

*République Algérienne Démocratique et Populaire*  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la recherche Scientifique**

Université Constantine 1  
Faculté des Sciences Exactes  
Département de Chimie

N° d'ordre : .....

Série : .....

# **THÈSE**

Pour l'obtention du diplôme

## **DE DOCTORAT EN SCIENCES EN CHIMIE THÉORIQUE**

Option : CHIMIE DU SOLIDE ET DES MATÉRIAUX

### **THÈME**

**ÉTUDE EN MÉTHODE DFT DE LA STRUCTURE  
ÉLECTRONIQUE ET DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE  
SELS À TRANSFERT DE CHARGE**

Présentée Par : **Youghourta BELHOCINE**

Soutenue le 28 Avril 2013

Devant la commission d'examen:

Mr Khalfallah Omar	Président de jury	Université de Constantine	Professeur
Mr Rahmouni Ali	Examineur	Université de Saida	Professeur
Mr Benlecheb Tahar	Examineur	Université de Khenchela	Maître de Conférences
Mme Bencharif Leila	Rapporteur	Université de Constantine	Professeur

*À Mes Parents*

*À Mon Épouse*

*À Mes Frères Et Soeurs*

*À Toute Ma Famille*

*À Mon Ange Malak*

## *Remerciements*

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie des matériaux de Constantine sous la direction de Madame Bencharif Leila et Monsieur Bencharif Mustpaha.*

*Je tiens à leur exprimer ma profonde gratitude pour avoir dirigé et encadré ce travail avec enthousiasme et détermination.*

*Je remercie Monsieur Benlecheb Tahar et Madame Bencheraiet Reguia pour leur soutien.*

*Je remercie également Messieurs, Khalfallah Omar, Rahmouni Ali et Benlecheb Tahar d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse et d'évaluer ce travail.*

*Un grand merci à tous les membres du laboratoire de chimie des matériaux (Yacine, Adel, Lotfi, Madjid, Youcef, Asma, Farah, Sabah, Salima, Amel, Ikram et Amar)*

*J'exprime mes chaleureux remerciements à mes collègues et amis de longue date, Hadjadj Adel, Zaiter Hichem, May Abdelghani, Rafik Bensegueni, Boulfefel Salah Eddine, Benzebeiri Doreir, Ikram Hamlaoui, Sétifi Zouaoui, Moulahem Shehrazed, Tayeb Fayçal et sa femme Madame Tayeb Akila.*

*Merci infiniment à Nadia Nebbache pour ses précieux conseils, sa générosité, et ses encouragements incessants.*

*Enfin, merci à tous ceux que j'ai oublié.*

# TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
----------------------------	---

## CHAPITRE I

<b>ÉTUDE DES SELS À TRANSFERT DE CHARGE À BASE DE TÉTRATHIOFULVALÈNE ASSOCIÉS AUX ANIONS POLYOXOMÉTALLATES.....</b>	<b>2</b>
I-1. Introduction.....	3
I-2. Structure géométrique des composés de formule $(TTF)_6(H)(Et_4N)[XM_{12}O_{40}]$ .....	4
I-3. Interaction entre molécules TTF.....	8
I-4. Méthodologie et détails des calculs.....	8
I-5. Résultats et discussion.....	8
I-5-1. Structure de bande.....	9
I-5-2. Charges de Mulliken.....	10
I-5-3. Espèces isolées TTF, $TTF^{+\bullet}$ et $TTF^{2+}$ .....	10
I-5-3-1. Géométries optimisées.....	11
I-5-3-1-1. La molécule neutre TTF.....	11
I-5-3-1-2. Le radical cation $TTF^{+\bullet}$ .....	13
I-5-3-1-3. Le dication $TTF^{+2}$ .....	14
I-5-4. Étude en méthode TD-DFT.....	15
I-5-5. Conclusion.....	18
Références bibliographiques.....	19

## CHAPITRE II

<b>CRISTALLOCHIMIE ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES D'UNE FAMILLE DE CONDUCTEURS ET SUPRACODUCTEURS ORGANIQUES DE TYPE <math>(BEDT-TTF)_2X</math> .....</b>	<b>22</b>
II-1. Introduction .....	23
II-2. Arrangement structural .....	24
II-2-1. Description générale et structure électronique .....	25
II-2-2. Interaction entre molécules BEDT-TTF .....	27

II-3. Méthodologie et détails des calculs .....	29
II-4. Résultats et discussion .....	30
II-4-1. Densité d'états totale .....	30
II-4-2. Structure de bandes .....	30
II-4-3. Surface de Fermi .....	32
II-4-4. Rôle des interactions cation-cation et anion-cation .....	32
II-4-5. Espèces isolées BEDT-TTF, BEDT-TTF <sup>+</sup> et BEDT-TTF <sup>2+</sup> .....	33
II-4-5-1. La molécule neutre BEDT-TTF .....	33
II-4-5-2. Le radical cation BEDT-TTF <sup>+</sup> .....	35
II-4-5-3. Le dication BEDT-TTF <sup>2+</sup> .....	36
II-4-6. Étude en méthode TD-DFT .....	36
II-4-7. Conclusion .....	39
Références bibliographiques.....	40

## CHAPITRE III

### **ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS STRUCTURALES ET OPTIQUES DE MATÉRIAUX HYBRIDES .....44**

III-1. Introduction.....	45
III-2. Description générale.....	45
III-2-1. Description de la structure géométrique du composé 0-HMTT .....	46
III-2-2. Description de la structure géométrique des composés 1-HMTT•BiCl <sub>3</sub> et 2-HMTT•BiBr <sub>3</sub> .....	47
III-2-3. Description de la structure géométrique du composé 3-HMTT•2BiBr <sub>3</sub> .....	49
III-2-4. Description de la structure géométrique du composé 4-HETT•2BiBr <sub>3</sub> .....	50
III-3. Propriétés optiques et dimensionnalité.....	52
III-4. Méthodologie et détails des calculs .....	53
III-5. Résultats et discussion .....	54
III-5-1. Approche qualitative en méthode Huckel étendue .....	54
III-5-1-1. Structure de bande .....	54
III-5-1-2. Diagramme d'énergies des orbitales moléculaires .....	55
III-5-2. Étude en méthode DFT .....	56
III-5-3. Étude en méthode TD-DFT .....	60
III-5-4. Géométries optimisées .....	61

