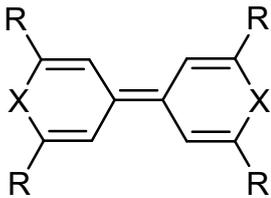
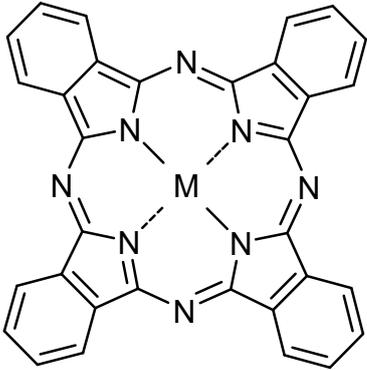
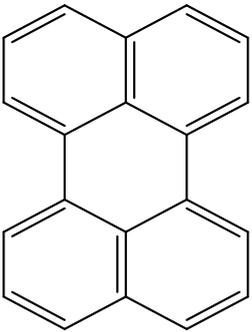
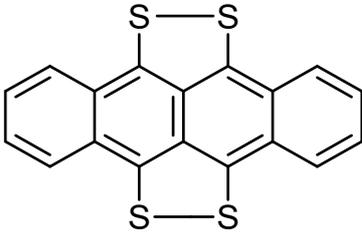
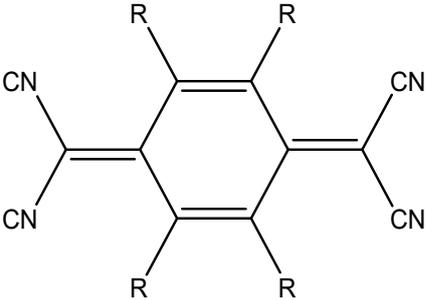
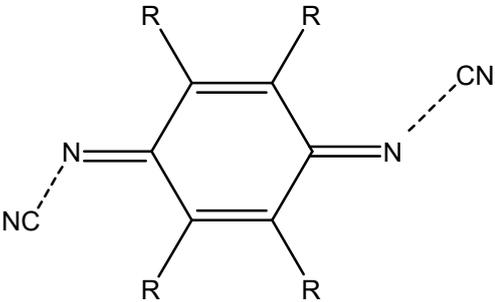
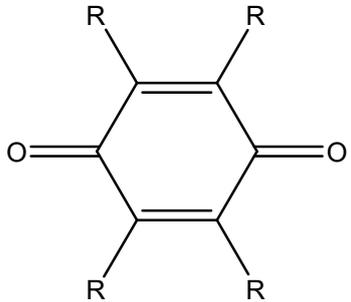
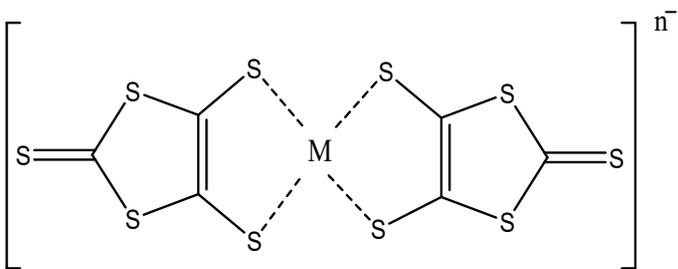
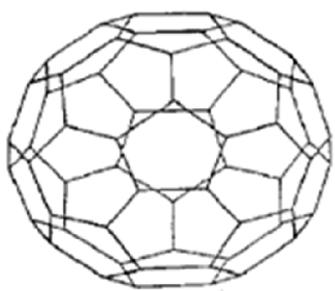
 <p>Tétrachalcogènefulvalène</p>	 <p>Bischalcogènopyranylidène</p>	 <p>Phtalocyanines</p>
 <p>Pérylène</p>	 <p>Tétrathiatétracène(TTT)</p>	

Tableau I.4 : Les accepteurs π .

 <p>Tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) et ses dérivés</p>	
 <p>Dicyanoquinonediimine (DCNQI) et ses dérivés</p>	 <p>Quinone et ses dérivés</p>
 <p>Espèces organométalliques type complexes dithiolènes</p>	 <p>Buckminsterfullerène (C₆₀)</p>

L'exemple le plus célèbre est le complexe TTF-TCNQ (Fig. I.16) qui présente une conductivité de type métallique ($\sigma_{300\text{K}} = 500 \text{ S. cm}^{-1}$).

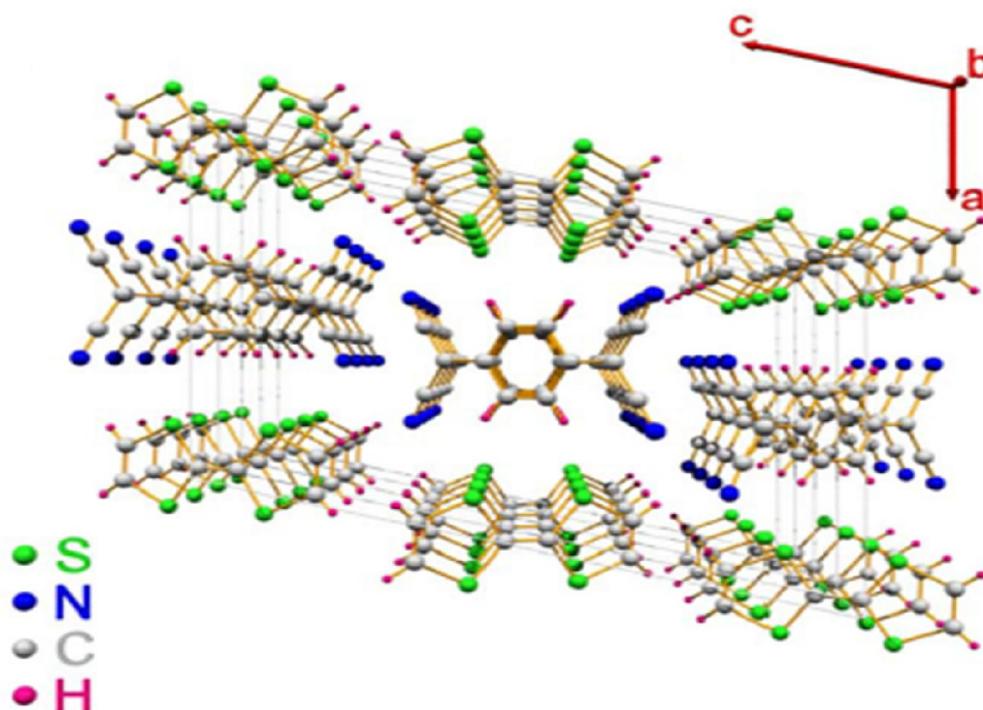


Figure I.16: Empilement des unités TTF et TCNQ au sein du complexe de transfert de charge [61].

I.4.3.2- Les sels d'ions radicaux (SIR)

Les sels d'ions radicaux (SIR) sont des systèmes stables, résultant de l'association d'une entité organique et d'un contre-ion inorganique, qui assure la neutralité du sel obtenu.

Il existe deux types des sels d'ions radicaux: les sels d'anions radicaux et les sels de cations radicaux :

a- Les sels d'anions radicaux

L'entité organique dans ces sels est un accepteur d'électron, tel que le TCNQ, par exemple LiTCNQ [4].

b- Les sels de cations radicaux

L'entité organique dans ces sels est un donneur d'électrons- π oxydé, tel que le cation radical d'un TTF.

Les sels de cations radicaux sont obtenus soit par voie chimique par action d'un oxydant (Cl_2 , Br_2 ,etc.), soit par la méthode d'électrocrystallisation, cette dernière est la plus utilisée [62], car elle permet l'obtention directe de sels sous forme de cristaux de qualité suffisante pour différentes mesures physique et physico-chimique (structure cristalline, conductivité.....)

L'exemple sur ce type est les sels de Fabre $(TMTTF)_2 X$ [63] "TMTTF" (Fig. I.17) est l'abréviation de la molécule $(CH_3)_4C_6S_4$, avec $X = Br^-$, ClO_4^- , PF_6^- , NO_3^- , SCN^- , BF_4^- .

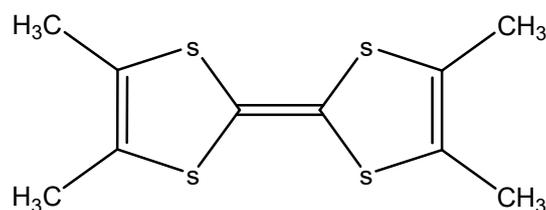


Figure I.17: Structure de TMTTF.

I.5- La conductivité et structure des bandes

Dans le modèle classique un corps est isolant s'il ne contient pas d'électrons mobiles. Dans un conducteur, des électrons sont peu liés aux noyaux et peuvent se déplacer dans le réseau cristallin.

La densité de courant électrique J de ce système, en fonction de champ électrique E , est donnée par la relation suivante :

$$J = \sigma E$$

Où le coefficient de proportionnalité étant la conductivité électrique σ des matériaux (souvent exprimée en $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), cette conductivité est donnée par le produit de densité de la charge et la mobilité :

$$\sigma = (n e) \mu$$

Où :

e : La charge électrique

n : La densité de porteur de charge

μ : La mobilité de porteur de charge.

Au niveau des particules, on remplace le modèle classique par le modèle quantique (structure des bandes d'énergie). Dans l'atome isolé les électrons occupent des niveaux d'énergie bien définis auxquels on peut associer des fonctions d'onde bien définies. Il en est de même dans un solide cristallin où les atomes sont arrangés selon un réseau triplement périodique. Les électrons occupent alors des niveaux d'énergie bien définis correspondant à des modes de propagation également bien définis. Ces niveaux sont extrêmement proches les uns des autres et sont regroupés en bandes appelées bandes d'énergie permise. Les niveaux d'énergie supérieurs forment la bande de conduction, tandis que les niveaux d'énergie inférieurs forment la bande de valence, les deux bandes séparées par des bandes interdites (ou gap d'énergie E_g). Le dernier état occupé correspond au niveau de Fermi E_F . La taille de la bande interdite régit la capacité conductrice dans les matériaux cristallins.

Si la hauteur de la bande interdite est grande (entre une bande de valence remplie et une bande de conduction vide), le matériau est considéré comme un isolant. Si la hauteur de la bande interdite est étroite, le matériau est un semi-conducteur. S'il existe un recouvrement entre les bandes (comme dans un métal) le matériau est un conducteur. Parallèlement à ces considérations d'énergie, il est nécessaire que le matériau doit posséder des bandes partiellement remplies pour permettre aux électrons de se déplacer (Fig. I.18).

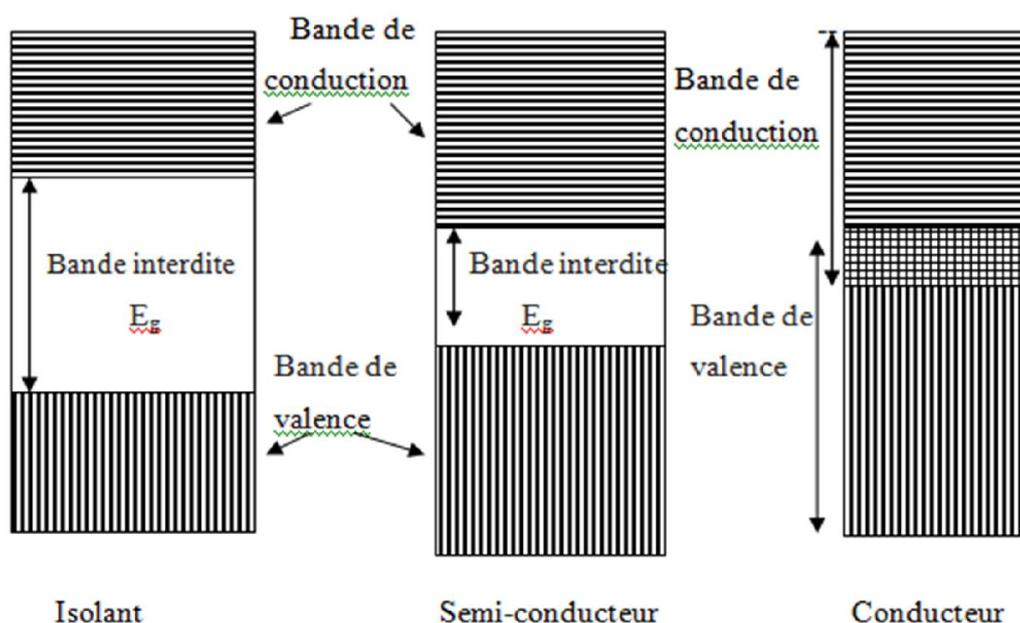


Figure I.18: Structure de bande des différents types des matériaux.

I.6- Les facteurs responsables de la conductivité des matériaux organiques

Plusieurs études théoriques et expérimentales ont permis de mettre en évidence que la conductivité de tels systèmes était essentiellement due à deux facteurs fondamentaux, l'un d'ordre structural et l'autre d'ordre électronique

I.6.1 - Facteur structural

I.6.1.1- Le mode d'empilement

a-Dans un complexe de transfert de charge(CTC)

L'étude structurale des complexes de transfert de charge (CTC) par diffraction des rayons X a montré qu'il peut exister deux sortes d'empilements des molécules pour les matériaux de type TTF-TCNQ [64].

Le premier est un empilement colonnaire alterné entre le donneur D et l'accepteur A (Fig.1.19). Ce type d'arrangement défavorise la délocalisation des électrons libres ; ce qui conduit à des composés isolants [64].

D A D A D A
A D A D A D
D A D A D A
A D A D A D
D A D A D A

Figure I.19 : Le mode d'empilement colonnaire alterné

Un exemple (Fig. I.20 et I.21) typique est celui de BTDMTTF-TCNQ [65] (BTDMTTF= bis (thiodiméthylène) tétrathiafulvalène).

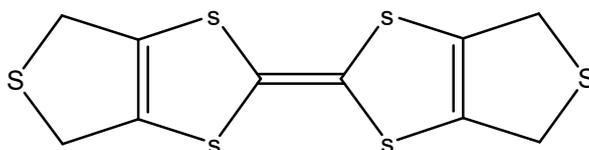


Figure I.20 : Structure moléculaire du BTDMTTF.

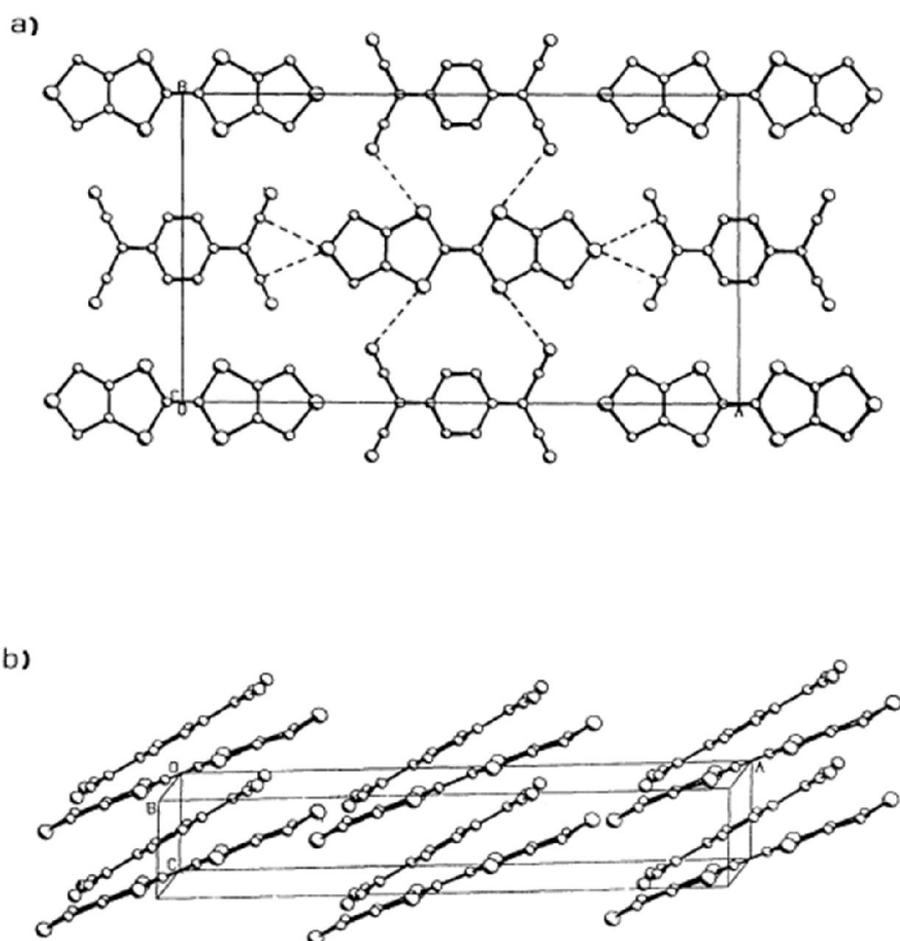


Figure I.21: Structure cristalline du BTDMTTF-TCNQ a) projection selon l'axe *c*, b) projection selon l'axe *b*.

Le second est un empilement colonnaire séparé formé de colonnes juxtaposées de donneurs et d'accepteurs (Fig. I.22). Les molécules de donneurs et d'accepteurs doivent donc être plutôt planes avec un faible encombrement stérique pour favoriser un empilement régulier de type séparé [64]. Cette caractéristique semble être essentielle à la conductivité de ces systèmes.