III-5-5. Analyse des orbitales frontières .....	63
III-6. Conclusion.....	64
Références bibliographiques.....	65
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>67</b>
<b>ANNEXE 1</b>	
Méthodes de calcul de la chimie quantique.....	69
<b>ANNEXE 2</b>	
Exemple d'application avec le code ADF.....	91

## **LISTE DES ABRÉVIATIONS**

TTF	Tétrathiofulvalène
TCNQ	Tétracyanoquinodiméthane
TSF	Tétrasélénofulvalène
BEDT-TTF	Bis(éthylènedithio)tétrathiofulvalène
TMTTF	Tétraméthyltétrathiofulvalène
TMTSF	Tétraméthyltétrasélénofulvalène
BETS	Bis(éthylènedithio)tétrasélénofulvalène
HMTT	Hexakis(méthylthio)triphénylènes
HETT	Hexakis(éthylthio)triphénylènes
HiPTT	Hexakis(isopropylthio)triphénylènes
LMCT	Ligand-Metal Charge Transfer
OA	Orbitale atomique
OM	Orbitale moléculaire
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
RHF	Restricted Hartree Fock
UHF	Unrestricted Hartree Fock
PCM	Polarizable Continuum Model
HF	Hartree Fock
STO	Slater Type Orbital
GTO	Gaussian Type Orbital
DFT	Density Functional Theory
TD-DFT	Time-Dependent Density Functional Theory
LDA	Local Density Approximation
GGA	Generalized Gradient Approximation
ZORA	Zeroth Order Relativistic Approximation
ADF	Amsterdam Density Functional
EHT	Extended Hückel Theory
NLO	Nonlinear Optics
CCSD	Coupled-Cluster Singles Doubles
MP2	Møller-Plesset (second order)
BCS	Bardeen-Cooper-Schrieffer
FET	Field-Effect Transistor

PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
BP	Becke-Perdew
TZP	Triple-Zeta plus Polarization
cc-pVTZ	correlation consistent-polarized Valence Triple-Zeta
cc-pVQZ	correlation consistent-polarized Valence Quadruple-Zeta
aug-cc-pVTZ	augmented correlation-consistent polarized Valence Triple-Zeta

## **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

L'objet de cette thèse est de proposer une étude théorique rationnelle aussi bien au niveau moléculaire qu'en solide des propriétés électroniques et structurales originales des matériaux moléculaires à transfert de charge.

Durant les dernières décennies, nous avons assisté à un développement fulgurant des matériaux moléculaires, ces matériaux peuvent présenter des propriétés physiques remarquablement riches, telle la supraconductivité, le magnétisme, l'optique non linéaire (NLO) et particulièrement les propriétés photovoltaïques, en vue de l'exploitation de nouvelles ressources énergétiques prometteuses et non polluantes. Leur synthèse facile, leur flexibilité et la coexistence dans ces systèmes de plusieurs propriétés physiques les rend très intéressants.

L'association de systèmes accepteurs d'électrons tel les polyoxométallates à structure de Keggin ou anions monovalents de type  $I_3$ ,  $IBr_2$ ,  $I_2Br$  et  $Cu(SCN)_2$  aux donneurs d'électrons organiques de type TTF et BEDT-TTF conduit à la formation de sels à transfert de charge.

Ce travail est organisé en trois chapitres.

Dans le premier et second chapitre, nous avons situé l'état de l'art du sujet en décrivant l'ensemble des composés étudiés à base de TTF et BEDT-TTF. Les propriétés structurales et électroniques de ces composés sont analysées au moyen de calculs élaborés avec différentes méthodes de chimie théorique.

Le troisième chapitre porte sur l'étude d'une famille de matériaux moléculaires hybrides semi-conducteurs en tentant de corrélérer leur dimensionnalité aux largeurs de bandes interdites, dont les propriétés optiques en dépendent.

Dans la conclusion, nous avons énoncé et résumé les résultats obtenus.

Dans la dernière partie, nous avons rassemblé sous formes d'annexes, le formalisme des méthodes et un exemple d'application.

## **CHAPITRE I**

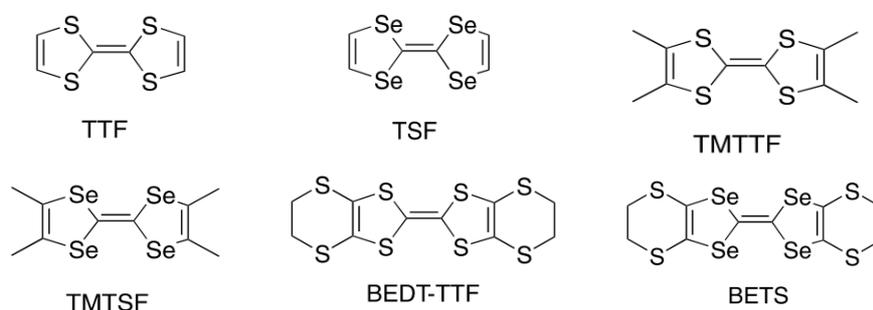
# **ÉTUDE DES SELS À TRANSFERT DE CHARGE À BASE DE TÉTRATHIAFULVALÈNES ASSOCIÉS AUX ANIONS POLYOXOMÉTALLATES**

## **I-1- Introduction :**

Les nouveaux matériaux hybrides organiques/inorganiques basés sur différents empilements de donneurs organiques<sup>1</sup> comportant des chaînes conjuguées  $\pi$ , avec un réseau inorganique accepteur d'électrons comme les polyoxométallates<sup>2-5</sup> présentent l'avantage d'être solubles dans les solutions aqueuses et non aqueuses, de posséder différentes charges et formes géométriques. Ce type de composé est doté des propriétés des entités organiques et inorganiques et sont au centre de recherches importantes à cause de la richesse des propriétés physiques qu'ils peuvent présenter telles que le magnétisme<sup>6</sup>, la supraconductivité<sup>7</sup> et les propriétés optiques non linéaires<sup>8</sup>.

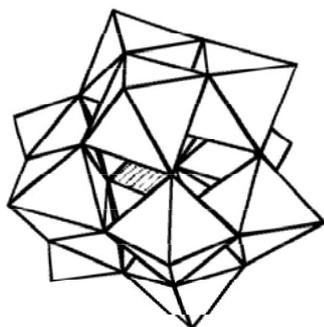
Au début des années soixante dix, Wudl et ses collaborateurs décrivent la synthèse du donneur organique tétrathiafulvalène (TTF)<sup>9</sup>, suivi en 1973 par la découverte du premier conducteur organique, le tétrathiafulvalène tétracyanoquinone (TTF-TCNQ)<sup>10</sup>. En 1979, Bechgaard et ses collaborateurs découvrent la première génération de supraconducteurs organiques dans des sels à base de tétraméthyltétraseleénafulvalène (TMTSF)<sup>11</sup>, appelés sels de Bechgaard.