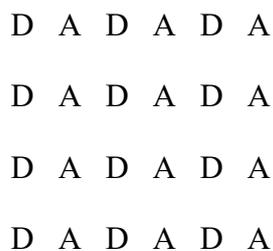
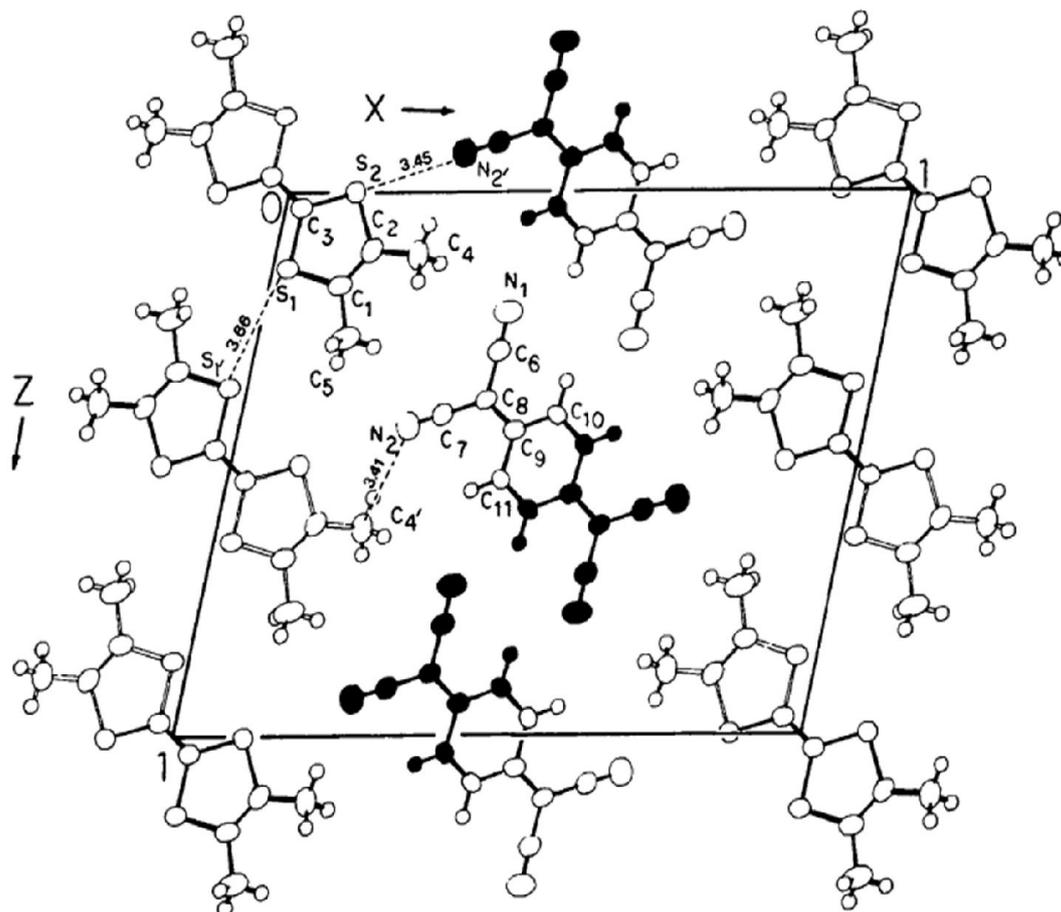


Figure I.22 : Le mode d'empilement colonnaire séparé

Ce type de structure rencontré par exemple (Fig. I.23) pour le complexe tétraméthyltétrathiafulvalène- tétracyanoquinodiméthane (TMTTF-TCNQ [66]).

a)



b)

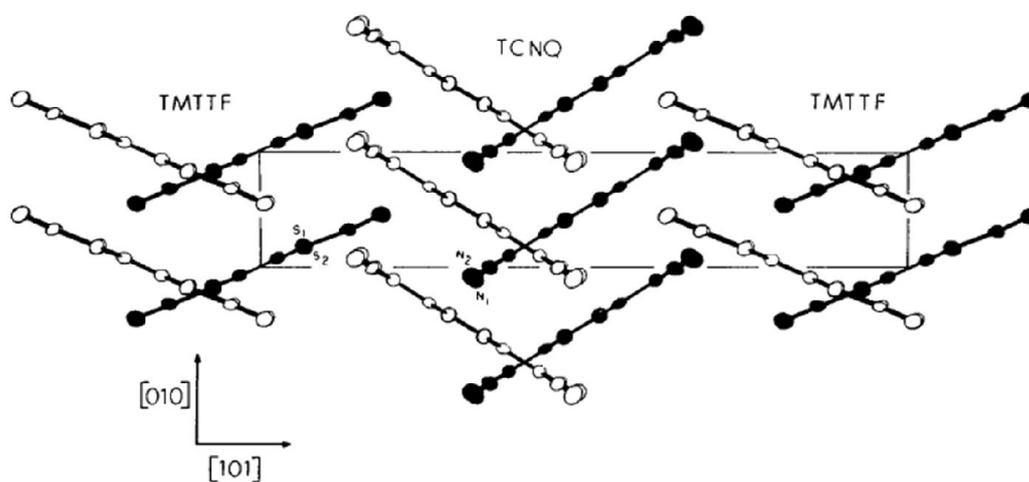


Figure I.23 : Structure cristalline du TMTTF - TCNQ a) projection selon l'axe b ,
b) projection selon le plan $(10\bar{1})$.

b- Dans des sels d'ion radicaux(SIR)

Les études structurales des sels d'ion radicaux SIR (Fig. I.24) ont aussi montré que les matériaux conducteurs présentaient le plus souvent des structures homogènes de donneurs.

Les anions (X), qui assurent uniquement la neutralité électrique du système, se placent entre les colonnes de donneurs. En fonction de son volume et de sa géométrie, le contre ion peut cependant influencer la régularité et même le type d'empilement des donneurs et de ce fait il peut modifier les propriétés de conduction.

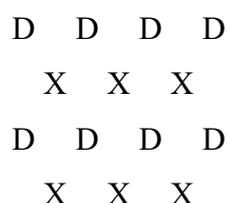


Figure I.24 : Le mode d'empilement des SIR.

Un exemple (Fig. I.25) typique est celui de sel de Bechgaard (di-tétraméthyl-tétrasefénafulvalène-héxafluorophosphate) $(TMTSF)_2PF_6$ [67].

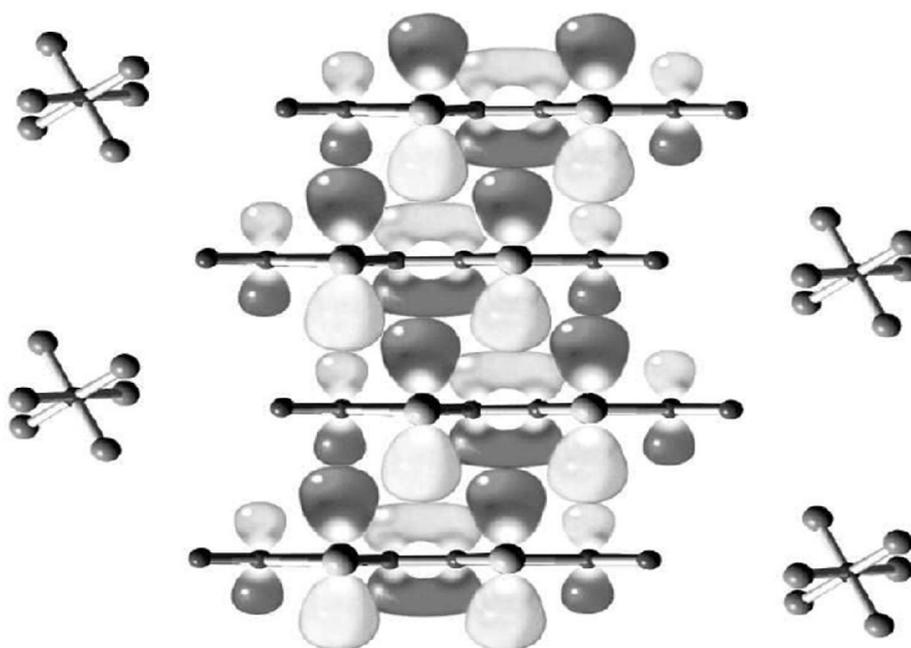


Figure I.25 : Arrangement des molécules $(TMTSF)_2PF_6$ [68].

I.6.1.2- La nature chimique des composants

a- L'accepteur A

L'affinité électronique de TCNQF₄ (TCNQF₄= tétrafluorotétracyano- p-quinodiméthane, voir fig I.26) est supérieure à celle de TCNQ, c'est à dire, 3.15 et 2,83 eV respectivement [68]. L'affinité électronique plus élevée provoque, en général, un transfert de charge complet dans les complexes TCNQF₄ et les complexes avec le transfert de charge complet sont des isolants [69]. La conductivité électrique de HMTTF-TCNQF₄, environ à 10⁻⁴ S.cm⁻¹, est inférieure à celle de complexe de TCNQ avec le même donneur d'électrons [70]. D'autres complexes du TCNQF₄, tels que TTF, HMTSF (voir figure I.4) et DBTTF-TCNQF₄ (DBTTF= dibenzyltétrathiafulvalène, voir fig. I.26) sont des isolants [71] et leur transfert de charge complet a été confirmé par la spectroscopie d'absorption infrarouge(IR) [72].

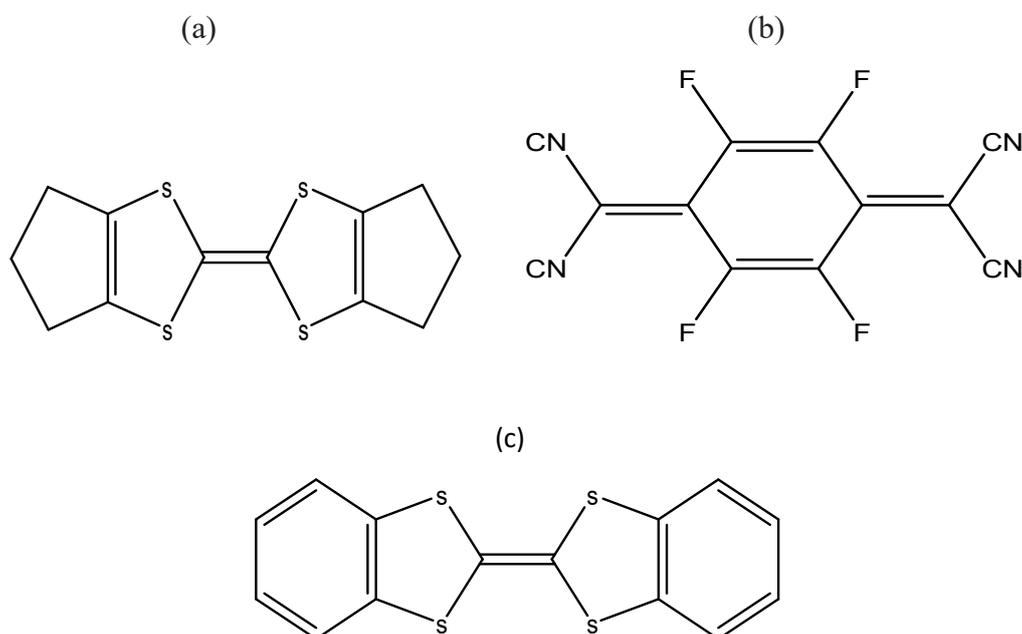


Figure I.26: Structures de a) HMTTF, b) TCNQF₄,c) BDTTF.

b- L'anion X

Les travaux réalisés par G. Brun et collaborateur [63] ont mis en évidence l'existence d'une relation entre la nature du contre ion, la structure cristallographique et la conductivité des matériaux.

Ces travaux ont été effectués sur une série de composés de formule $:(TMTTF)_2X$ avec $X=Br^-$, ClO_4^- , PF_6^- , NO_3^- , SCN^- , BF_4^- . Les résultats obtenus illustrée dans le tableau I.5.

Tableau I.5 : Les résultats des travaux du G. Brun et coll.

		Br^-	BF_4^-	ClO_4^-	PF_6^-
Paramètres de maille	a	7.36	7.48	7.54	7.65
	b	12.62	12.99	13.04	13.23
	c	7.03	7.09	7.13	7.14
	α	93.12	94.04	94.40	94.30
	β	109.07	108.80	108.70	108.75
	γ	90.09	85.56	84.65	83.15
Volume de maille	V	616.43	648.57	660.96	665.85
Système cristallin	Triclinique				
Conductivité en $:\omega^{-1}cm^{-1}$	σ_{293}	380	125	80	60

Ces résultats montrent que plus l'anion est volumineux, plus la maille est déformée et moins bonnes sont les caractéristiques électriques.

I.6.2 - Facteur électronique

I.6.2.1-Pour les complexes de transfert de charge (CTC)

La conductivité électrique de toute substance est due à des mouvements plus ou moins ordonnés des électrons libres. Pour les matériaux conducteurs, ces mouvements sont liés au taux de transfert de charge (transfert d'électrons) entre le donneur et l'accepteur. Ce taux de transfert de charge (ρ) peut être plus ou moins important, on distingue trois cas :

- $\rho = 0$ (ρ nulle) : Complexe moléculaire conduit à des matériaux isolant [73,74].
- $\rho = 1$ (complète) : Complexe ionique conduit à des matériaux isolant [73,74].
- $0 < \rho < 1$ (ρ partiel) : Complexe conducteur ou semi-conducteur [75].

I.6.2.2- Pour les sels d'ions radicaux (SIR)

On retrouve dans la plupart des cas l'état de valence mixte des systèmes conducteurs. Ainsi pour les sels d'ions radicaux de la famille des tétrathiafulvalène (TTF) représentés par la formule D_nX_m et ayant une structure favorable, si la stœchiométrie est telle que $n > m$ le matériau est conducteur. C'est le cas du sel à valence mixte $(TTF)Cl_{0.68}$ et de bien d'autres sels qui possèdent la stœchiométrie $(TTF)_2X$, comme le $(TMTTF)_2Br$.

Par contre en absence de valence mixte les sels de type 1 $(TTF)_1Cl_1$, assimilables à un complexe de transfert de charge (CTC) ionique et dont le donneur est totalement oxydé, sont des matériaux isolants [76].

I.6.3- Choix du système donneur –accepteur [77] :

Pour éviter l'oxydation totale ou nulle du donneur d'un CTC et favoriser un transfert de charge partiel, le groupe de Wheland a proposé qu'il faudrait que les deux molécules (D et A) formant le matériau aient des pouvoirs donneurs et accepteur modérés [78].

$$E_{1/2}^1(A) - E_{1/2}^1(D) < 0.25V$$

Avec :

$$0.1\text{V} < E_{1/2}^1(\text{D}) < 0.4\text{ V}$$

$$-0.02 < E_{1/2}^1(\text{A}) < 0.35\text{ V}.$$

I.6.4- Dimensionnalité

Le tétrathiafulvalène- tétracyanoquinodiméthane (TTF - TCNQ) et tétrasélénafulvalène - tétracyanoquinodiméthane (TSF - TCNQ) présentent une conductivité élevée à température ambiante ($\sigma = 500\text{ S. cm}^{-1}$ [7] pour le premier et 800 S. cm^{-1} [9] pour le deuxième) puis subissent à basse température une transition métal-isolant. Celle-ci est liée à une distorsion structurale connue sous le nom de distorsion de Peierls [79]. Ces distorsions se produisent lorsque la conduction transverse est diffuse et le système dans un régime monodimensionnel (1D) [80,80]. Par contre, ces distorsions pour HMTTF – TCNQ ($\sigma = 500\omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ [63]) et HMTSF – TCNQ ($\sigma = 1800\text{cm}^{-1}$ [82] ont lieu lorsque le mouvement transversal est cohérent et qu'une représentation tridimensionnelle (3D) anisotrope de la structure de bande est réalisée [80,83].

Références bibliographiques

- [1] H. Akamatu, H. Inokuchi et Y. Matsunaga, *Nature*, **1954**, 173 168,169.
- [2] L.R. Melby, R.J. Harder, W.R. Hertler, W. Mahler, R.E. Benson et W.E. Mochel, *J. Am. Chern. Soc.*, **1962**, 84, 3374, 3387.
- [3] M.P. Le Paillard, A.Robert, G. Garrigou-Lagrange, P.Delhaes, p.Le Maguerés, L. Ouahab et L. Toupet, *Synthetic Metals*, **1993**, 58, 223,232.
- [4] I.Shirovani,T.Kajiwara, H.Inokuchi et S.Akimoto, *Bull. Chem.*,**1969** ,42,366,369.
- [5] F. Wudl, G.M. Smith et E.J. Hufnagel, *J. Chern. Soc, Chern. Commun.*, **1970**, 1453,1454.
- [6] F. Wudl, G.M. Smith et E.J. Hufnagel, *J. Am. Chern. Soc.*, **1972**, 94 670, 672.
- [7] J.Ferraris, D.O.Cowan, V.Walatka, J.H. Perstein, *J.Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 948.
- [8] L.B.Coleman, M.J.Cohen, D.J.Sandman, F.G.Yamagishi, A.F.Garito, A.J.Heeger, *Solide State commun .*, **1973**,12,1125.
- [9] E.M. Engler et V.V. Patel, *J. Am. Chern. Soc.*, **1974**, 96, 7376,7378.
- [10] A.N. Bloch, D.O. Cowan, K. Bechgaard, R.E. Pyle, R.H. Banks and T.O. Poehler., *Phys. Rev. Lett.*, **1975**, 34, 1561,1564.
- [11] A. Andrieux, C. Duroure, D. Jerome et K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.*, **1979**, 40 L381, L383.
- [12] D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribault and K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.*, **1980**, 41, L95, L98.
- [13] M.R.Brice, *Chern. Soc. Rev.*, **1991**, 20,355.
- [14]H.K. Onnes, *Proc. Akad. Wetenshaffen.*, **1911**, 11, 113.
- [15] W.A. Little, *Phys. Rev. A* **1964**, 134, 1416
- [16] W.A. Little, *Sci. Am.* **1965**, 212, 21
- [17] M.R. Bryce, *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 11.
- [18] A. Mas, J.M. Fabre, E. Torreilles, L. Giral et G. Brun, *Tetrahedron Lett.*, **1977**,30, 2579 ,2582.
- [19] F.Riobe, *thèse de doctorat, Tétrathiafulvalènes : Ligands Multifonctionnels et Nouveaux Systèmes Donneur-Accepteur, Université d'Angers.*, **2009** ,2.
- [20] B.T.Zhaoa, J.Q. Chenb, G. R. Qub, *Synthetic Metals.*, **2007**, 157, 517, 522.
- [21] C.Jia, D. Zhang, Y.Xu, W.Xu, H.Hu, D.Zhu, *Synthetic Metals.*, **2003**, 132, 249, 255.

- [22] R.D.Mc.Cullough, G.B.Kok, K.A.Lerstrup et D.O.Cowan, *J.Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109,4115.
- [23] P. Rani, R.A. Yadav, *Spectrochimica A.*, **2012**, 99 303,315.
- [24] T. Mori et H. Inokuchi, *J. Solide State commun .*, **1986**, 59,6,355,359.
- [25] H.M.Yamamoto, M. Hagiwara, R. Kato, *Synthetic Metals.*, **2003**,133, 134, 449,451.
- [26] A. K. Gouasmia, J. M .Fabre, L. Boudiba, L. Kaboub, C. Carcel, *Synthetic Metals*, **2001**, 809,810.
- [27] I. Boudiba, A.K. Gouasmia, J.P. Legros, j. Jaud, J.M. Fabre, *J. Soc. Alger .Chim.*, **2010**, 20, 17,25,
- [28] T. Abbaz, A. Bendjeddou , A.k. Gouasmia, Zine Regainia et D. Villemin, *Int. J. Mol. Sci.* **2012**, 13, 7872,7885.
- [29] J. M. Fabre, *J. Solid State Chem.*, **2002**, 168, 367,383 .
- [30] L.V. Zorina , S.S. Khasanov , S.V. Simonov , R.P. Shibaeva , L.A. Kushch , L.I. Buravov ,E.B. Yagubskii , S. Baudron , C. Mézière , P. Batail , E. Canadell , P. Auban-Senzier, *Synthetic Metals .*,**2005**,155, 527,538.
- [31] W. Honga, W. Xub, Q.Wanga, D. Zhub, *Synthetic Metals.*, **2009**, 159 ,735,740.
- [32] M.R .Bryce, *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 589, 598.
- [33] E .Laukhina, J .Vidal-Gancedo, V. Laukhin,J. Veciana, I. Chuev, V. Tkacheva, K.Wurst, C. Rovira, *J. Am. Chem. , Soc.* **2003**, 125, 3948,3953.
- [34] H. Nishikawa, A. Machida, T.Morimoto, K. Kikuchi, T. Kodama, I. Ikemoto, J.I. Yamada, H. Yoshino, K. Murata, *Chem. Commun. .*,**2003**.494, 495.
- [35] N. Martin,L. Sanchez, D.M. Guldi, , *Chem. Commun. .* **2000**, 113,114.
- [36] J. Roncali, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 2307, 2321.
- [37] C. Farren, C.A.Christensen, S.Fitzgerald, M.R. Bryce, A. Beeby, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 9130, 9139.
- [38] T.K. Hansen, T. Jorgensen, P.C. Stein, J. Becher, *J. Org. Chem. .* **1992**, 57, 6403,6409.
- [39] E. Coronado, J.R. Galan-Mascaros, C. Gimenez-Saiz, C.J. Gomez-Garcia, C. Ruis-Perez, *J. Inorg. Chem.* **2003**, 2290, 2298.
- [40] H. Bengs, M. Ebert, O. Karthaus, B. Kohne, K. Praefcke, H. Ringsdorf, J.H Wendorff, R. Wustefeld, *Adv. Mater.*, **1990**, 2, 141,144.
- [41] M.R. Bryce, W. Devonport, L.M. Goldenberg, C. Wang, *Chem. Commun. .* **1998**, 9, 945, 952.

- [42] M. Asakawa, P.R. Ashton, V. Balzani, A. Credi, C. Hamers, G. Mattersteig, M. Montalti, A.N. Shipway, N. Spencer, J.F. Stoddart, *A chemically and electrochemically switchable [2] catenane incorporating a tetrathiafulvalene unit*. *Angew. Chem. Int. Engl.* **1998**, *37*, 333,337.
- [43] K.EL. Kacemi et M. Lamache, *Electrochimica acta* ., **1986**, *31*,7,845,849.
- [44] S.Yamaguchi , T. Hanafusa, T.Tanaka, M. Sawada, K. Kondo, M. Irie, H.Tatemitsu, Y.Sakata et S. Misumi, *Tetrahedron Lett.*, **1986**,*27*, 21, 2411,2414.
- [45] M.Fujil, Y.Aso, T.Otsubo et F.Ogura, *Synthetic Metals* ., **1993**,*55*,57,1910,1913.
- [46] N. Ara et A.Kawazu , H.Shigekawa , K.Yase , M. Yoshimura , *Appl. Phys. Lett.*, **1995** ,*66*.24, 3278, 3280.
- [47] T. J. Kirstenmacher, T. E. Phillips et D. O. Cowan, *Acta Crystallogr.*, **1974**, *30*, 763.
- [48] A.M.Echevarren, J.K. Stille, *J. Am. Chern. Soc.*, **1987**, *109*, 18, 5478,5486.
- [49] V.V. Walatka, M.M. Labes, *Phys. Rev. Lett.*, **1973**, *31*, 1139.
- [50] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1977**, *16*, 578.
- [51] C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W.Jr, Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*,17, 1098.
- [52] M.R. Andersson, D. Selse, M. Berggren, H. Jaervinen, T. Hjertberg, O. Inganaes, O. Wennerstron, J.E. Oesterholm, *macromolecules.*, **1994**, *27*, 22, 6503, 6506.
- [53] H.W.Kroto, J.R.Heath, S.C.O'Brien, R.F.Curl et E.Smally, *nature* ., **1985**, *318*, 162,163.
- [54] P.Byszewski et Z.klusek, *Opto. electron. Rev.*, **2001**, *9*, 2, 203,210.
- [55] P.Holisten, C.Roman, T.Harper, *Cientfica.*, **2003**, *6*, 12.
- [56] P.W. Stephens, L. Mihaly P.L. Lee, R.L. Whetten, S-M. Huang, R. Kaner, F. Deiderich and K. Holczer, *Nature.*, **1991**, *351*, 632,634.
- [57] R.S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* , **1950**, *72* ,4493.
- [58] R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, *74*, 811..
- [59] N.Guihery, G. Durand, M.B.Lepetit, J.P.Malrieu. *Chem. Phys.*, **1994**,*183*, 61,72.
- [60] D. K. Roy, A. Saha et A. K. Mukherjee, *Spectrochim. Acta A*, **2005**, *61*, 2017.
- [61] M. Sing, J. Meyer, M. Hoinkis, S. Glawion, P. Blaha , G. Gavrila, C. S. Jacobsen, and R. Claessen , *Phys . Rev .* , **2007** , *B76* , 245119.
- [62] P. Batail, K. Boubekeur, M. Fourmigué, J.C. Gabriel, *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 3005.

- [63] G. Brun, B. Liautard, S.Peytavin, M.Maurin, E.Toreilles, J.M.Fabre, L.Giral, J.L.Galigné, *Phys. Lett.*, **1977**, C7, 266.
- [64] J.P.Pouget, *Semiconductors and semimetals.*, **1988**,27,87,214.
- [65] Rovira, J.Tarrés, J.Liorca, E.Molins et J.Veciana, S.Yang et D.O.Cowan, C.Garrigou-Lagrange, J.Amiell et D. Delhaes, E.Canadell, J.P.Pouget, *Phys. Rev.*, **1995**,52, 12, 8749.
- [66] T.E.Phillips, T.J.Kistenmacher, A.N.Bloch, J.P.Ferraris et D.O.Cowan, *Acta cryst. B.*, **1977**,33, 422, 428.
- [67] K. Bechgaard, C.S. Jacobsen, K. Mortensen, J.H. Pederson et N. Thorup. *Solid State Comm.*, **1980**, 33, 1119.
- [68] Z. Shili, S. Matsuzaki, M. Onomichi et M. Sano Z, G.Saito , *Synthetic Metals.*, **1986** ,16 ,71 , 76 .
- [69] J. B. Torrance, in J. S. Miller and A. J. Epstein, *Synthesis and properties of lowdimensional materials.*, **1978**,313 ,210.
- [70] J. B. Torrance, J. J. Mayerle, K. Bechgaaxd, B. D. Silverman and Y. Tomkiewicz, *Phys. Rev. B*, **1980**,22 ,4960.
- [71] A. N. Bloch, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **1980**,25 ,255.
- [72] J. S. Chappell, A. N. Bloch, W. A. Bryden, M. Maxfield, T. O. Poehler and D. O. Cowan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103 ,2442.
- [73]K. Bechgaard, J.R.Andersen, *Physics and chemistry of low dimensional solids.*, **1980** , 247,267.
- [74] J.M. Fabre, E. Torreilles, M. Vigroux, L. Giral, *J. Chem. Res.* **1980**, 4564.
- [75] L. Kaboub, S. Fradj et A.K. Gouasmia , *Molecules* **2006**, 11, 776 ,785.
- [76] B. A. Scott, S. J. Laplaca, J. H Torrance, B. D. Silverman, B. Wolber, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 6631.
- [77] B. Noura, Thèse de doctorat, Nouveaux ligands pyridines dérivés de tétrathiafulvalène: Synthèse, étude électrochimique et élaboration de matériaux hybrides, Université de mentouri-constantine ., **2008**,36.
- [78] R.C. Wheland, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1976**, 39, 26.
- [79] R. E. Peierls, "*Quantum Theory of Solid*" Oxford University Press, London, **1955**, 108.
- [80] J.M. Fabre, E.Torreilles, J.P.Gibert, M. Chanaa et L. Giral ,*Tetrahedron Lett.*, **1977**. 4033, 4036.

[81] J.R. Cooper, D. Jerome, S. Etemad et E.M. Engler , *Solid State Cormmun.*, **1977**, 22, 257.

[82] J.R. Cooper, M. Weger, D. Jérôme et D. Lefur, K. Bechgaard, A.N. Bloch et D.O. Cowan, *Solid State Commun.*, **1976**, 19, 749,754.

[83] R.H.Friend, D.Jerome, J.M.Fabre, L.Giral et K. Bechgaard, *Solid State Commun.*, **1977**.

Chapitre I

Méthodes et logiciels utilisés pour les calculs

Chapitre II

Méthodes et logiciels utilisés pour les calculs

II.1- Introduction

La modélisation moléculaire est définie comme étant une application des méthodes théoriques et des méthodes de calculs pour résoudre des problèmes impliquant la structure moléculaire et la réactivité chimique [1]. Ces méthodes peuvent être relativement simples et utilisables rapidement, ou au contraire elles peuvent être extrêmement complexes et demander certaines heures de temps d'ordinateur, même sur un superordinateur. En plus, ces méthodes utilisent souvent des moyens infographiques très sophistiqués qui facilitent grandement la transformation de quantités impressionnantes de nombres en quelques représentations graphiques facilement interprétables [2].

Les méthodes de la modélisation moléculaire peuvent être réparties en trois catégories [3]:

- ❖ Les méthodes quantiques.
- ❖ La mécanique moléculaire.
- ❖ La dynamique moléculaire.

Au cours de ce chapitre, nous présenterons une révision des méthodes qui ont été utilisées pendant cette thèse.

II.2- Méthodes quantiques

Les méthodes de chimie quantique permettent le calcul de la structure électronique de systèmes tels que les atomes, les molécules neutres, les espèces radicalaires, les ions, les surfaces de solides... etc. En utilisant comme base les principes de la mécanique quantique.

II.2.1- Développement de la mécanique quantique

Au début, la mécanique classique s'est révélée inapplicable aux particules à l'échelle de l'atome. Aussi a-t-on été amené à introduire une nouvelle mécanique : la mécanique quantique ou ondulatoire qui se base sur des principes en accord avec les observations expérimentales [4].

Le développement de la mécanique quantique a commencé au début du vingtième siècle avec la découverte de la quantification du rayonnement du corps noir par le physicien Max Planck, ensuite Albert Einstein en 1905 démontra l'effet photoélectrique, puis Louis de Broglie propose le caractère ondulatoire des particules. De cette dernière Werner Heisenberg montra ce qu'on appelle : le principe d'incertitude [5].

Dans les années vingt, est apparue la formalisation mathématique par Erwin Schrödinger [6] du mouvement d'un ensemble d'électrons et d'atomes sous la forme d'une équation d'onde. Cette équation est considérée comme la clef de la chimie quantique.

II.2.2- L'équation de Schrödinger

La chimie quantique consiste à l'utilisation des méthodes basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger [6] afin de déterminer l'énergie et la fonction d'onde d'une molécule. La formule générale de cette équation d'un système composé de N noyaux et n électrons à l'état stationnaire (indépendante du temps) est décrite par la relation suivante:

$$\hat{H} \Psi(r, R) = E \Psi(r, R) \quad (1)$$

où :

E est l'énergie du système.

Ψ est la fonction d'onde du système.

r et R sont les positions des électrons et des noyaux respectivement.

\hat{H} est l'opérateur hamiltonien non relativiste du système, qui réunit toutes les contributions énergétiques du système : l'énergie cinétique des électrons \hat{T}_e , l'énergie

cinétique des noyaux \hat{T}_N , l'énergie potentielle de répulsion électron-électron \hat{V}_{ee} , l'énergie potentielle de répulsion noyau – noyau \hat{V}_{NN} et l'énergie potentielle d'attraction électron-noyau \hat{V}_{eN} :

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{eN} \quad (2) \\ &= - \underbrace{\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2}_{\hat{T}_e} - \underbrace{\sum_{K=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_K} \nabla_K^2}_{\hat{T}_N} + \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}}_{\hat{V}_{ee}} + \underbrace{\sum_{K=1}^N \sum_{K>L}^N \frac{e^2 Z_K Z_L}{4\pi\epsilon_0 R_{KL}}}_{\hat{V}_{NN}} - \underbrace{\sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{e^2 Z_K}{4\pi\epsilon_0 r_{ki}}}_{\hat{V}_{eN}} \end{aligned} \quad (3)$$

où :

\hbar est la constante de Planck h divisée par 2π .

m_e est la masse d'électron.

∇_i est l'opérateur d'énergie cinétique correspondant à l'électron i .

∇_K est l'opérateur d'énergie cinétique correspondant du noyau K .

Z_K et M_K sont numéro atomique et la masse du noyau K .

r_{ij} , r_{ki} et R_{KL} sont les distances entre électrons i et j , entre électron i et noyau K et entre noyaux K et L respectivement.

En unités atomiques ($\hbar = m_e = e = 1$, et aussi $4\pi\epsilon_0 = 1$), l'Hamiltonien \hat{H} réduite :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{K=1}^N \frac{1}{M_K} \nabla_K^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{K=1}^N \sum_{K>L}^N \frac{Z_K Z_L}{R_{KL}} - \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_K}{r_{ki}} \quad (4)$$

Dans le cas général d'un ensemble poly-atomiques et multiélectroniques, l'équation de Schrödinger (Eq.1) n'admet pas de solution analytique exacte. Cependant, grâce à diverses approximations successives, il est possible d'obtenir des résolutions approchées [7].

II.2.3-Solutions approximatives de l'équation de Schrödinger

La première approximation est l'approximation de Born-Oppenheimer, proposé en 1927 [8] pour simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger (Eq.1), en séparant le mouvement des noyaux de celui des électrons. Cette approximation est basée sur le fait que la masse des noyaux est beaucoup plus importante que celle des électrons (ils sont au moins 1836 fois plus lourds que les électrons), ils se déplacent plus

lentement. Par conséquent, les électrons réagissent instantanément à toute modification de la position des noyaux. Ainsi, la distribution électronique au sein d'une molécule dépend surtout de la position des noyaux fixes ; l'énergie cinétique T_N est alors négligée et les distances internucléaires sont alors des constants [9].

L'approximation de Born- Oppenheimer permet de résoudre les problèmes nucléaires et électroniques de façon indépendante. On écrit la fonction d'onde approchée du système sous la forme d'un produit de deux fonctions (Eq.5) :

$$\Psi = \Psi_{el}(r, R) \cdot \Psi_N(R) \quad (5)$$

où :

$\Psi_N(R)$ est la fonction d'onde nucléaire.

$\Psi_{el}(r,R)$ est la fonction d'onde électronique, qui vérifie l'équation de Schrödinger électronique suivante:

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el} \quad (6)$$

avec :

\hat{H}_{el} est l'hamiltonien électronique, qui définit par la relation:

$$\hat{H}_{el} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_K}{r_{ki}}}_{\text{Terme mono-électronique}} + \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}}}_{\text{Terme bi-électronique}} \quad (7)$$

On peut exprimer ce hamiltonien sous la forme de deux contributions: Hamiltonien de cœur h_i^c et le terme de répulsion noyau – noyau :

$$\hat{H}_{el} = \sum_i^n h_i^c + \sum_{i=1}^n \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (8)$$

L'hamiltonien du système, est défini par :

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{V}_{NN} \quad (9)$$

L'énergie de Born-Oppenheimer du système en fonction des positions R des noyaux figés s'écrit:

$$E(R) = E_{el}(R) + \hat{V}_{NN} \quad (10)$$

Cette énergie permet de définir la surface d'énergie potentielle dite de Born-Oppenheimer dont le minimum de plus basse énergie correspond à la géométrie d'équilibre du système. Connaissant cette énergie, on peut résoudre l'équation nucléaire suivante :

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{K=1}^N \frac{1}{M_K} \nabla_K^2 + E(R) \right] \Psi_N(R) = E_N \Psi_N(R) \quad (11)$$

Les solutions de l'équation de Schrödinger nucléaire (Eq.11) décrivent la vibration, la rotation et la translation d'une molécule.