Les molécules TTF et leurs dérivés (Schéma I-1) constituent une branche importante dans le domaine de la synthèse des conducteurs organiques, à cause de leur faible potentiel d'ionisation. Ce sont d'excellents donneurs d'électrons. Les polyoxométallates possèdent un caractère hautement accepteur et sont de véritables pompes électroniques<sup>12</sup>. Ils peuvent aussi s'oxyder partiellement, ce qui permet d'élaborer des matériaux hybrides à valence mixte.

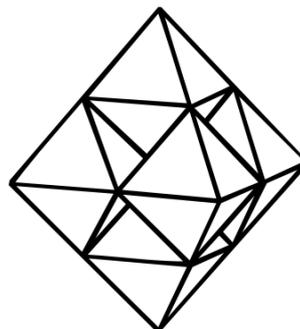


*Schéma I-1. Structure de quelques donneurs organiques*

La structure des polyoxométallates consiste essentiellement en un assemblage d'octaèdres  $MO_6$  ( $M = Mo, W, Nb, V, Ta$ ). Différents composés hybrides sont obtenus par association de molécules TTF avec des polyanions de type Keggin<sup>13,14</sup> ou Lindqvist<sup>15</sup> (Schéma I-2), à l'exemple des  $TTF_6(Et_4N)[XM_{12}O_{40}]$  ( $M = Mo, W$  et  $X = Si, P$ ),  $TTF_2[M_6O_{19}]$  et  $TTF_3[M_6O_{19}]$  ( $M = Mo, W$ ), d'autres sels à base de  $TMTSF$ <sup>16</sup>,  $TMTSF_3[PMO_{12}O_{40}]$ ,  $TMTTF$ <sup>17</sup>,  $TMTTF_2[M_6O_{19}]$  ( $M = Mo, W$ ) et  $TMT-TTF$ <sup>18</sup>,  $TMT-TTF_4[PMO_{12}O_{40}]$  ont été reportés.



Polyanion type Keggin  
 $[XM_{12}O_{40}]^{P-}$



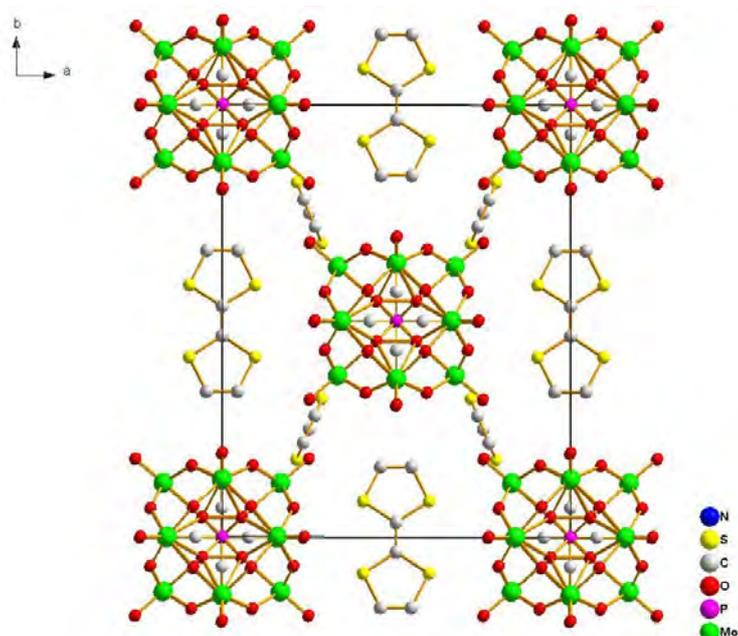
Polyanion type Lindqvist  
 $[M_6O_{19}]^{9-}$

*Schéma I-2. Quelques types de polyanions utilisés avec les TTF pour la synthèse de sels hybrides*

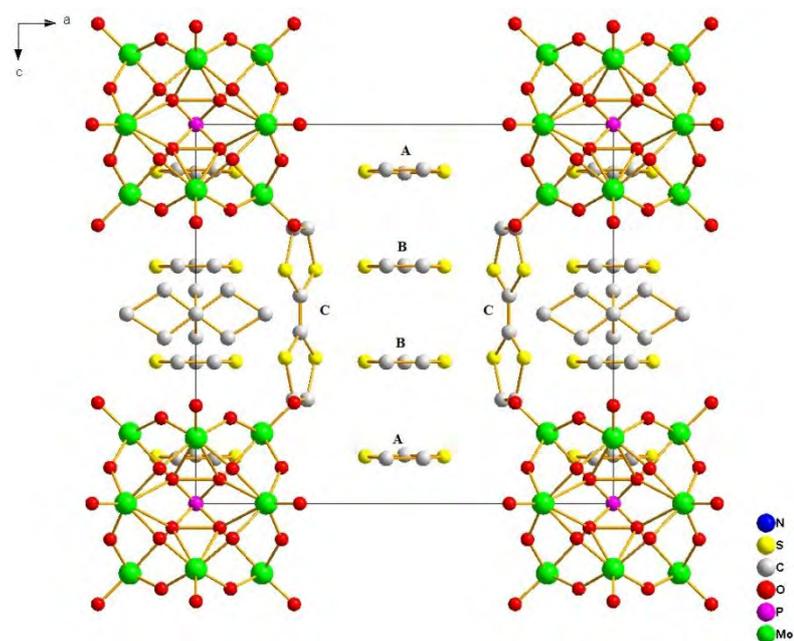
Dans ce chapitre, nous avons entrepris des calculs de type Hückel étendu et en méthode DFT au niveau moléculaire et périodique pour déterminer la structure de bandes et éclaircir le problème de charge souvent rencontré dans ces sels.

## **I-2- Structure géométrique des composés de formule $(TTF)_6(H)(Et_4N)[XM_{12}O_{40}]$**

Nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales et physiques d'une famille de quatre composés<sup>19</sup> du sel  $(TTF)_6(H)(Et_4N)[XM_{12}O_{40}]$  (composé **1**  $X = P, M = W$ ; composé **2**  $X = Si, M = W$ ; composé **3**  $X = P, M = Mo$ ; composé **4**  $X = Si, M = Mo$ ). Ces composés sont isostructuraux et cristallisent dans le groupe d'espace  $Cmmm$  du système orthorhombique. Les structures cristallines sont constituées d'entités  $XM_{12}O_{40}$  et de trois molécules TTF indépendantes notées A, B et C. (Figure I-1 et I-2)

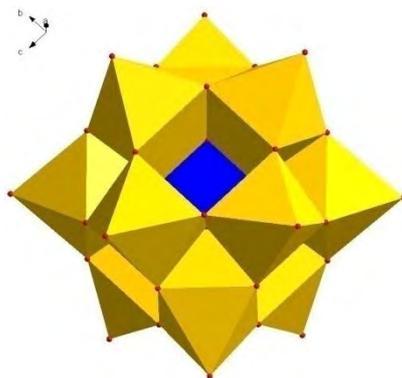


*Figure I-1. Maille cristalline du composé 3 selon l'axe  $c$   
(Pour la clarté, les atomes d'hydrogènes sont omis)*



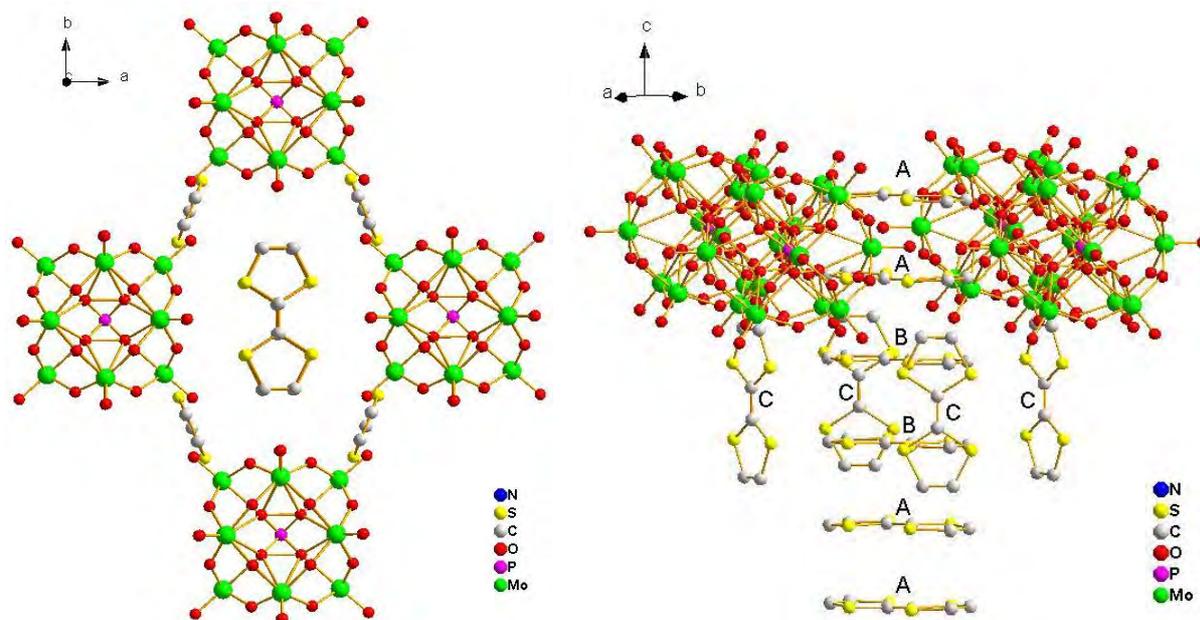
*Figure I-2. Projection de la maille cristalline du composé 3 selon le plan  $(ac)$   
Vue des molécules TTF (A, B et C)*

Dans ces composés, les molécules TTF de type A et B s'empilent régulièrement le long de l'axe  $\vec{c}$ . Les entités  $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$  possèdent une structure de type  $\alpha$ -Keggin<sup>20</sup>, cette structure est décrite par l'association d'octaèdres  $\text{MO}_6$  partageant en commun des arêtes pour former quatre groupements trimétalliques  $\text{M}_3\text{O}_{13}$  avec des sommets communs. Les quatre motifs  $\text{M}_3\text{O}_{13}$  entourent l'atome central X dans un environnement tétraédrique comme illustré sur la figure ci-dessous



*Représentation des polyèdres de l'anion de Keggin*

L'environnement autour des molécules TTF de type A et B est différent. Quatre molécules TTF de type C entourent un dimère TTF de type B de chaque tétramère. Chaque dimère TTF de type A est entouré par quatre groupes polyoxoanions (Figures I-3).



*Figures I-3. Environnement géométrique des molécules TTF (A, B et C) dans le composé 3*

Les composés 1, 2, 3 et 4 sont isostructuraux, on s'intéresse particulièrement au système organique TTF (Figure I-4), dont les propriétés structurales sont résumées dans le tableau I-1.

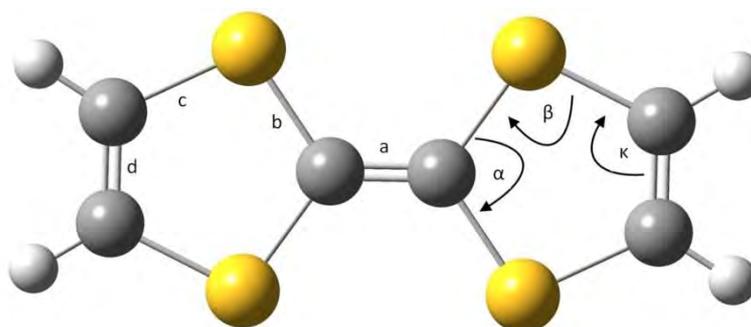


Figure I-4. Structure moléculaire du TTF

Tableau I-1. Données structurales - distances en (Å) et angles en (°)

TTF	Composé 1 (TTF) <sub>6</sub> (H)(Et <sub>4</sub> N) [PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]			Composé 2 (TTF) <sub>6</sub> (H)(Et <sub>4</sub> N) [SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]			Composé 3 (TTF) <sub>6</sub> (H)(Et <sub>4</sub> N) [PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]			Composé 4 (TTF) <sub>6</sub> (H)(Et <sub>4</sub> N) [SiMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
<b>a</b>	1,326	1,326	1,304	1,316	1,316	1,302	1,315	1,365	1,369	1,360	1,379	1,353
<b>b</b>	1,739	1,754	1,758	1,741	1,748	1,767	1,737	1,731	1,750	1,720	1,729	1,758
<b>c</b>	1,739	1,761	1,758	1,717	1,798	1,753	1,716	1,725	1,754	1,710	1,730	1,740
<b>d</b>	1,307	1,404	1,378	1,268	1,299	1,394	1,369	1,341	1,307	1,422	1,323	1,337
<b>α</b>	113,19	114,15	113,57	112,48	113,81	112,87	113,48	115,18	114,29	115,30	115,64	113,74
<b>β</b>	96,06	96,90	96,41	95,49	96,12	97,28	96,68	95,11	95,11	96,64	94,55	95,60
<b>κ</b>	117,33	115,95	116,81	118,27	116,95	116,20	116,57	117,28	117,75	115,71	117,62	117,53

Les molécules de type A et B forment un empilement colonnaire monodimensionnel parallèle à la direction cristallographique  $\vec{c}$  avec un enchaînement de type ....AABBAA.... . Elles sont cristallographiquement indépendantes (ne sont pas reliées par translation suivant l'axe  $\vec{c}$ ).