Cependant, on remarque que le terme bi-électronique (Eq.7) qui pose une difficulté ultérieure pour le traitement de la fonction d'onde électronique Ψ_{el} . Une solution pour résoudre ce problème est d'introduire l'approximation des orbitales moléculaires (OM), qui propose de décomposer la fonction d'onde multiélectronique Ψ_{el} en combinaisons de fonctions d'onde mono-électroniques ϕ_i qui décrivent chacune un électron. L'approximation la plus simple d'entre elles consiste à considérer que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres dans son orbitale, et voit seulement la moyenne du champ généré par l'ensemble des autres électrons ; ce qui permet de remplacer le potentiel bi-électronique par un potentiel mono-électronique moyen. Cette approximation est appelée approximation de particules-indépendantes, ou approximation de Hartree [10-12]. Par conséquent, nous pouvons écrire la fonction d'onde totale comme le produit de fonctions d'onde de spin-orbitales mono-électroniques ϕ_i :

$$\psi_{HP}(1, 2, 3, \dots, n) = \phi_1(1) \cdot \phi_2(2) \cdot \dots \cdot \phi_n(n) \quad (12)$$

où :

HP= Hartree product en Anglais.

$\phi_i(i)$ représente le spin-orbital de l'électron i.

avec :

$$\phi_i(i) = \phi_i(x_i, y_i, z_i, \sigma) = \varphi_i(x_i, y_i, z_i) \sigma \quad (13)$$

φ est une orbitale moléculaire mono-électronique.

σ est le fonction de spin.

La fonction de type produit de Hartree [10-12] n'est pas encore solution de l'équation de Schrödinger. Pour ce la, cette fonction a été corrigée par Fock [13], qui a expliqué que la fonction d'onde de Hartree ne satisfait pas le principe d'exclusion de Pauli [14], selon lequel cette fonction doit être antisymétrique par permutation des électrons.

$$\psi(x_1, x_2) = -\psi(x_2, x_1) \quad (14)$$

Il a aussi montré que par des additions et soustractions appropriées des toutes les permutations des produits de type Hartree, on peut construire une fonction qui ait la propriété exigée par le principe d'exclusion le type de fonction proposé est connu aujourd'hui sous le nom de fonction de Hartree-Fock. Ensuite, Slater a remarqué que la fonction résultante est un simple déterminant d'une matrice, nommée depuis le déterminant de Slater [15].

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \bar{\phi}_1(1) & \cdots & \bar{\phi}_n(1) \\ \phi_1(2) & \bar{\phi}_1(2) & \cdots & \bar{\phi}_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(n) & \bar{\phi}_1(n) & \cdots & \bar{\phi}_n(n) \end{vmatrix} \quad (15)$$

où:

$\frac{1}{\sqrt{n!}}$ est le facteur de normalisation pour la fonction, n étant le nombre d'électrons.

avec :

$$\phi_1(1) = \varphi_1(1)\alpha(1) \quad (16)$$

$$\bar{\phi}_1(1) = \varphi_1(1)\beta(1) \quad (17)$$

φ est une orbitale moléculaire mono-électronique.

α et β sont les spins (1/2) et (-1/2) respectivement.

L'utilisation de l'expression de la fonction d'onde mono-électronique et des règles de déterminant de Slater [15] permettent d'obtenir une expression de l'énergie en fonction de la valeur des spin-orbitales :

$$E^{HF} = \sum_i^n h_i^c + \sum_{i=1}^n \sum_{i>j}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (18)$$

où :

J_{ij} est un opérateur coulombien ; il représente le potentiel de répulsion moyen exercé par un électron situé dans ϕ_i sur l'électron q :

$$J_i(q)\phi_j(q) = \left(\int \frac{\phi_i^*(p)\phi_i(p)}{r_{pq}} d\tau_p \right) \phi_j(q) \quad (19)$$

K_{ij} est un opérateur d'échange défini par :

$$K_i(q)\phi_j(q) = \left(\int \frac{\phi_i^*(p)\phi_j(p)}{r_{pq}} d\tau_p \right) \phi_i(p) \quad (20)$$

D'une manière pratique, la résolution des équations Hartree-Fock [13], se fait en réécrivant la partie spatiale des orbitales moléculaires φ (Eq.13) sous la forme d'une combinaison linéaire des orbitales atomiques (OA). Ce développement est appelé méthode de Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques LCAO (LCAO= linear combinaison of atomic orbitals en Anglais) :

$$\varphi_i = \sum_{\alpha}^{M_{base}} C_{\alpha i} \chi_{\alpha} \quad (21)$$

où :

M_{base} est le nombre d'orbitales atomiques utilisées pour représenter une orbitale moléculaire.

χ_{α} est un orbitale atomique normalisée.

$C_{\alpha i}$ est coefficient de l'orbitale moléculaire.

II.3 - Présentation des méthodes de calculs

Avant de présenter les méthodes qui ont été utilisées pendant ce travail, il faut rappelés premièrement les fonctions de base.

II.3.1- Fonctions de base

L'approximation de Hartree-Fock [13] fait appel à l'utilisation d'orbitales moléculaires (OM) développées sur une base d'orbitales atomiques OA (également

nommées fonctions de base) selon l'approximation de LCAO (voir Eq.21). Ainsi, on a besoin de définir une base d'orbitales atomiques permettant de décrire le mieux possible les orbitales moléculaires. Si cette base est complète, alors les orbitales moléculaires sont décrites exactement.

Il y a deux types de fonctions de bases qui sont utilisés aujourd'hui : Le premier type de fonctions de bases sont les orbitales de type Slater, notée par STO (STO= Slater type orbitals en Anglais) [15] :

$$\chi_{\xi,n,l,m}(r, \Theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\Theta, \varphi) r^n e^{-\xi r} \quad (22)$$

où :

N est un facteur de normalisation.

$Y_{l,m}(\Theta, \varphi)$ sont les fonctions harmoniques sphériques normalisées.

r, Θ, φ sont les coordonnées sphériques.

n, l, m sont les nombres quantiques.

ξ est appelé exposant (déterminant la taille de l'orbitale).

Le deuxième type de fonctions de bases sont les orbitales atomiques Gaussiennes, notée par GTO [16] (GTO= Gaussian type orbitals en Anglais), ont proposé comme alternative aux STO, ces fonctions s'écrivent dans le système de coordonnées cartésiennes sous la forme :

$$\chi(G) = N x^l y^m z^n e^{-\xi r^2} \quad (23)$$

où:

N est un facteur de normalisation.

x, y, z sont les coordonnées cartésiennes.

Les fonctions de types Slater (STO) présentent une forme analytique simple mais elles ne sont pas utilisées à grande échelle dans les programmes moléculaires. Cela est dû à la complexité du calcul d'intégrales moléculaires sur la base STO. 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 » :

$$\chi^{CGTO} = \sum_i^K d_i \chi_i^{PGTO} \quad (24)$$

où:

d_i est le coefficient de contraction de la Gaussienne primitive g_i .

k est le nombre d'orbitales primitives contractées.

(CGTO = contracted Gaussian type orbital en Anglais)

(PGTO = primitive Gaussian type orbitals en Anglais)

En pratique, les orbitales atomiques de type Slater (STO) sont approchées par une combinaison de plusieurs orbitales atomiques Gaussiennes (GTO). Les plus communément utilisées sont celles développées par Pople et collaborateurs [17]. Elles sont nommées STO-nG, encore appelée base minimale:

$$\varphi_{\text{STO-nG}} = \sum_i^n a_i \chi_i \quad (25)$$

où:

n représente le nombre de Gaussiennes primitives ajustées à une orbitale de type Slater (STO).

La base minimale la plus simple est la base STO-3G, Ceci signifie que les orbitales de type Slater sont représentées par trois fonctions Gaussiennes primitives.

Le niveau suivant développé par Pople comprend les bases de type valence séparée SV (SV = split-valence). La nomenclature $n-ij$ G ou $n-ijk$ G signifie : n primitives sur les couches intérieures, ij ou ijk nombre des primitives pour les contractions des couches de valence. ij est la notation pour les ensembles de bases de qualité double-zeta (DZ). 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. Les orbitales de la couche de valence sont réparties en deux groupes : les orbitales proches du noyau sont décrites par une contraction de 2 primitives, et les orbitales éloignées par une seule gaussienne primitive. La base 6-311G est une split valence-triple zeta (SV-TZ) dans laquelle les

orbitales de cœur (couches internes) sont exprimées par une contraction de 6 gaussiennes primitives. Les orbitales de la split couche de valence sont exprimées par des contractions de 3, 1 et 1 primitives respectivement.

Un autre type de fonctions est indispensable à inclure dans la base d'orbitale atomique chaque fois que le phénomène physique décrivant la propriété étudiée nécessite une bonne description de l'espace situé au-delà des orbitales de valence (espace diffus). Ce sont les fonctions diffuses, qui augmentent la taille du nuage électronique. Pour les espèces ayant des doublets libres et les espèces chargées (anions), la présence d'orbitales diffuses est indispensable. On note par le signe(+), signifiant la présence d'orbitales diffuses, celle des orbitales de polarisation est notée par étoile (*). Par exemple la base 6-31+G* (ou 6-31+G(d)) désigne une base SV-DZ 6-31G avec des orbitales diffuses, et de polarisation sur les atomes lourds (sauf hydrogène). La base 6-311++G* est une base SV-TZ 6-311G avec des orbitales diffuses sur tous les atomes, et des orbitales de polarisation uniquement sur les atomes lourds (sauf hydrogène). alors que 6-31+G** (ou (6-31+G(p,d)) désigne une base SV-DZ 6-31G avec des orbitales diffuses, et de polarisation sur les atomes.

Les bases de type valence séparée (SV) ont été améliorée par Dunning et Huzinaga[18,19], qui ont créé les bases dites corrélation consistant dont le type de nomenclature est cc-pVXZ ; elles deviennent augmentées par l'ajout de fonction diffuse à la base atomique et notées aug-cc-pVXZ. (X = double (D), triple (T), quadruple (Q), quintuple (5)...zeta).

II.3.2- Méthode de Møller -Plesset

L'approximation de Hartree-Fock (HF) [13] est le point de départ de nombreux calculs de chimie quantique.

L'utilisation de la méthode Hartree-Fock [13] avec une base de fonction suffisamment importante permet de récupérer la plupart de l'énergie. Néanmoins, les restants sont souvent cruciaux pour décrire les phénomènes chimiques, comme par exemple la formation de liaisons. La différence d'énergie entre l'énergie exacte non-relativiste et l'énergie Hartree-Fock est l'énergie de corrélation électronique [20]:

$$E^{corr} = E^{exacte} - E^{HF} \quad (26)$$

Il existe plusieurs manières pour traiter le problème de corrélation électronique, parmi elles l'utilisation de la théorie des perturbations de Møller - Plesset[21]. Cette théorie est basée sur la théorie générale des perturbations à plusieurs corps MBPT (MBPT= many-body perturbation theory en Anglais). Dans ce cas, l'hamiltonien \hat{H} est décomposé en deux parties : l'opérateur non perturbé d'ordre zéro $H^{(0)}$ (hamiltonien de Fock) et un second terme qui représente la petite perturbation V :

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{V} \quad (27)$$

où:

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_i \hat{F}(i) = \sum_i \{h^c(i) + [J_j(i) - K_j(i)]\} \quad (28)$$

$$\lambda \hat{V} = \sum_i \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i \sum_j [J_j(i) - K_j(i)] \quad (29)$$

et l'énergie corrigée à l'ordre zéro correspond à la somme des énergies orbitales:

$$E_i^{(0)} = \langle \phi_i^{(0)} | \hat{H}^{(0)} | \phi_i^{(0)} \rangle = \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} \varepsilon_i^\sigma, \quad \langle \phi_i^{(0)} | \phi_i^{(0)} \rangle = 1 \quad (30)$$

De façon similaire on obtient la correction à l'ordre 1 est obtenue :

$$E_i^{(1)} = \langle \phi_i^{(0)} | \hat{V} | \phi_i^{(0)} \rangle \quad (31)$$

L'énergie totale obtenue au premier ordre est la somme $E_i^{(0)} + E_i^{(1)}$ correspondant à l'énergie Hartree-Fock E^{HF} . La première correction apparaît donc à l'ordre 2 :

$$E_i^{(2)} = \sum_{i \neq j} \frac{|\langle \phi_i^{(0)} | \hat{V} | \phi_j^{(0)} \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad (32)$$

L'énergie totale corrigée à l'ordre 2 est donc la somme $E_i^{(2)} + E_i^{HF}$. Suivant la définition de $E_i^{(2)}$, l'énergie totale ainsi calculée sera toujours inférieure à l'énergie HF. La méthode s'arrêtant au deuxième ordre est notée MP2 [21], mais il est possible de prendre en compte des corrections perturbatives d'ordre supérieur, aboutissant au formalisme

Møller-Plesset d'ordre 3, 4, 5, ... (MP3, MP4, MP5, ...). Cependant, la plus couramment utilisée est la perturbation au deuxième ordre [21], grâce à la récupération d'une grande partie de l'énergie de corrélation.

II.3.3-- La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

II.3.3.1- Historiquement

Le concept fondamental de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT (DFT= the density functional theory en Anglais) est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [22] et Fermi [23] en 1927. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée en supposant la densité électronique homogène. Ce modèle, même amélioré par P. A. Dirac [24] avec un terme d'échange, ne permet pas de rendre compte de la stabilité des molécules vis à vis des dissociations. Un peu plus tard, J. C. Slater [25] a proposé un modèle basé sur l'étude d'un gaz uniforme, amélioré avec un potentiel local. Cette méthode, appelée Hartree-Fock-Slater, a été essentiellement utilisée dans la physique du solide. Mais, la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) a été développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham [26,27]. Elle consiste à la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions.

II.3.3.2- Principe de la théorie

La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) est basée sur la densité électronique ρ , cette densité est une fonction qui dépend de trois variables seulement (les coordonnées spatiales x, y, z). Dans ce cas, l'énergie peut être considérée comme une fonctionnelle de la densité électronique et s'écrit $E[\rho]$. D'après l'approximation de Born-Oppenheimer [8], l'énergie électronique totale s'exprime par la somme des fonctionnelles : énergies cinétique et potentielle d'attraction électron-noyaux et de répulsion électron-électron:

$$E[\rho]=T_e[\rho]+V_{eN}[\rho]+V_{ee}[\rho] \quad (33)$$

La densité électronique d'un système comprenant n électrons, au point r_1 de l'espace, est donnée par l'expression suivante :

$$\rho(r_1) = n \int \dots \int |\psi(r_1, r_2 \dots r_n)|^2 dr_2 dr_3 \dots dr_n \quad (34)$$

a- Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn [26] énonce que: les propriétés de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$ ne dépendent que de la densité électronique totale en chaque point. En d'autres termes, il existe une fonctionnelle universelle de la densité $F_{HK}[\rho]$ telle que l'énergie du système puisse s'écrire sous la forme suivante:

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r)V_{ext}(r)dr \quad (35)$$

où:

$\rho(r)V_{ext}(r)dr$ est le terme qui détermine l'interaction attractive noyaux-électrons.

F_{HK} est la fonctionnelle universelle, qui définit par :

$$F_{HK}[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (36)$$

où:

$T_e[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique du système électronique :

$$T_e[\rho(r)] = \int \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 \rho(r) \right] dr \quad (37)$$

et $V_{ee}[\rho(r)]$ est la fonctionnelle d'interaction répulsive électron-électron qui est également séparée en deux composantes :

$$V_{ee}[\rho(r)] = J[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (38)$$

avec

$J[\rho(r)]$ est la fonctionnelle qui décrit les interactions coulombiennes classiques électron-électron :

$$J[\rho(r)] = \int \frac{1}{r_{12}} \rho(r_1) \rho(r_2) dr_1 dr_2 \quad (39)$$

et

$E_{xc}[\rho(r)]$ est la fonctionnelle d'échange - corrélation qui contient toutes les interactions électron-électron non classiques.