On observe différentes interactions intr chaîne S...S et trois distances interplanaires  $d_{AA}$ ,  $d_{AB}$  et  $d_{BB}$  (Tableau I-2).

Tableau I-2. Interactions S...S intr chaîne et distances interplanaires en (Å)

Interaction (S...S) et distance interplanaire (d)	Composé 1	Composé 2	Composé 3	Composé 4
S...S (AA)	3,47	3,52	3,49	3,49
S...S (AB)	3,57	3,53	3,53	3,53
S...S (BB)	3,58	3,57	3,53	3,53
S...S (BC)	3,51	3,47	3,48	3,48
$d_{AA}$	3,48	3,55	3,52	3,53
$d_{AB}$	3,58	3,52	3,51	3,51
$d_{BB}$	3,54	3,57	3,55	3,55

Les distances interplanaires  $d_{AA}$ ,  $d_{AB}$  et  $d_{BB}$  sont légèrement différentes, puisque les interactions S...S intrachaine sont plus faibles entre les molécules de type B. Une légère tétramérisation selon l'axe  $\vec{c}$  avec un enchaînement de répétition BAAB est alors observée.

### **I-3. Interaction entre molécules TTF**

Nous avons utilisé le code Caesar<sup>21</sup> en base double zéta, pour calculer les intégrales de recouvrement  $S_{ij}$  ( Tableau I-3)

*Tableau I-3. Intégrales de recouvrement entre molécules TTF*

Intégrale de recouvrement $ S_{ij} $ entre molécules TTF	Composé 1	Composé 2	Composé 3	Composé 4
$S_{ij}$ (A-A)	0,0509	0,0456	0,0482	0,0475
$S_{ij}$ (A-B)	0,0424	0,0469	0,0466	0,0464
$S_{ij}$ (B-B)	0,0455	0,0435	0,0445	0,0447
$S_{ij}$ (B-C)	0,0020	0,0018	0,0015	0,0015
$S_{ij}$ (A-C)	0,0002	0,0002	0,0003	0,0003

Les distances interplanaires, les interactions S...S et les intégrales de recouvrement calculées pour les molécules TTF, indiquent que la charge répartie sur chaque molécule A, B et C n'est pas la même.

### **I-4. Méthodologie et détails des calculs**

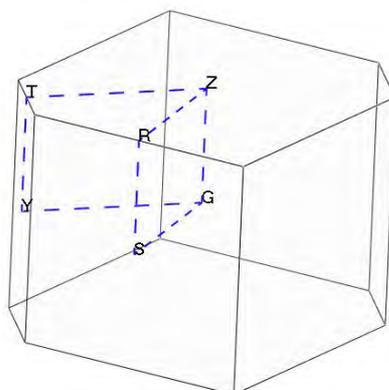
Nous avons entrepris une étude à l'état solide pour déterminer les structures de bandes dans le cadre de l'approximation des pseudo-potentiels avec la fonctionnelle PBE. À l'état moléculaire, nous avons utilisé les méthodes DFT, MP2<sup>22</sup>, CCSD<sup>23</sup> sur les espèces TTF, TTF<sup>+•</sup> et TTF<sup>2+</sup>. Dans le cadre TD-DFT, nous avons utilisé le code GAUSSIAN<sup>24</sup> pour la description des états excités. Diverses fonctionnelles (BPV86<sup>25,26</sup>, B3LYP<sup>27</sup>, B3P86<sup>28,29</sup>) ont été testées avec plusieurs fonctions de base, celles de Pople<sup>30,31</sup> 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-311G+(d,p), 6-311++G(d,p) et les bases à corrélations consistantes polarisées de Dunning<sup>32-35</sup>, cc-pVTZ, cc-pVQZ et aug-cc-pVTZ.

Les calculs périodiques et moléculaires ont été effectués sur les couches organiques TTF car les systèmes traités à l'état solide contiennent plus de 250 atomes par maille élémentaire, en plus des atomes lourds (W et Mo).