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \int \frac{1}{r_{12}} \rho(r_1) \rho(r_2) dr_1 dr_2 (\check{g}(r_1, r_2) - 1) \quad (40)$$

où:

\check{g} est une fonction paire moyenne de corrélation [26]

Le second théorème de Hohenberg et Kohn [26] énonce que: la densité électronique à l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie conformément au principe variationnel.

$$E_0[\rho(r)] = \min_{\rho(r)}[\rho(r)] \quad (41)$$

b- Théorèmes de Kohn et Sham

La fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ étant difficile à approcher directement et notamment sa partie cinétique(Eq .37). Pour ce la, en 1965, Kohn et Sham [27] proposèrent une équation mono-électroniques ϕ_i analogues aux équations de Hartree-Fock :

$$\hat{H}_{KS}(1)\phi_i = \varepsilon_i\phi_i(1) \quad (42)$$

Le point de départ est un Hamiltonien de référence \hat{H}_{KS} (Hamiltonien de système fictif) dans lequel les électrons n'interagissent pas entre eux et se déplacent dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$. Il est destiné à fournir la densité de l'état fondamental comme la somme de la première N occupé densités orbitales, égale à la densité de l'état fondamental exact de l'électron en beaucoup d'interaction (Eq .43)[28]:

$$\rho_{KS}(r) = \sum_i^N |\phi_i(r)|^2 = \rho_{exact}(r) \quad (43)$$

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2(i) + V_{KS}(r_i) \quad (44)$$

où:

\hat{V}_{KS} est représenté le potentiel de Kohn et Sham, qui contient le terme d'interaction électron- noyau \hat{V}_{ext} (Eq. 46), le potentiel de Hartree \hat{V}_H (Eq. 47), qui est le dérivé

fonctionnel de l'énergie d'interaction coulombienne classique par rapport à la densité et à un échange de corrélation potentielle \hat{V}_{xc} (Eq. 48) qui est le dérivé fonctionnel de l'échange-corrélation fonctionnelle inconnue par rapport à la densité. Le $\delta\mu$ est une constante additive. Comme il ressort de l'équation (45), la forme de \hat{V}_{xc} devient essentiel pour trouver la densité exacte du système à l'exception de la \hat{V}_{xc} (qui comprend également les corrections de corrélation cinétique), sous la forme analytique exacte de \hat{V}_{ext} et \hat{V}_H sont connus [28]:

$$\hat{V}_{KS}(r) = \hat{V}_{ext}(r) + \hat{V}_H(r) + \hat{V}_{xc}(r) + \delta\mu \quad (45)$$

$$\hat{V}_{ext}(r_i) = - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{|r_i - R_A|} \quad (46)$$

$$\hat{V}_H(r) = \int \frac{1}{|r - r'|} \rho(r') dr' \quad (47)$$

$$\hat{V}_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} \quad (48)$$

La principale difficulté de la DFT réside dans la détermination de la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{xc} , pour ce la, il existe plusieurs approximations qui permettent de traité ce problème.

II.3.3.3- Formes approximatives utilisés en DFT

Comme nous l'avons dit, il existe de nombreuses formes approximatives de la fonctionnelle d'échange-corrélation. On peut les regroupe essentiellement en trois générations:

- Approximation de la densité locale LDA (LDA= local density approximation en Anglais).
- Approximation du gradient généralisé GGA (GGA= generalized gradient approximation en Anglais).
- fonctionnelles hybrides.

a- Approximation de la densité locale(LDA)

La première génération est celle de l'approximation de la densité locale (LDA), elle consiste à considérer la densité comme étant équivalente à celle d'un gaz d'électrons homogènes (la densité électronique est localement uniforme), alors la fonctionnelle d'échange-corrélation est définie par l'expression suivante :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (49)$$

où :

$\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ est la densité d'énergie d'échange-corrélation par électron. En pratique, on divise le terme $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ en deux : la densité d'énergie d'échange $\varepsilon_x[\rho(r)]$ et la densité d'énergie de corrélation $\varepsilon_c[\rho(r)]$

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (50)$$

Le terme d'échange $\varepsilon_x[\rho(r)]$ formulé par Dirac [29] et reprise par Slater [30] est connu exactement :

$$\varepsilon_x^D[\rho(r)] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} (\rho(r))^{1/3} \quad (51)$$

Le terme d'énergie de corrélation $\varepsilon_c[\rho(r)]$ ne peut être exprimé de manière exacte. Pour ce la, plusieurs approximations ont été proposées. Les plus élaborées sont celles de Perdew et Zinger [31] et Perdew et Wang(PW) [32], mais la fonctionnelle approchée la plus utilisée est celle proposée par Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [33]. Elle est basée sur une interpolation des résultats de calculs Monte Carlo quantiques très précis sur un gaz uniforme d'électrons effectués par D. M. Ceperley et B. J. Alder [34].

La généralisation de l'approximation de la densité locale(LDA) au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit à l'approximation de la densité locale de spin LSDA (LSDA = local spin density approximation en Anglais). Dans ce cas, la fonctionnelle d'échange-corrélation distingue les densités de spin α et β sous la forme :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)] dr \quad (52)$$

La densité électronique dans cette approximation est localement uniforme (ρ varie lentement avec la position). Cependant, la densité électronique d'un système moléculaire est non seulement pas uniforme, mais peut même varier très rapidement dans l'espace (lorsqu'on passe d'une couche électronique à l'autre dans un atome, ou lorsqu'on passe d'un atome à l'autre dans une molécule).

b- Approximation du gradient généralisé (GGA)

La première amélioration que l'on puisse apporter à la méthode LDA consiste à introduire le gradient de la densité dans l'expression de l'énergie d'échange-corrélation. En effet, le gradient de la densité permet de prendre en compte la variation de la densité au voisinage de chaque point. Cette technique est appelée approximation de l'expansion du gradient GEA (GEA= gradient expansion approximation en Anglais). Cependant, les premiers résultats obtenus avec ces méthodes ne permettent pas d'apporter l'amélioration, au contraire : les résultats sont encore moins bons que ceux de LSDA. Les raisons sont notamment reliées au fait qu'une fonctionnelle quelconque de type GEA ne vérifie pas les règles de somme, contrairement à la fonctionnelle LSDA. En revanche l'approximation du gradient généralisé GGA [35] qui introduit une combinaison entre les termes locaux et en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange-corrélation. On écrit donc :

$$E_{xc}[\rho] \approx E_{xc}^{GGA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)] dr \quad (53)$$

Les fonctionnelles les plus répandues sont celles de A. D. Becke(B) [36] pour l'échange, et celle de J. P. Perdew (P) [37] et de Lee-Yang-Parr(LYP) [38] pour la corrélation, ainsi que celles de Perdew et Wang (PW) [39], avec les variantes 86 et 91, d'où finalement les mots-clés BLYP, BPW86 et BPW91. Avec ces méthodes, les résultats sont meilleurs qu'avec LSDA, notamment la surestimation des énergies de liaisons est fortement réduite.

c- Fonctionnelles hybrides

La troisième génération des fonctionnelles est celle des fonctionnelles hybrides basées sur la méthode de la connexion adiabatique [40]. Cette dernière consiste à ajouter

à la fonctionnelle d'échange-corrélation de Kohn et Sham un terme d'échange non local provenant de la méthode Hartree-Fock. La première fonctionnelle de type hybride inclure trois paramètres a proposé par Becke, en 1993 [41]:

$$E_{xc} = E_{xc}^{LSDA} + a_0(E_x^{exact} - E_x^{LSDA}) + a_x \Delta E_x^{B88} + a_c E_c^{PW91} \quad (54)$$

où :

E_{xc}^{LSDA} est l'énergie d'échange-corrélation de type densité locale de spin (LSDA).

E_x^{exact} est l'énergie d'échange exacte (échange Hartree-Fock) définit par la même formule utilisée pour l'énergie d'échange dans le cadre de la méthode de Hartree-Fock en remplaçant les orbitales de Hartree-Fock par les orbitales de Kohn et Sham :

$$E_x = -\frac{1}{4} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left\langle \theta_i^{KS}(1) \theta_j^{KS}(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \theta_j^{KS}(1) \theta_i^{KS}(2) \right\rangle \quad (55)$$

E_x^{LSDA} est l'énergie d'échange de type densité locale de spin (LSDA).

E_x^{B88} est l'énergie d'échange, aussi de type gradient corrigé(GGA) de Becke1988 [36]. E_c^{PW91} est la fonctionnelle de corrélation de type gradient corrigé (GGA) de Perdew-Wang [39].

Les trois paramètres $a_0 = 0.20$, $a_x = 0.72$ et $a_c = 0.81$ déterminés par ajustement par rapport à des données expérimentales.

La fonctionnelle la plus utilisée actuellement est nommée B3LYP où la fonctionnelle de Perdew-Wang, introduite dans la fonctionnelle Becke (Eq. 54) est remplacée par la fonctionnelle de Lee-Yang-Parr [42,38] pour la partie de corrélation :

$$E_{xc} = E_{xc}^{LSDA} + a_0(E_x^{exact} - E_x^{LSDA}) + a_x \Delta E_x^{B88} + a_c (E_c^{LYP} - E_c^{VWN}) \quad (56)$$

où :

E_c^{VWN} est la fonctionnelle de corrélation de Vosko, Wilk et Nusair(VWN) [33].

Il faut noter que la fonctionnelle hybride BVP86 est une combinaison de la fonctionnelle d'échange de A. D. Becke(B)[36], la fonctionnelle de corrélation de type densité locale de spin de Vosko(V) [33] et la fonctionnelle de corrélation de type gradient corrigé de J. P. Perdew (P), en 1986 [37].

II.4-Logiciel utilisés

Il existe plusieurs logiciels dans le domaine de la chimie. Pour ce travail, nous avons essentiellement utilisé le programme Gaussian09 [43] et son interface graphique GaussView version 5.0.8 [44] pour les calculs, et le programme ChemDraw Ultra version 8.0.3 [45] pour les dessins.

II.4.1- Gaussian09

Gaussian09 (version 2009) [43] est le dernier programme de structures électroniques de la série Gaussian. Cette dernière est un logiciel de chimie numérique, créé en 1970 par John Pople et collaborateurs [46], Il peut être utilisé par les chimistes, les ingénieurs chimistes, les biochimistes, les physiciens et autres pour étudier les molécules et les réactions dans le cadre d'une large gamme de conditions, y compris les espèces et les composés qui sont difficiles ou impossibles à observer expérimentalement comme la courte durée de vie des structures intermédiaires et de transition.

A partir des lois fondamentales de la mécanique quantique, Gaussian prédit les énergies, les structures moléculaires, et les fréquences de vibration des systèmes moléculaires, ainsi que de nombreuses propriétés moléculaires issus de ces types de base de calcul.

*GaussView

GaussView [44] est une interface graphique complète pour rendre l'utilisation de Gaussian plus intuitive et visualiser les résultats. Avec GaussView on peut construire les systèmes moléculaires qui nous concernent rapidement et efficacement, en utilisant la fonction de construction des molécules. On peut également l'utiliser pour mettre en place et lancer vos calculs Gaussian, et pour visualiser vos divers résultats.

GaussView comprend un excellent constructeur de molécules, permettant une construction rapide, même pour des grosses molécules :

- Construction de molécules par atomes, cycle, groupe et acide aminé.
- Importation de molécules d'autres sources, en les ouvrant tout simplement.

- Vous pouvez également ajouter automatiquement des hydrogènes aux structures provenant de fichiers PDB, avec une excellente fiabilité.
- Rotation en 3 dimensions même pour de très grosses molécules.

II.4.2 - Logiciel ChemDraw Ultra 8.0

ChemDraw Ultra version 8.0.3 est un logiciel développé en 2003 par Cambridge Soft. Ce logiciel permet à l'utilisateur de créer des modèles 3D, de visualiser, d'analyser et déterminer les propriétés des molécules. C'est un logiciel exhaustif qui offre à l'utilisateur un outil exceptionnel de modélisation et une interface intuitive et facile à utiliser [44].

Références bibliographiques

- [1] D. Liotta, *Advances in Molecular Modeling, 1*, JAI Press, Grenwic., **1988**.
- [2] C. S. Tsai, *An Introduction to Computational Biochemistry*, Wiley-Liss, New York, **2002**.
- [3] J. Debord, *Introduction à la modélisation moléculaire.*,**2004**, 37,41.
- [4] C. Ouahes , *Chimie Organique .*,**2009**, 31.
- [5] W. Heisenberg, *The Physical Principales of the Quantum*, Dover, New York., **1949**.
- [6] E. Schrödinger, *Ann. Phys. Leipzig.*, **1926**, 76, 361.
- [7] A. Szabo et N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chem.*, **1989**.
- [8] M. Born et R. Oppenheimer, *Ann. Phys.*, **1927**, 84, 457.
- [9] N. Chéron, *Rappels de chimie théorique.* , **2011**,28.
- [10] D. R. Hartree, *Proc. Cam. Phil. Soc.*, **1928**, 24, 89.
- [11] D. R. Hartree, *Proc. Cam. Phil. Soc.*, **1928**, 24, 111.
- [12] D. R. Hartree, *Proc. Cam. Phil. Soc.*, **1928**, 24, 426.
- [13] V. Fock, *Z. Physik.* ,**1930**, 61, 126 .
- [14] W. Pauli, *Z. Physik.*, **1925**, 31, 765.
- [15] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **1930**, 57, 57.
- [16] S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc.*, **1950**, A200, 542.
- [17] W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1969**, 51, 2657 .
- [18] S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 1293.
- [19] R. A. Kendall, T. H. Dunning, R.J. Harrison, *J. Chem. Phys.*, **1992**, 96, 6796.
- [20] P. O. Löwdin, *Phys. Rev.*, **1955**, 97, 1474.
- [21] C. Møller, M. S. Plesset, *M.S. Phys. Rev.*, **1934**, 46, 618 .
- [22] L. H Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1927**,23, 542.
- [23] E. Fermi, *Rend. Accad. Lincei .*, **1927**, 6, 602 .
- [24] P. A Dirac, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **1930**, 26, 376.
- [25] J. C. Slater, *Phys Rev.*, 1951,81, 385.
- [26] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, **1964**, 136, 864.
- [27] W. Kohn et L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **1965**, 1133 140.
- [28] P. Verma, A. Perera, R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.*, **2012**, 524 , 10,15.
- [29] P.A.M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 1930, 26, 376.
- [30] J.C. Slater, *Phys. Rev.*, **1951**, 81, 385.

- [31] J. P. Perdew, A. Zinger, *Phys. Rev. B*, **1981**, 23, 5048.
- [32] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev.*, **1992**, 45, 13244.
- [33] S. J. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **1980**, 58, 1200.
- [34] D. M. Ceperley et B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* , **1980**, 45, 566.
- [35] J. P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* , **1996**, 7, 3865.
- [36] A. D. Becke, *Phys. Rev.* , **1988**, 38, 3098.
- [37] J. P. Perdew, *Phys. Rev.* **1986**, 33, 8822.
- [38] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **1988**, 37, 785.
- [39] J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **1996**, 54, 16533.
- [40] J. Harris, *Phys. Rev. A*, **1984**, 29, 1648. 1372.
- [41] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98 1372.
- [42] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 5648.
- [43] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, *Gaussian, Inc., Wallingford, CT*, **2009**.
- [44] R. Dennington, T. Keith, J. Millam, *Gaussview Version5, Semichem. Inc.*, Shawnee Missions KS, **2009**.
- [45] ChemDraw Ultra ver. 8.0.3, September 24, **2003** by CambridgeSoft.Com, Cambridge, MA, USA.
- [46] W. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Ditchfield, M. D. Newton, and J. A. Pople, *Quantum Chemistry Program Exchange*, Program No. 236, **1970**.

Chapitre III

Étude des propriétés structurales et électromagnétiques

Chapitre III

Etude des propriétés structurales et électroniques

III.1- Introduction

Aujourd'hui, la recherche et la synthèse de nouveaux composés chimiques sont souvent associées à une étude par modélisation moléculaire. Cette dernière s'applique, non seulement, à la modélisation des structures moléculaires isolées, mais aussi à la modélisation des interactions et des réactions pouvant être mises en jeu par plusieurs structures. Elle permet, ainsi, d'aider à la compréhension et à la détermination de structures ou phénomènes chimiques souvent difficiles à mettre en évidence expérimentalement. Dans ce cadre, nous présentons dans ce chapitre une étude par modélisation moléculaire sur la molécule tétrathiafulvalène TTF et ses dérivés. En effet, ce chapitre sera divisé en deux parties, dans la première partie nous présentons une étude des composants de complexe de transfert de charge TTF- TCNQ, par contre nous présentons dans la deuxième partie une étude des complexes de transfert de charge issus de la famille TTF-TCNQ.

III.2- Etude des composants de complexe de transfert de charge TTF-TCNQ

III.2.1- Etude de la molécule TTF et son cation radical

III.2.1.1- Méthodes de calcul utilisées

Les deux molécules (TTF et son cation radical TTF⁺) ont été optimisées par le logiciel Gaussian09 [1]. Les deux structures ont été optimisées par les méthodes : La théorie de la fonctionnelle de densité DFT (B3LYP [2,3] et BVP86 [4-65]) et Møller-Plesset de deuxième ordre MP2 [7] , qui ont été testées avec plusieurs fonctions de base, celles de Pople [8] : 6-31+G(d),6-31+G(d, p) , 6-311+G(d) , 6-311G(d) et les bases à corrélations consistantes de Dunning et Huzinaga [9,10] : aug-cc-pVDZ, cc-pVDZ,

cc-pVTZ.

III.2.1.2- Etude des propriétés structurales et électroniques de tétrathiafulvalène neutre

III.2.1.2.1- Géométrie de la molécule

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, la molécule TTF fait l'objectif d'un très grand nombre d'études au cours des ces dernières années [11-15]. Pour cela, la géométrie de molécule TTF a été étudiée en utilisant différentes méthodes de calcul. Dans le cas du TTF neutre, elle a longtemps été décrite comme étant une molécule de symétrie D_{2h} qui correspond à une structure plane [16]. Or il est maintenant clair que la conformation la plus stable n'est pas la forme plane D_{2h} mais la forme bateau C_{2v} . Ceci a été confirmé par les données expérimentales de la diffraction d'électrons en phase gazeuse de Hargittai et collaborateur en 1994 [17]. En outre, les calculs théoriques DFT et HF, ont montré qu'il existait une faible différence d'énergie entre la conformation plane et bateau [18]. Pour cette raison, le TTF est une molécule flexible et peut apparaître à l'état solide, dans différentes conformations (Fig.III.1) en fonction des interactions donneur-donneur ou donneur-accepteur présentes dans le cristal [17].

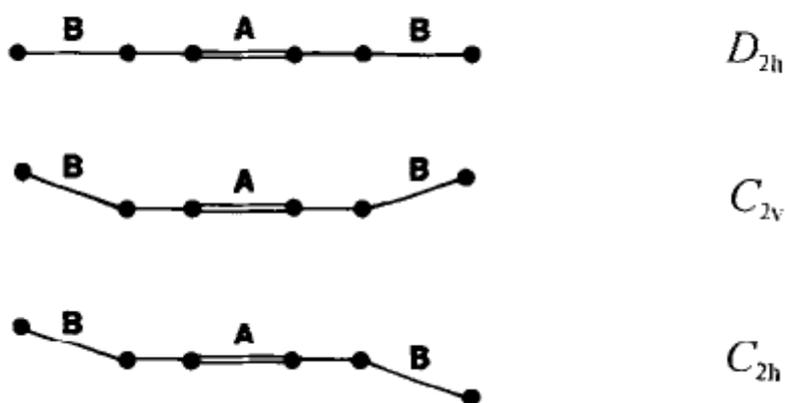


Figure III.1 : Les différentes conformations de TTF [17].

III.2.1.2.2- paramètres géométriques

Les paramètres géométriques optimisés du TTF neutre en symétrie C_{2v} sont reportés dans les tableaux III.1 et III.2. La structure et la numérotation des atomes de la molécule sont présentées dans la figure III.2.

L'efficacité des méthodes théoriques utilisées dans les calculs peuvent être évaluée par comparaison des résultats obtenus avec les résultats expérimentaux [19]. Les paramètres expérimentaux de TTF ont été déterminés par Hargittai et collaborateur [17] en utilisant la diffraction d'électrons en phase gazeuse. Les calculs visent les longueurs des liaisons (Tableau III.1), les angles de valence et les angles dièdres (Tableau III.2) et les charges de Mulliken (Tableau III.3).

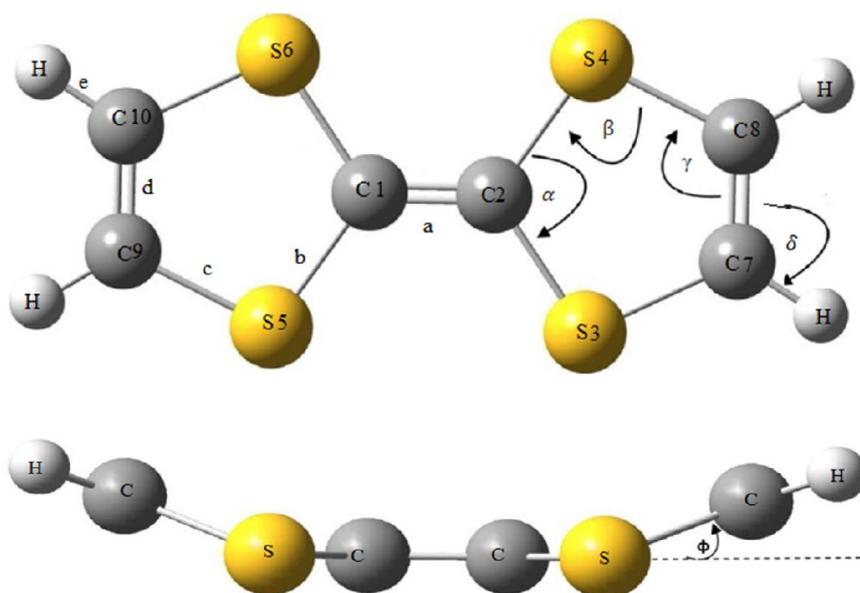


Figure III.2 : Conformation 3D de TTF neutre.

Tableau III.1 : Résultats de calcul des longueurs des liaisons de TTF neutre en (Å°).

Méthode	Base	a	b	c	d	e
Exp [17]		1.358	1.767	1.753	1.348	1.105
DFT- B3LYP	6-31+G(d)	1.352	1.787	1.763	1.340	1.084
	6-31+G(d, p)	1.352	1.787	1.763	1.340	1.083
	6-311+G(d)	1.347	1.785	1.762	1.334	1.082
	aug-cc-pVDZ	1.353	1.790	1.766	1.340	1.088
	cc-pVDZ	1.354	1.791	1.767	1.340	1.090
	cc-pVTZ	1.344	1.778	1.755	1.330	1.079
DFT- BVP86	6-31+G(d)	1.365	1.787	1.767	1.351	1.092
	6-31+G(d, p)	1.365	1.787	1.767	1.351	1.091
	6-311G(d)	1.359	1.786	1.767	1.344	1.090
	aug-cc-pVDZ	1.365	1.790	1.770	1.351	1.096
	cc-pVDZ	1.366	1.791	1.771	1.351	1.098
	cc-pVTZ	1.357	1.777	1.759	1.342	1.087
MP2	6-31+G(d)	1.359	1.766	1.752	1.349	1.085
	6-31+G(d, p)	1.359	1.766	1.751	1.348	1.080
	6-311+G(d)	1.361	1.763	1.751	1.349	1.085
	aug-cc-pVDZ	1.369	1.778	1.764	1.358	1.092
	cc-pVDZ	1.369	1.779	1.761	1.355	1.093
	cc-pVTZ	1.357	1.760	1.746	1.343	1.079

D'après nos calculs, les valeurs des longueurs des liaisons correspondent bien, de manière très satisfaisante, aux valeurs expérimentales.

La molécule TTF neutre présente une structure très localisée avec une liaison C=C plutôt courte entre les cycles. Ceci correspond à la valeur habituelle d'une double liaison (1.34 Å°) [20], comme pour les liaisons C=C latérale qui sont petits. Les liaisons (b) et (c) sont moins longues que la valeur habituelle C-S (1.83Å°) [21].

Tableau III.2 : Résultats de calcul des angles de valence et les angles dièdres ϕ en ($^{\circ}$)

Méthode	Base	α	β	γ	δ	ϕ
Exp [17]		114.2	94.5	117.6	123.5	13.5
DFT- B3LYP	6-31+G(d)	113.7	94.6	117.9	124.7	10.1
	6-31+G(d, p)	113.7	94.6	117.9	124.8	10.0
	6-311+G(d)	113.6	94.6	118.0	124.9	10.8
	aug-cc-pVDZ	113.8	94.9	118.0	124.9	5.6
	cc-pVDZ	113.8	94.6	118.0	124.8	9.9
	cc-pVTZ	113.6	94.9	117.9	124.8	8.3
DFT- BVP86	6-31+G(d)	113.9	94.2	117.7	124.8	14.3
	6-31+G(d, p)	113.9	94.2	117.7	124.9	14.2
	6-311G(d)	113.7	94.3	117.8	125.1	14.3
	6-311+G(d)	113.8	94.2	117.8	125.0	14.6
	aug-cc-pVDZ	113.9	94.3	117.8	125.1	12.9
	cc-pVDZ	113.9	94.2	117.8	124.9	14.2
MP2	cc-pVTZ	113.8	94.4	117.7	125.0	13.3
	6-31+G(d)	114.1	93.5	117.5	124.5	19.3
	6-31+G(d, p)	114.2	93.4	117.5	124.4	19.4
	6-311+G(d)	114.1	93.3	117.4	124.6	20.3
	aug-cc-pVDZ	114.7	93.7	117.6	124.5	15.7
	cc-pVDZ	114.6	93.6	117.7	124.2	15.7
cc-pVTZ	114.8	93.9	117.7	124.3	13.7	

Les valeurs des angles de valence, obtenues par nos calculs, sont en bon accord, de manière très satisfaisante, avec les valeurs expérimentales [17],

III.2.1.2.3- Propriétés électroniques

Les valeurs des charges atomiques calculées par la méthode DFT (B3LYP et BVP86) sont similaires à celles calculées par la méthode MP2, donc nous choisissons les valeurs des charges de la méthode DFT (B3LYP/6-31+G(d)).

Tableau III.3 : Résultats de calcul des charges de Mulliken de TTF neutre (DFT /B3LYP/6-31+G(d)).

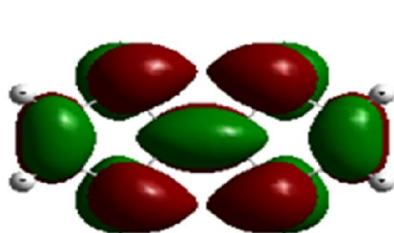
Atomes	Charge
C1	- 0.125
C2	- 0.125
S3	0.048
S4	0.048
S5	0.048
S6	0.048
C7	- 0.209
C8	- 0.209
C9	- 0.209
C10	- 0.209
H	0.224

Le spectre UV-visible du TTF neutre dans les solvants non polaires tels que le Hexane [22] ou cyclohexane [23] montre quatre bandes d'absorption au-delà de 300 nm : une bande de très faible intensité ($\epsilon = 270$) à 450 nm (2.76eV), une bande de faible intensité ($\epsilon = 1900$) à 368nm (3.37eV) et deux bandes intenses ($\epsilon = 21\ 500$ et $\epsilon = 13000$) à 317 et 303nm (3,91 et 4.09eV, respectivement). Le spectre lumineux polarisé des trois bandes de plus basses énergies d'absorption a également été signalé [24]. Il indique que la bande à 2,76 eV est polarisée selon les deux axes, court et long, de la molécule. La bande à 3.37eV est polarisée le long de l'axe court et la bande à environ 4,0 eV est polarisée selon l'axe long de la molécule. La double polarisation de plus faible énergie d'absorption a été expliquée [25] sur la base soit de deux transitions interdites superposées ou un affichage d'une transition de polarisation perpendiculaire au plan moléculaire [26].

Les études théoriques à partir de différentes méthodes de calcul tels que PPP [27], Hückel étendue [23], les méthodes Semi- empirique MINDO/3[28] et CNDO/S [29] conduisent à des conclusions différentes. Ainsi, PPP prédit assez précisément l'énergie des transitions à 3,37 et 4,09 eV mais ne reproduit pas la bande de plus basse énergie d'absorption qui est attribuée à la transition $n \rightarrow \pi^*$ [27] ou à une transition

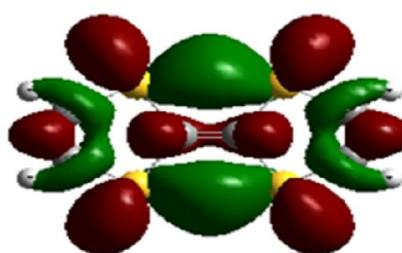
interdite $\pi \rightarrow \pi^*$ [24]. Les calculs de Hückel étendus [23] attribuent les bandes de 2,76 et 3,37 eV à une transition $\pi \rightarrow \sigma^*$ et la bande 3,91 à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$; MINDO / 3 [28] prévoit que les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ correspondent au bande d'absorption 3,37 et 3,91eV et suggère que les orbitales σ sont impliqués dans la bande d'énergie la plus basse. L'interaction de configuration et l'analyse de spectroscopie optimisée CNDO / S [29] conclut que la bande 2,76 correspond à une transition HOMO→LUMO (HOMO = highest occupied molecular orbital, LUMO = lowest unoccupied molecular orbital, en Anglais) avec un caractère $\pi \rightarrow \sigma^*$, et les bandes à 3,91 et 4,09 sont près de la transition dégénérée $\pi \rightarrow \pi^*$. Finalement, un calcul de Hartree-Fock-Slater [26] prédit la polarisation correcte des trois bandes de plus basse énergie d'absorption, mais la prédiction de l'énergie de ces transitions n'est pas donnée. L'étude réalisée par R. Andreu et coll [30] à l'aide de calcul de la méthode TD-DFT (TD-DFT = time-dependent density functional theory en Anglais) démontre que la bande de la plus basse énergie d'absorption correspond à une transition $\pi \rightarrow \sigma^*$ à partir de l'orbitale HOMO (OM52, symétrie a_1) vers l'orbitale LUMO (OM53, symétrie a_1) et par conséquent est une transition A_1 à polarisation z . La seconde transition se produisant à 3,37 eV est une excitation à partir de l'orbitale HOMO vers l'orbitale LUMO+1 (OM54, b_1) et correspond à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ avec une symétrie B_1 et polarisation x . L'excitation de l'orbitale HOMO vers l'orbitale LUMO+2 (OM55, a_2) est calculée à environ 3.9 eV, les deux bandes les plus intenses du spectre correspondant à l'excitation de l'orbital HOMO vers l'orbitale moléculaire 58 (B_2 , polarisation y) et l'orbital moléculaire 57 (B_1 , polarisation x) [30].

Selon nos calculs par la méthode DFT, les orbitales moléculaires de TTF neutre sont représentés dans la figure III.3. Les valeurs des énergies calculées par R. Andreu et coll [30] sont indiquées entre parenthèses.



HOMO

OM52 : - 4.79 eV (- 5.35 eV)



LUMO

OM53 : - 1.15 eV (- 1.67 eV)

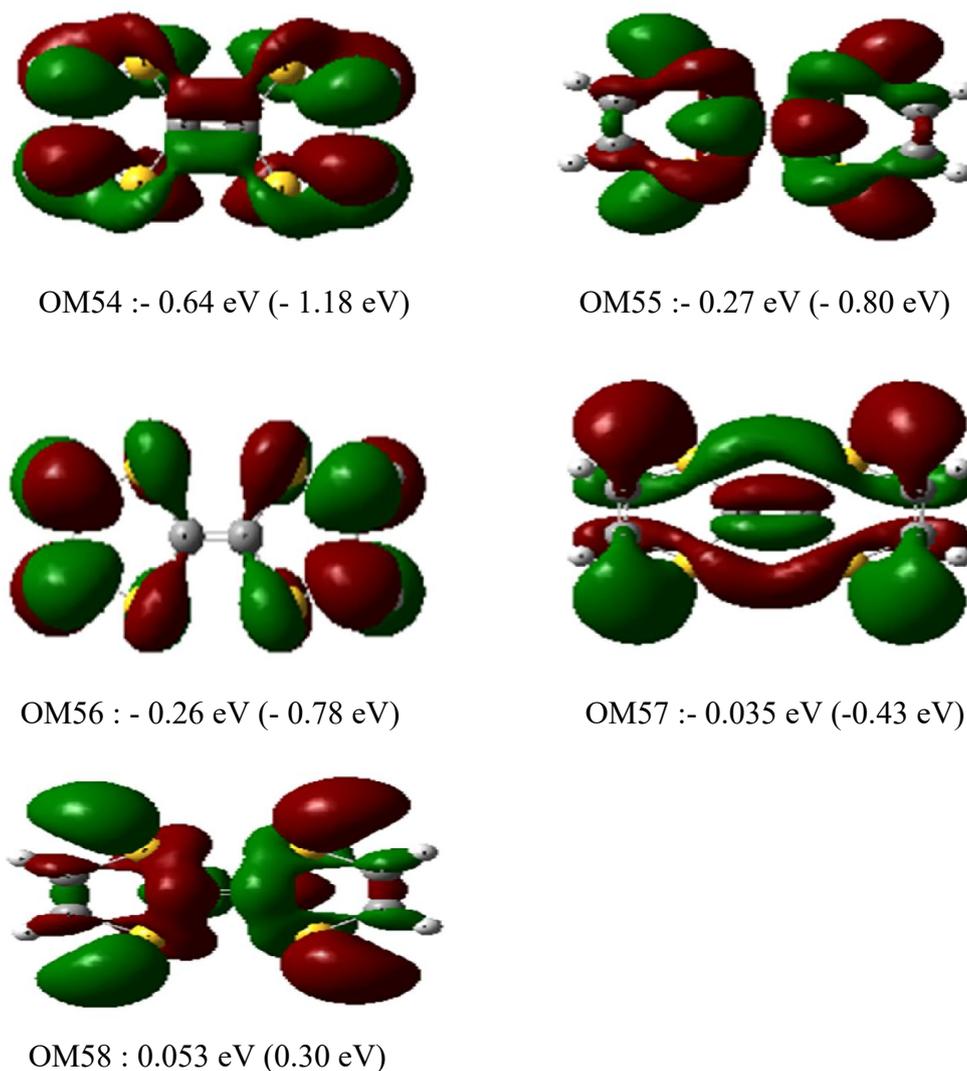


Figure III.3 : Représentation les orbitales moléculaires de TTF (DFT /B3LYP/ 6-31+G(d)).

A partir de figure III.3, on peut constater que l'orbitale moléculaire HOMO a un fort caractère π -liante entre C1 et C2. Ce caractère est relativement plus faible entre C7 et C8, C9 et C10. On constate aussi, un caractère π anti-liante entre chaque atome de soufre et l'atome de carbone.

III.2.1.3- Etude des propriétés structurales et électronique de cation radical TTF^{•+}

Lors de la première oxydation de la molécule TTF, on obtient le radical cation TTF^{•+} (voir le chapitre I), qui présente une conformation géométrique plane ($\phi = 0$) de symétrie D_{2h} (Fig. III.4).

III.2.1.3.1- Paramètres géométriques

Les paramètres géométriques optimisés du $\text{TTF}^{+\bullet}$ en symétrie D_{2h} sont reportés dans le tableau (III.4). La structure qui correspond à la molécule est présentée dans la figure. III.4.

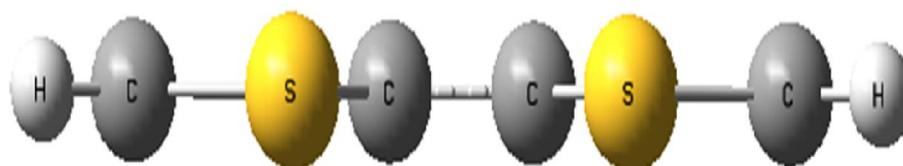


Figure III.4 : Conformation 3D de $\text{TTF}^{+\bullet}$.

Les paramètres expérimentaux de $\text{TTF}^{+\bullet}$ ont été déterminés par C. Katayama et collaborateur [31] en utilisant la diffraction des rayons X.

Tableau III.4 : Résultats de calcul des longueurs des liaisons de TTF⁺ en (Å°).