### **I-5. Résultats et discussion**

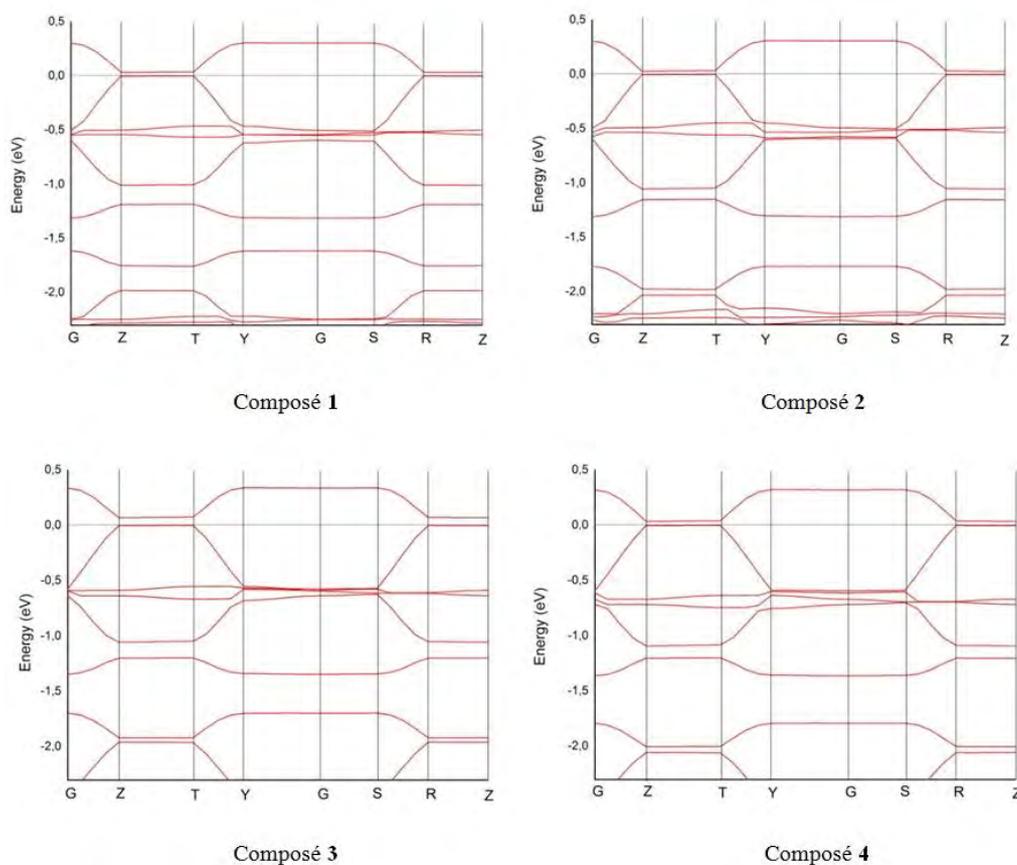
### I-5-1. Structure de bande

Les structures de bandes sont tracées selon les points de haute symétrie (G, Z, T, Y, S, R) qui correspondent respectivement aux vecteurs (0 0 0), (0 0 0,5), (0,5 0 0,5), (0,5 0,5 0), (0 0,5 0), (0 0,5 0,5) de la première zone de Brillouin.



*Première zone de Brillouin du système triclinique*

Les calculs montrent que les composés **1**, **2**, **3** et **4** sont semi-conducteurs (Figure I-5), en bon accord avec les résultats expérimentaux.



*Figure I-5. Structure de bande des composés 1, 2, 3 et 4*

Les bandes sont bien dispersées selon l'axe  $\vec{c}$  correspondant à la direction (G → Z) et les directions qui leur sont parallèles (T → Y) et (R → S), cette allure traduit de fortes interactions entre les molécules TTF de type A et B. Celles qui traversent les autres directions sont plates, les interactions sont alors faibles entre molécules TTF de type A et C d'une part et B et C d'autre part.

La conductivité attendue pour ces sels est essentiellement unidimensionnelle.

La capacité des polyoxoanions à accepter des électrons ou de piéger des protons lors de la synthèse des sels contenant des polyoxometallates, a posé un problème pour la détermination de la charge des molécules dans ces composés.

Ouahab et Coll.<sup>19</sup> ont proposé la formule générale  $[\text{TTF}]_2^0[\text{TTF}]_4^{2+}[\text{NEt}_4]^+[\text{H}]^+[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ , ainsi les quatre molécules TTF de type A et B portent une charge (+2), et les molécules TTF de type C sont neutres. Pour compenser les charges, les auteurs ont supposé la présence d'un proton. Ce fait est très commun dans la chimie des polyoxométallates<sup>5</sup>.

Bellito et Coll.<sup>36</sup> ont proposé la formule  $[\text{TTF}]_2^0[\text{TTF}]_4^{3+}[\text{NEt}_4]^+[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$  dans laquelle il n'est pas nécessaire d'incorporer un proton car la charge portée par les unités tétramères  $[\text{TTF}]_4$  est (+3), distribuée selon l'enchaînement  $\dots\text{D}^+\text{D}^+\text{D}^{+0.5}\text{D}^{+0.5}\dots$ .

Les structures de bandes calculées précédemment sur les chaînes  $[\text{TTF}]_2^0[\text{TTF}]_4^{2+}$  montrent un caractère semi-conducteur. Pour les chaînes  $[\text{TTF}]_2^0[\text{TTF}]_4^{3+}$  il est conducteur.

Ayant cinq électrons à placer sur quatre bandes, la troisième bande est donc à moitié remplie. La formule de Ouahab et Coll.  $[\text{TTF}]_2^0[\text{TTF}]_4^{2+}[\text{NEt}_4]^+[\text{H}]^+[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$  semble donc la plus probable pour ces composés.

Malgré la valence mixte des chaînes organiques, cette localisation électronique est due à la distorsion de Peierls dans les chaînes organiques unidimensionnelles qui subissent une légère tétramérisation.

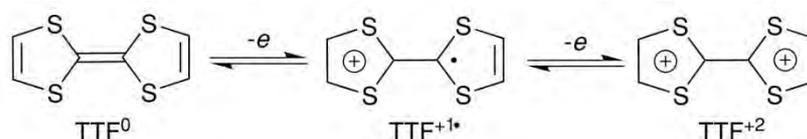
### **I-5-2. Charges de Mulliken**

Afin d'estimer la répartition de la charge totale (+2) sur les molécules A, B et C, nous avons calculé les charges de Mulliken. Elles indiquent une valeur de 0,52 à 0,58 pour les molécules TTF de type B. Elles sont légèrement supérieures à celles des molécules de type A dont la valeur est comprise entre 0,40 et 0,42. Pour les molécules de type C, elles sont presque nulles.

### **I-5-3. Espèces isolées TTF, TTF<sup>+</sup> et TTF<sup>2+</sup>**

Les molécules TTF suscitent un intérêt particulier en synthèse organique à cause de leur capacité à céder réversiblement un ou deux électrons pour obtenir un radical cation  $\text{TTF}^{+•}$  puis un dication  $\text{TTF}^{2+}$  (Schéma I-3).

Le caractère aromatique des formes oxydées leur confère une grande stabilité.