Méthode	Base	a	b	c	d
Exp [31]		1.406	1.717	1.741	1.347
DFT- B3LYP	6-31+G(d)	1.400	1.748	1.741	1.348
	6-31+G(d, p)	1.400	1.748	1.741	1.348
	6-311+G(d)	1.396	1.746	1.740	1.343
	aug-cc-pVDZ	1.399	1.750	1.746	1.348
	cc-pVDZ	1.401	1.751	1.745	1.349
	cc-pVTZ	1.392	1.738	1.733	1.340
DFT- BVP86	6-31+G(d)	1.406	1.755	1.744	1.359
	6-31+G(d, p)	1.406	1.755	1.744	1.358
	6-311+G(d)	1.402	1.753	1.742	1.353
	aug-cc-pVDZ	1.406	1.757	1.749	1.359
	cc-pVDZ	1.407	1.758	1.748	1.359
	cc-pVTZ	1.399	1.744	1.736	1.350
MP2	6-311G(d)	1.402	1.752	1.742	1.353
	6-311+G(d)	1.404	1.731	1.721	1.359
	aug-cc-pVDZ	1.408	1.744	1.736	1.370
	cc-pVDZ	1.411	1.744	1.733	1.367
	cc-pVTZ	1.399	1.725	1.719	1.355

A partir des résultats présentés dans le tableau (III.4), on observe une concordance entre les résultats optimisés et les résultats expérimentaux [31]. Au cours de la première oxydation, on peut remarquer que la longueur de liaison C=C centrale augmente, tandis que les longueurs des liaisons C-S ont une certaine tendance à décroître.

III.2.1.3.2- Propriétés électroniques

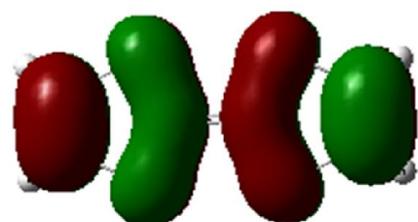
Tableau III.5 : Résultats de calcul des charges de Mulliken de TTF⁺
(DFT /B3LYP/6-31+G(d)).

Atomes	Charge
C1	- 0.116
C2	- 0.116
S3	0.232
S4	0.232
S5	0.232
S6	0.232
C7	- 0.203
C8	- 0.203
C9	- 0.203
C10	- 0.203
H	0.279

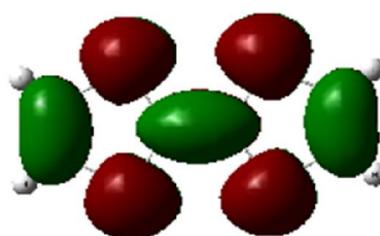
On peut remarquer qu’au cours de la première oxydation que les charges positives situées sur les atomes de soufre et d’hydrogène augmentent, tandis que les charges négatives situées sur les atomes de carbone restent plutôt constantes.

Les spectres UV-visible du TTF⁺, enregistrés en utilisant différents solvants [23, 32,33], présentent certaines caractéristiques communes : la bande la plus basse énergie d'absorption est observée à 580 nm (2.14 eV), la bande la plus intense est situé à 435 nm (2.85 eV) et deux bandes faibles sont visibles à environ 2,52 et 3.08 eV. Tandis que, les études théoriques démontrent que la bande la plus basse énergie d'absorption est due à la transition de l'orbitale HDOMO (HDOMO = highest doubly occupied molecular orbital en Anglais) vers l'orbitale SOMO (SOMO = semi occupied molecular orbital en Anglais) avec une symétrie B_{1u} et par conséquent elle est polarisée à l'axe z . L'absorption apparaissant comme un épaulement à 2.52eV est due à une transition SOMO→LUMO avec une symétrie B_{3u} et x polarisation. Les deux autres absorptions observées correspondent à des transitions de la SOMO aux deux plus proches orbitales π inoccupés [30].

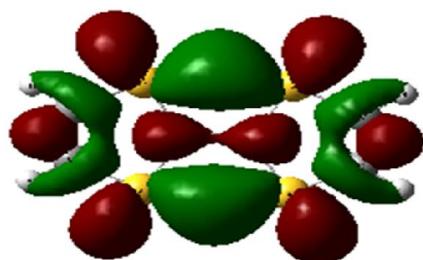
D'après nos calculs, les orbitales moléculaires du TTF⁺ sont représentés dans la figure III.5. Les valeurs des énergies calculées par R. Andreu et coll [30] sont indiquées entre parenthèses.



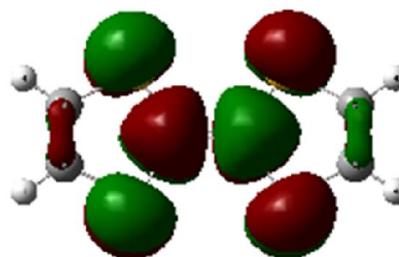
OM .HOMO : -10.98 eV
(-11.62 eV)



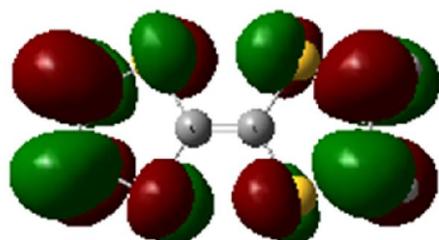
OM. SOMO : - 9.39 eV
(-8.44 eV)



OM. LUMO : -5.56 eV
(-6.06 eV)



OM : - 5.24 eV
(-5.24 eV)



OM : - 4.74 eV
(-5.32 eV)

Figure III.5 : Représentation les orbitales moléculaires de TTF⁺ (DFT /B3LYP/6-31+G(d)).

III.2.2 - Etude de la molécule tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) et son anion radical

III.2.2.1- Méthodes de calcul utilisées

Nous avons choisis les méthodes suivantes : la théorie de la fonctionnelle de densité DFT (B3LYP [2,3]) et Møller-Plesset de deuxième ordre MP2 [6], qui ont été testées avec la fonction de base celle de Pople [8] : 6-31+ G(d) pour montrer les paramètres géométriques des deux structures TCNQ et TCNQ^{-•}, Ceci est réalisé en utilisant le logiciel Gaussian09 [1].

III.2.2.2- Etude des propriétés structurales et électroniques de molécule TCNQ

III.2.2.2.1 - Paramètres géométriques

Les paramètres géométriques optimisés du TCNQ en symétrie D_{2h} , qui présente une conformation géométrique plane, sont reportés dans le tableau (III.6). La structure et la numérotation des atomes de la molécule sont présentées dans la figure III.6.

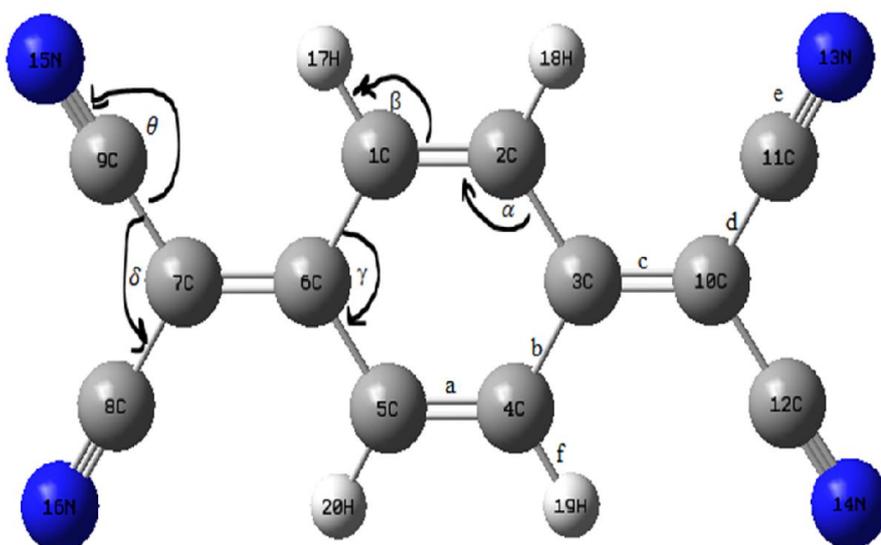


Figure III.6 : Conformation 3D de TCNQ.

Les paramètres expérimentaux de TCNQ ont été déterminés par Long et coll. [34].

Tableau III.6 : Résultats de calcul des paramètres géométriques de TCNQ.

Paramètres		DFT/B3LYP 6-31+G(d)	MP2/ 6-31+G(d)	EXP [34]
longueurs des liaisons en (Å°)	a	1.357	1.366	1.346
	b	1.448	1.442	1.448
	c	1.390	1.391	1.374
	d	1.428	1.429	1.441
	e	1.165	1.188	1.140
	f	1.086	1.088	0.900
Angles de valence en (°)	α	121.1	120.8	120.8
	β	120.0	119.7	120
	γ	117.7	118.4	118.3
	δ	116.2	116.7	116.1
	θ	179.6	178.8	179.5

D'après les résultats obtenus, on peut noter une bonne corrélation entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales [34] pour les paramètres géométriques.

Les distances des deux liaisons (a) et (c) sont intermédiaires entre la longueur des liaisons simples (1.54Å°) et doubles (1.34Å°). Les longueurs des liaisons (b) et (d) sont presque identiques. La longueur de liaison (e) est plus proche à la valeur habituelle C≡N (1.136Å°). Toutes les longueurs des liaisons observées dans la molécule TCNQ indiquent la délocalisation des électrons π de système conjugué.

III.2.2.2.2 - Propriétés électroniques

Tableau III.7 : Résultats de calcul des charges de Mulliken de TCNQ neutre (DFT /B3LYP/6-31+G(d)).

Atomes	Charge
C1	- 0.781
C2	- 0.781
C3	1.652
C4	- 0.781
C5	- 0.781
C6	1.652
C7	0.988
C8	- 0.324
C9	- 0.324
C10	0.988
C11	- 0.324
C12	- 0.324
N13	- 0.449
N14	- 0.449
N15	- 0.449
N16	- 0.449
H	0.234

Les spectres électroniques UV-visible de TCNQ, enregistrés en utilisant différents solvants [35], présentent deux bandes: une bande de plus haute énergie d'absorption à 373 nm et une bande de plus basse énergie à 401 nm. La première bande correspond à une transition intramoléculaire $n \rightarrow \pi^*$ à partir de l'orbitale HOMO (OM52) vers l'orbitale LUMO(OM53). La seconde est une excitation à partir de l'orbitale HOMO vers l'orbitale LUMO+1 (OM54) et correspond à la transition intramoléculaire $\pi \rightarrow \pi^*$ [35].

A partir nos calculs, les orbitales moléculaires du TCNQ sont représentés dans la figure III.7.

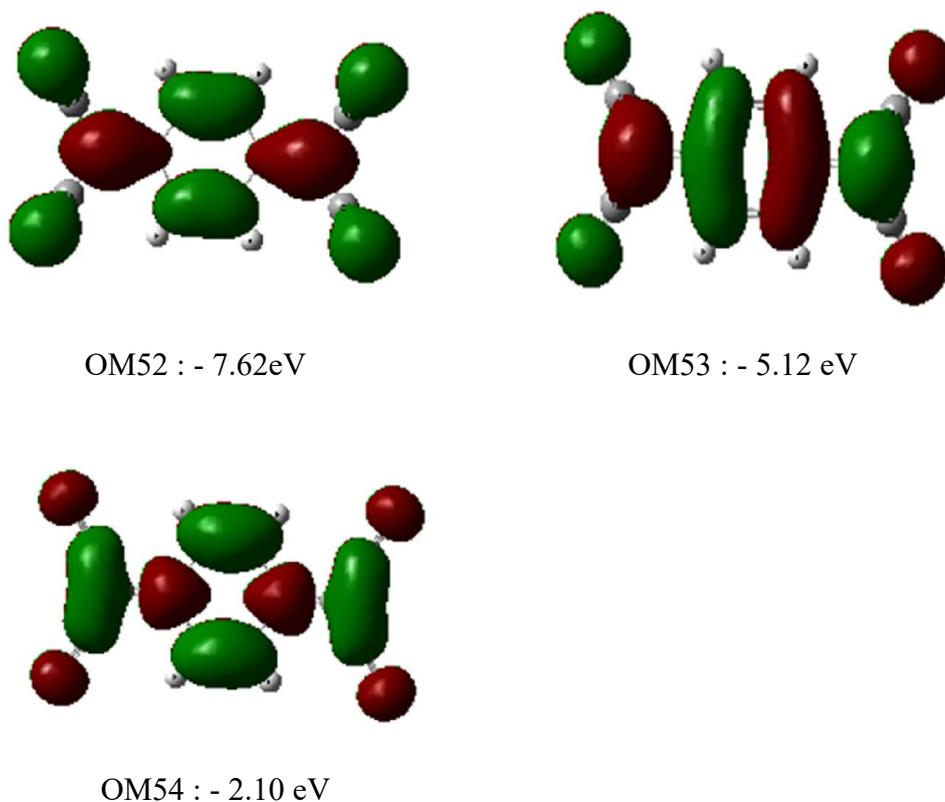


Figure III.7 : Représentation les orbitales moléculaires de TCNQ (DFT /B3LYP/6-31+G(d)).

III.2.2.3- Etude des propriétés structurales de l'anion radical TCNQ^{•-}

Lors de la première réduction de la molécule TCNQ, on obtient le radical anion TCNQ^{•-} (voir le chapitre I), qui présente une conformation géométrique plane ($\phi = 0$) de symétrie D_{2h} .

Les paramètres géométriques optimisés du TCNQ^{•-} en symétrie D_{2h} sont reportés dans le tableau (III.8).

Les paramètres expérimentaux de TCNQ^{•-} ont été déterminés par Torrance et coll. [36].

Tableau III.8: Résultats de calcul des paramètres géométriques de TCNQ⁻

Paramètres		DFT/B3LYP 6-31+G(d)	MP2/ 6-31+G(d)	EXP [36]
longueurs des liaisons en (A°)	a	1.377	1.377	1.362
	b	1.426	1.428	1.424
	c	1.433	1.420	1.413
	d	1.416	1.420	1.417
	e	1.171	1.166	1.149

Au cours de la première réduction, on peut remarquer que les longueurs de liaisons doubles augmentent et les longueurs de liaisons simples diminuent, tandis que les longueurs des liaisons cyanure ont une certaine tendance à croître.

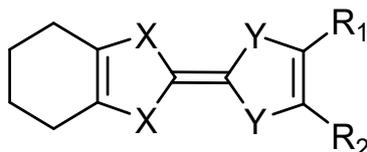
Tableau III.9 : Résultats de calcul des charges de Mulliken de TCNQ⁻

(DFT /B3LYP/6-31+G(d)).

Atomes	Charge
C1	- 0.800
C2	- 0.800
C3	1.680
C4	- 0.800
C5	- 0.800
C6	1.680
C7	0.7 88
C8	- 0.311
C9	- 0.311
C10	0.788
C11	- 0.311
C12	- 0.311
N13	- 0.572
N14	- 0.572
N15	- 0.572
N16	- 0.572
H	0.198

III.3- Etude des complexes de transfert de charge (CTC)

Pour réaliser cette étude nous choisissons une série de complexes de transfert de charge (CTC) issus de la famille donneurs- π -TCNQ. En effet, ces donneurs sont des dérivés de la molécule TTF, ces dérivés possèdent une forme générale qui est présentée dans la figure III.8.



(A1) X=Y=S, R₁ = R₂ = H [38]

(A2) X=Y=S, R₁ = R₂ = CH₃ [38]

(A3) X=Y=S, R₁ = R₂ = (CH₂)₃ [38]

(A4) X=Y=S, R₁ = R₂ = (CH₂)₄ [39]

(A5) X=Se, Y=S, R₁ = R₂ = CH₃ [40]

(A6) X=Se, Y=S, R₁ = R₂ = (CH₂)₃ [41]

(A7) X=Se, Y=S, R₁ = R₂ = (CH₂)₄ [40]

(A8) X=S, Y=Se, R₁ = R₂ = (CH₂)₃ [41]

Figure III.8 : La série des donneurs- π .

Le tableau (III.10) présente les caractères énergétiques des complexes de transfert de charge tels que : les orbitales moléculaires HOMO des donneurs- π , et la différence ΔE entre les énergies des orbitales HOMO des donneurs- π et LUMO de TCNQ, et les facteurs expérimentaux de ces complexes.

Les paramètres HOMO, LUMO et ΔE ont été calculés par la méthode DFT B3LYP [2,3] avec la fonction de base 6-31+G(d), en utilisant le logiciel Gaussian 09[1], les facteurs expérimentaux sont réalisés par les références(Réf).

Tableau III.10 : Caractères énergétiques des complexes de transfert de charge et les facteurs expérimentaux.

Complexes de transfert de charge	HOMO des donneurs - π (a.u)	ΔE (a.u)	σ ($S.cm^{-1}$)	ρ ($e^- /$ molécule)	mode d'empilement	Réf
TTF-TCNQ	0.176	0.012	500	0.59	Séparé	[37]
A1-TCNQ	0.171	0.018	0.5, 3*	partiel	Séparé	[38]
A2-TCNQ	0.167	0.021	0.3*	partiel	Séparé	[38]
A3-TCNQ	0.166	0.022	4.10^{-4} *	-	-	[38]
A4-TCNQ	0.162	0.026	10^{-5} *	00	Alterné	[39]
A5-TCNQ	0.164	0.024	$1.0.10^{-5}$	0.2	Séparé	[40]
A6-TCNQ	0.169	0.019	150	0.82	Séparé	[41]
A7-TCNQ	0.164	0.024	$1.2. 10^{-5}$	0.2	-	[40]
A8-TCNQ	0.168	0.020	0.1	0.38	Séparé	[41]

* Mesure effectuée sur monocristal.

ΔE : gap énergétique E_{HOMO} (donneurs- π)- E_{LUMO} (TCNQ)

σ : conductivités.

ρ : taux de transfert de charge.

D'après les valeurs illustrées dans le tableau ci-dessus on remarque une bonne corrélation entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales de façon que la conductivité diminue l'écart énergétique augmente.