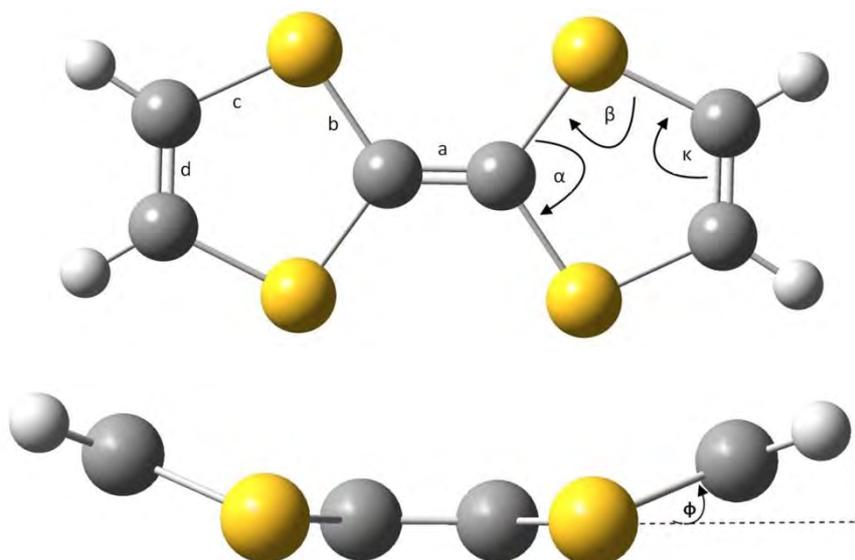


*Schéma I-3. Oxydation réversible du TTF*

### I-5-3.1 Géométries optimisées

#### I-5-3.1.1 La molécule neutre TTF

Plusieurs études théoriques<sup>37-44</sup> sur la géométrie de la molécule neutre TTF, ont été effectuées en adoptant essentiellement une conformation plane en symétrie  $D_{2h}$ . Les données expérimentales de la diffraction d'électrons en phase gazeuse de Hargittai<sup>45</sup> et coll. en 1994 ont permis de constater que la conformation la plus stable du TTF est la forme géométrique bateau<sup>46-50</sup>. Cette conformation non plane en symétrie  $C_{2v}$  présente un angle dièdre  $\phi$  de  $13,5^\circ$  (Figure ci-dessous), les résultats de l'optimisation géométrique des distances et angles du TTF en symétrie  $C_{2v}$  sont reportés dans le tableau I-4.



*Tableau I-4. Paramètres structuraux de la molécule TTF neutre optimisée  
(distances en (Å), angles en (°))*

Méthode	Base	a	b	c	d	$\alpha$	$\beta$	$\kappa$	$\theta$	$\phi$
<b>Exp.(réf 45)</b>		<b>1,354</b>	<b>1,758</b>	<b>1,739</b>	<b>1,338</b>	<b>114,2</b>	<b>94,5</b>	<b>117,6</b>	<b>123,5</b>	<b>13,5</b>
<b>DFT-BPV86</b>	6-311G+(d,p)	1,360	1,785	1,766	1,345	113,7	94,2	117,7	125,1	16,6
	cc-pVTZ	1,357	1,777	1,759	1,342	113,8	94,4	117,7	125	14,9
	aug-cc-pVTZ	1,357	1,777	1,758	1,342	113,8	94,5	117,7	125	14,8
	cc-pVQZ	1,358	1,773	1,755	1,342	113,8	94,5	117,7	125	15,2
<b>DFT-B3LYP</b>	6-311G+(d,p)	1,347	1,785	1,762	1,334	113,5	94,6	118	125	12,3
	cc-pVTZ	1,344	1,778	1,755	1,331	113,6	94,9	117,9	124,9	9,4
	aug-cc-pVTZ	1,344	1,777	1,755	1,331	113,6	94,9	117,9	124,8	9,1
	cc-pVQZ	1,345	1,774	1,751	1,331	113,6	94,9	117,9	124,8	10,1
<b>DFT-B3P86</b>	6-311G+(d,p)	1,347	1,770	1,751	1,333	113,8	94,4	117,8	124,9	14,5
	cc-pVTZ	1,344	1,763	1,745	1,330	113,9	94,6	117,8	124,8	12,7
	aug-cc-pVTZ	1,344	1,762	1,744	1,330	113,9	94,6	117,7	124,8	12,7
	cc-pVQZ	1,344	1,759	1,741	1,330	113,9	94,7	117,7	124,8	13,0
	cc-pV5Z	1,345	1,756	1,738	1,331	113,9	94,7	117,6	124,7	13,5
<b>MP2</b>	6-311G(d,p)	1,360	1,764	1,750	1,347	114,2	93,6	117,5	124,5	20,7
	cc-pVTZ	1,357	1,760	1,746	1,343	114,8	93,9	117,7	124,3	15,2
	aug-cc-pVTZ	1,357	1,758	1,747	1,344	114,8	93,8	117,6	124,4	16,6
<b>Full- MP2</b>	6-311G(d,p)	1,359	1,763	1,748	1,346	114,3	93,6	117,5	124,6	20,5
	cc-pVTZ	1,350	1,753	1,740	1,338	115	94	117,7	124,3	14,1
<b>CCSD</b>	6-31G(d,p)	1,347	1,780	1,761	1,338	114	94	117,9	124,6	16
<b>DFT-wB97XD</b>	cc-pVQZ	1,338	1,763	1,744	1,326	113,9	94,8	117,9	124,5	9,2

Nos calculs reproduisent de manière très satisfaisante les longueurs de liaisons et angles expérimentaux de la molécule TTF, particulièrement avec les méthodes MP2 et Full-MP2 en base cc-pVTZ. La fonctionnelle B3P86 estime mieux l'angle  $\phi$  et les distances C-S.

Cette fonctionnelle est connue pour sa performance<sup>51</sup> dans le calcul des paramètres structuraux de molécules contenant du soufre. La différence énergétique calculée en méthode MP2/cc-pVTZ entre la conformation bateau  $C_{2v}$  non plane et la conformation plane  $D_{2h}$  est très faible, elle est de l'ordre de 0,24 Kcal/mole, ce qui est en faveur d'une grande flexibilité<sup>52</sup> de la molécule TTF, cette propriété est responsable des diverses conformations<sup>53,54</sup> observées à l'état solide.

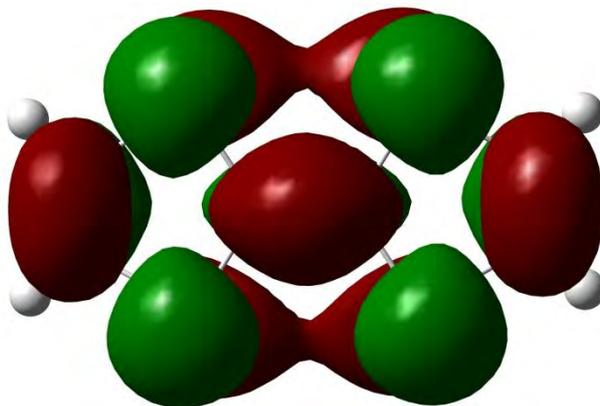
### I-5-3.1.2 Le radical cation TTF<sup>+</sup>

Lors de la première oxydation de la molécule TTF, on obtient le radical cation TTF<sup>+</sup>, qui présente une conformation géométrique plane de symétrie  $D_{2h}$ . Dans le tableau I-5, nous avons regroupé les résultats de l'optimisation géométrique des distances.