Cependant, ces résultats restent insuffisante pour déterminé le type des ces matériaux. Ces pour cela, nous avons besoin des autres facteurs pour déterminé le type des matériaux. Telles que : le taux de transfert de charge et le mode d'empilement.

D'après les valeurs de taux de transfert de charge (ρ) et le mode d'empilement, on remarque que :

Le complexe de transfert de charge A6-TCNQ présente un taux de transfert de charge partiel d'environ à $0.82 e^-$ / molécule. Cette valeur est comparable à celles des conducteurs connus, tels que Cu(PC)I ($0,33e^-$ / molécule)[42], TTF-TCNQ ($0,59e^-$ / molécule)[37] et HMTTF-TCNQ ($0,72e^-$ / molécule) [43], et un mode d'empilement séparé. Donc le complexe A6-TCNQ est un conducteur.

Les complexes A5-TCNQ, A7-TCNQ et A8-TCNQ ne sont pas des conducteurs, les valeurs du taux de transfert de charge sont dans la gamme $0,2$ à $0.38 e^-$ / molécule. Ces valeurs se trouvent dans une gamme qui favoriserait un comportement semi-conducteurs, et un mode d'empilement séparé. Donc ces complexes sont des semi-conducteurs

En fin, le complexe A4-TCNQ présente une absence de transfert de charge et un mode d'empilement Alterné. Donc ce matériau est un isolant.

A partir des résultats précédent et les valeurs de gap énergétique HOMO-LUMO et aussi les valeurs des conductivités, on conclue que les complexes de transfert de charge A1-TCNQ et A2-TCNQ sont des conducteurs, par contre, le complexe A3-TCNQ est un semi-conducteur. Ces résultats ont été confirmés par les travaux de J. M. Fabre et coll [38].

En fin, on conclure que quand le gap énergétique HOMO-LUMO est élevé, l'écoulement des électrons du donneur à l'accepteur est difficile, ce qui rend le complexe de transfert de charge isolant (Fig. III.9). Par contre si ce gap est faible, l'écoulement des électrons est facile, ce qui rend le complexe conducteur. D'autre part, si l'écart énergétique HOMO-LUMO est moins faible, l'écoulement des électrons du donneur à l'accepteur est moins difficile, ce qui rend le complexe de transfert de charge semi-conducteur.

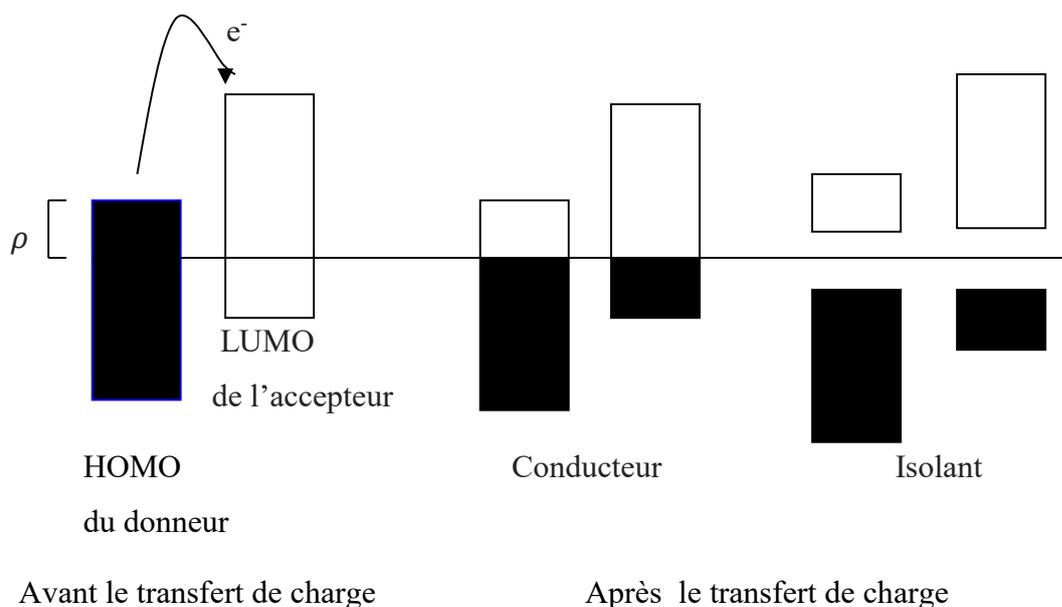


Figure III.9 : Mécanisme de transfert de charge.

III.4- Conclusion

Les résultats obtenus en utilisant les méthodes de calcul théorique: la théorie de la fonctionnelle de densité et Møller-Plesset de deuxième ordre nous ont permis de déterminer plusieurs propriétés moléculaires des composants de complexe de transfert de charge TTF-TCNQ.

La comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux calculés par les différentes méthodes de calcul, du donneur et de l'accepteur, donnent des valeurs similaires soit au niveau structurale que électronique.

L'étude électronique des complexe de transfert de charge issus de la famille TTF-TCNQ présente des résultats similaires entre les résultats expérimentaux et la méthode de calcul la théorie de la fonctionnelle de densité. Toutefois, étant donné la complexité des phénomènes chimiques, il semble exclu que cet outil remplace les méthodes expérimentales. Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, la conductivité de tels systèmes était essentiellement due à deux facteurs fondamentaux, l'un d'ordre structural et l'autre d'ordre électronique. Le premier nécessite la présence d'une structure cristalline composée de pile régulière séparé de donneurs (D) et accepteurs (A) ... DDD-AAA ... [44], tandis que le second est un transfert d'électrons partielle ($0 < \rho < 1$) entre ces deux espèces. Tous les facteurs, structures mixtes alterné en

pile ... DAD-DAD ; l'absence d'un transfert de charge (complexe moléculaire) ou un transfert de charge complet (complexe ionique), conduisent à un matériau isolant [45,46].

Références bibliographiques

- [1] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, et D. J. Fox, *Gaussian, Inc., Wallingford, CT.*, **2009**.
- [2] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 5648.
- [3] C. Lee, W. Yang, et R. G. Parr, *Phys. Rev. B.*, **1988**, 37, 785.
- [4] A. D. Becke, *Phys. Rev.* , **1988**, 38, 3098.
- [5] S. J. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **1980**, 58, 1200.
- [6] J. P. Perdew, *Phys. Rev.* **1986**, 33, 8822.
- [7] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, **1934**, 46, 618.
- [8] W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1969, 51, 2657.
- [9] R. A. Kendall, T. H. Dunning, R.J. Harrison, *J. Chem. Phys.*, **1992**, 96, 6796.
- [10] S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 1293.
- [11] A. F. Garito et A. J. Heeger, *Accounts Chem. Res.*, **1974**, 7, 232.
- [12] R. C. Wheland, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 3926.
- [13] P. Nielsen, A. Epstein et D. Sandman, *Solid State Commun.*, **1974**, 15, 53.
- [14] J. Torrance et B. Silverman, *Phys. Rev.*, **1977**, 15, 788.
- [15] R. Metzger, *J. Chem. Phys.*, **1975**, 63, 5090.
- [16] J. Ladlk, A. Karpfen, G. Stollhoff, P. Fulde, *Chem. Phys.*, **1975**, 7, 267, 277.
- [17] I. Hargittai, J. Brunvollb, M. KolonitC, V. Khodorkovskyd, *J. Mol. Struct.*, **1994** 317, 273, 277.
- [18] C. Katan, *J. Chem. Phys.*, 1999, 103, 1407.
- [19] C.H. Wei, *Acta Crystallogr.*, **1985**, 41, 1768.

- [20] C. Ouahes , *Chimie Organique* ., **2009**, 85.
- [21] P. Rani, R.A. Yadav, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* ., **2012**, 99 ,303, 315.
- [22] E.M. Engler, B.A. Scott, S. Etemad, T. Penney, V.V. Patel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 5909, 5916.
- [23] D.L. Coffen, J.Q. Chambers, D.R. Williams, P.E. Garrett, N.D. Canfield, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 2258, 2268.
- [24] R. Gleiter, E. Schmidt, D. O. Cowan and J. P. Ferraris, *J. Electron. Spectrosc.*, **1973**, 2, 207, 210.
- [25] B.I. Bennett, F. Herman, *Chem. Phys. Lett.*, **1975**, 32, 334, 337.
- [26] M. Trsic, W.G. Laidlaw, *Int. J. Quantum. Chem.*, **1982**, 21, 557, 563
- [27] R. Zahradnik, P. Csky, S. Hiinig, G. Kiesslich et D. Scheutzow, *Int. J. Sulfur Chem. Part C.*, **1971**, 6, 109.
- [28] R. Galeiter, M. Kobayashi, J. Spanet- larsen, J. P. Farraris, A. N. Bloch, K. Bechgaard, D. O. Cowan, *Ber. Busenges. Phys. Chem.*, **1975**, 79, 1218, 1226.
- [29] A.S. Batsanov, M.R. Baryce, J. N. Heaton, A.J. Moore, P.J. Skabara, J. A.K. Howard, E. Orti, P.P. Viruela, R. Viruela, *J. Mater. Chem.*, **1995**, 5, 1689, 1996.
- [30] R. Andreu, J. Garin, J. Orduna, *Tetrahedron.*, **2001**, 57, 7883, 7892.
- [31] C. Katayama, M. Honda, H. Kumagai, J. Tanaka, G. Saito, H. fnokuchi, *Bull. Chem. Soc.* , **1995**, 58 , 2272.
- [32] D.J. Sandman, T.J. Holmes, D.E. Warner, *J. Org. Chem.*, **1979**, 44, 880, 882.
- [33] S. Hunig, G. Kiesslich, H. Quast, D. Scheutzow, *Liebigs. Ann. Chem.*, **1973**, 310, 323.
- [34] R.E. Long, R.A. Sparks, K.N. Trueblood, *Acta Cryst.* , **1965**, 18, 932.
- [35] U. M. Rabie, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2012**, 33, 10, 3448, 3450.
- [36] G.J. Ashwell, D.D. Eley, A. Harpper, A.C. Torrance, S.C. Wallwork, M.R. Willis, *Acta Cryst.*, **1977**, 33, 2258.
- [37] J. Ferraris, D.O. Cowan, V. Walatka, J.H. Perstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 948.
- [38] J. M. Fabre, A. K. Gouasmia et L. Giral, *Synthetic Metals.*, **1990**, 35, 57, 64.
- [39] D. Chasseau et J. Gaultier, J.M. Fabre, L. G. Ral, *Acta Cryst.*, **1982**, 38, 1632, 1635.
- [40] J. M. Fabre, J. Amouroux, L. Giral, D. Chasseau, *Synthetic Metals.*, **1991**, 41, 43, 2049, 2052.
- [41] K. E. Kacemi et M. Lamache, *Electro. Chem.*, **1986**, 1197, 1204.

- [42] L. Kaboub, S. Fradj et A.K Gouasmia , *Molecules.*, **2006**, 11, 776,785.
- [43] E. Fanghanel, G. Schukat, J. Schuzendubel, W. Humsch, *J. Prakt. Chem.*, **1983**, 325, 976.
- [44] J.P. Ferraris, D.O. Cowan, V. Valatka, J.H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 948.
- [45] K. Bechgaard, J. R. Andersen, *Physics and chemistry of low dimensional solids.*, **1980**, 247, 267.
- [46] J.M. Fabre, E. Torreilles, M. Vigroux, L. Giral, *J. Chem. Res.* , **1980**, 4564.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons appliqué les méthodes de la chimie quantique sur les complexes à transfert de charge issus de la famille de donneur- π -TCNQ. Cette étude comporte :

- une étude des composants de complexe à transfert de charge TTF-TCNQ.
- une étude des complexes à transfert de charge dérivés de TTF-TCNQ.

Deux méthodes de modélisation moléculaire ont été utilisées dans notre travail : la théorie de la fonctionnelle de densité DFT et Møller-Plesset de deuxième ordre MP2. Des différentes fonctions de base ont été utilisées pour déterminer les paramètres structuraux des molécules tétrathiafulvalène (TTF), TTF^{+•} et tétracyanoquinodiméthane (TCNQ), TCNQ^{•-} et les paramètres électroniques des molécules.

La méthode DFT (B3LYP/6-31+G(d)) a été utilisée pour déterminer les paramètres énergétiques des complexes à transfert de charge dérivée de TTF-TCNQ. Le calcul des paramètres énergétiques a permis de prédire le type de matériaux.

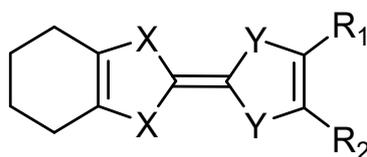
La comparaison des paramètres structuraux entre les données expérimentales et les résultats obtenus par les deux méthodes théoriques (théorie de la fonctionnelle de densité DFT et Møller-Plesset de deuxième ordre MP2) a confirmé l'efficacité de ces méthodes.

En fin, les résultats obtenus révèlent une forte corrélation entre les données structurales et les propriétés physico-chimiques de quelques molécules organiques issus de la famille de complexe à transfert de charge donneur- π -TCNQ.

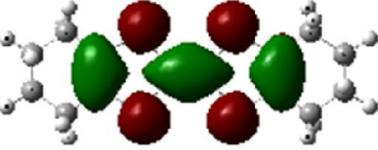
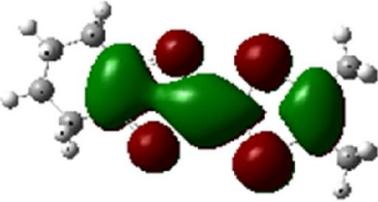
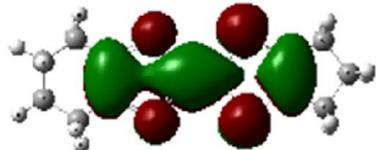
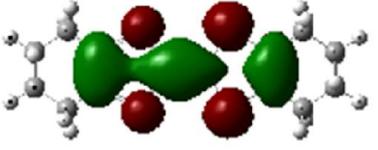
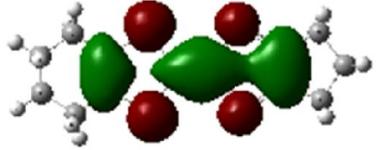
Annexe

Annexe

Orbitales moléculaires frontières des donneurs- π (GaussView 5.0.8)



donneurs- π	HOMO
<p>A1</p> <p>X=Y=S</p> <p>R₁ = R₂ = H</p>	
<p>A2</p> <p>X=Y=S</p> <p>R₁ = R₂ = CH₃</p>	
<p>A3</p> <p>X=Y=S</p> <p>R₁ = R₂ = (CH₂)₃</p>	

<p>A4 $X=Y=S$ $R_1 = R_2 = (CH_2)_4$</p>	
<p>A5 $X=Se, Y=S$ $R_1 = R_2 = CH_3$</p>	
<p>A6 $X=Se, Y=S$ $R_1 = R_2 = (CH_2)_3$</p>	
<p>A7 $X=Se, Y=S$ $R_1 = R_2 = (CH_2)_4$</p>	
<p>A8 $X=S, Y=Se$ $R_1 = R_2 = (CH_2)_3$</p>	

Energies des orbitales moléculaires en (a.u)
(DFT /B3LYP/6-31+G(d))

Orbitales Donneurs- π	LUMO	LUMO+1	LUMO+2
A1	-0.03953	-0.01652	-0.00978
A2	-0.03769	-0.01083	-0.00708
A3	-0.03710	-0.01021	-0.00653
A4	-0.03890	-0.01027	-0.00372
A5	-0.05021	-0.01145	-0.00793
A6	-0.04725	-0.01277	-0.01175
A7	-0.04918	-0.01123	-0.00666
A8	-0.04647	-0.01318	-0.01127

Résumé

Le présent travail comporte une étude par modélisation moléculaire sur les complexes de transfert de charge de type TTF-TCNQ, dans le but de corrélation entre les données structurales et les propriétés physico-chimiques des complexes étudiés.

Les méthodes de modélisation moléculaire utilisées dans notre travail sont : DFT (B3LYP/ BVP86), MP2 avec différente fonction de base .Ces méthodes ont été utilisées pour déterminer les paramètres structuraux, électroniques et énergétiques associés aux molécules étudiées.

Les résultats obtenus montrent une forte corrélation entre les valeurs expérimentales et prédites des activités électriques.

Mots clé : Conducteur moléculaire, TTF, TCNQ, Transfert de charge, Conductivité.

Abstract

This includes work by a molecular modeling study of the charge transfer complex type TTF-TCNQ, the purpose of correlation between structural data and physico-chemical properties of the complexes studied.

The methods used in molecular modeling of our work are: DFT (B3LYP / BVP86), with different function MP2 .These basic methods have been used to determine the structural, electronic and energy parameters associated with the molecules studied.

The results show a strong correlation between experimental and predicted values of the electrical activities.

Keywords : Molecular conductor, TTF-TCNQ, Charge transfer , Conductivity.

ملخص

يشمل هذا العمل دراسة أجريت بالتمنجة الجزيئية على المعقدات الناقلة للشحنة من نوع TTF-TQNC , من اجل الربط بين المعطيات التجريبية والخصائص الفيزيوكيميائية للمعقدات المدروسة. طرق النمذجة الجزيئية المستخدمة في هذا العمل هي : (MP2,DFT(B3LYP,BVP86) مع مختلف الدوال الأساسية . هذه الطرق تستعمل لتحديد الثوابت البنيوية، و الإلكترونية والطاقة المرتبطة بالجزيئات المدروسة. النتائج المتحصل عليها أظهرت وجود علاقة قوية بين القيم التجريبية وتوقع النشاط الكهربائي.

الكلمات المفتاحية: النواقل الجزيئية, TTF , TCNQ, انتقال الشحنة, الناقلة.