*Tableau I-5. Paramètres structuraux optimisés du radical TTF<sup>+</sup>  
(distances en (Å), angles en (°))*

Méthode	Base	a	b	c	d
<b>Exp. (réf.55)</b>		<b>1,404</b>	<b>1,713</b>	<b>1,725</b>	<b>1,306</b>
	cc-pVTZ	1,399	1,744	1,736	1,350
<b>DFT-BPV86</b>	aug-cc-pVTZ	1,398	1,744	1,736	1,350
	cc-pVQZ	1,400	1,741	1,732	1,350
<b>DFT-B3LYP</b>	6-311G+(d,p)	1,396	1,745	1,740	1,343
	cc-pVTZ	1,392	1,738	1,733	1,340
<b>DFT-B3P86</b>	cc-pVTZ	1,390	1,726	1,722	1,339
	cc-pVQZ	1,391	1,722	1,719	1,339
	cc-pV5Z	1,392	1,720	1,716	1,340
<b>MP2</b>	6-311G(d,p)	1,404	1,730	1,720	1,359
	cc-pVTZ	1,399	1,725	1,719	1,355
<b>Full-MP2</b>	cc-pVTZ	1,391	1,719	1,713	1,349
<b>DFT-wB97XD</b>	cc-pVQZ	1,393	1,720	1,721	1,336

Les valeurs des distances obtenues sont en bon accord avec les structures expérimentales. À l'oxydation, la distance de la liaison centrale C = C est la plus affectée, elle est allongée à 1,40 Å. Les distances des liaisons S – C sont raccourcies. En effet, La HOMO représentée sur la figure ci-dessous indique un caractère liant entre les carbones centraux, par conséquent lorsqu'on enlève un électron, cette liaison augmente. Le caractère entre S et C est antiliant, la liaison diminue.

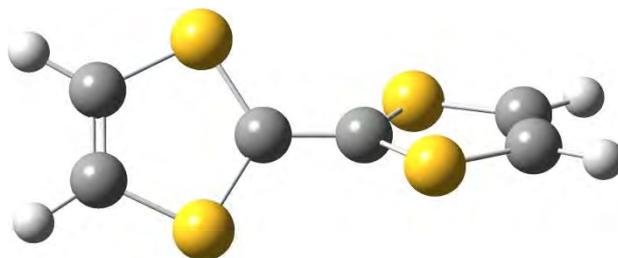


*HOMO du TTF*

La première énergie d'ionisation calculée au niveau MP2/cc-pVTZ, qui correspond à la différence énergétique entre le radical cation et la molécule neutre, est égale à 6,2 eV. On pourrait également la calculer à l'aide du théorème de Koopmans selon lequel l'énergie de la première ionisation est égale à l'énergie de l'orbitale HOMO, en l'occurrence 6,7 eV. Sachant que la première méthode sous-estime l'énergie d'ionisation alors que la seconde la surestime, la valeur réelle serait comprise entre 6,2 et 6,7 eV, en parfait accord avec les valeurs expérimentales<sup>56,57</sup> de 6,4 et 6,7 eV.

### **I-5-3.1.3 Le dication TTF<sup>2+</sup>**

L'optimisation géométrique du dication TTF<sup>2+</sup> indique que l'énergie minimale du dication correspond à une symétrie D<sub>2</sub>. Il présente deux cycles dithiole en libre rotation et inclinés l'un par rapport. L'angle  $\gamma$  correspond à la torsion entre les plans des cycles dithioles (Figure I-6)



*Figure I-6. Géométrie expérimentale du dication TTF<sup>2+</sup>*

Les paramètres structuraux de l'optimisation géométrique sont rassemblés dans le tableau I-6

*Tableau I-6. Paramètres structuraux du dication TTF<sup>2+</sup> optimisés  
(distances en (Å), angles en (°))*

Méthode	Base	a	b	c	d	$\gamma$
<b>Exp. (réf.58)</b>		<b>1,467</b>	<b>1,668</b>	<b>1,691</b>	<b>1,342</b>	<b>60,45</b>
<b>DFT-BPV86</b>	cc-pVTZ	1,450	1,716	1,716	1,365	30,1
	cc-pVQZ	1,452	1,712	1,713	1,366	30,7
<b>DFT-B3LYP</b>	6-311G+(d,p)	1,457	1,710	1,718	1,359	37,1
	cc-pVTZ	1,454	1,704	1,711	1,356	33,8
<b>DFT-B3P86</b>	6-311G+(d,p)	1,453	1,700	1,707	1,358	36,8
	cc-pVTZ	1,449	1,694	1,701	1,355	33,3
	cc-pVQZ	1,450	1,691	1,697	1,356	33,7
	cc-pV5Z	1,451	1,688	1,694	1,356	34,6
<b>MP2</b>	cc-pVTZ	1,455	1,701	1,694	1,375	40,8
<b>Full-MP2</b>	cc-pVTZ	1,446	1,695	1,689	1,369	40,9
<b>DFT-wB97XD</b>	cc-pVQZ	1,463	1,683	1,697	1,353	39,9

Les distances optimisées calculées sont bien reproduites globalement, la fonctionnelle wB97XD présente le meilleur accord avec la géométrie expérimentale. Il est cependant important de noter que la structure de référence de comparaison<sup>58</sup> du TTF<sup>2+</sup>, est le composé TTF(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> à l'état solide, par conséquent les variations géométriques du TTF<sup>2+</sup> sont déterminées à l'état solide par les multiples interactions intermoléculaires dans le crystal (interactions cations-anions, liaisons hydrogène, interactions  $\pi - \pi$ ...)

#### **I-5-4. Étude en méthode TD-DFT**

Les spectres électroniques UV-Vis du TTF, du radical cation et du dication, ont fait l'objet de quelques études théoriques<sup>59-61</sup> dans le cadre de la méthode TD-DFT en utilisant des fonctionnelles hybrides. Nous avons réexaminé l'apport des calculs TD-DFT avec diverses

fonctionnelles et des bases plus étendues en prenant en compte les effets de solvant grâce au modèle PCM.

Parmi ces fonctionnelles testées, il s'avère que la (B98)<sup>62</sup> et la (PBE1PBE)<sup>63</sup> qui incluent un pourcentage de 21,98% et 25% de l'échange Hartree Fock et couplées à une base étendue de type aug-cc-pVTZ, permettent de mieux reproduire les résultats expérimentaux.

Dans le tableau I-7, nous avons reporté les énergies d'excitations et leur force d'oscillateur.

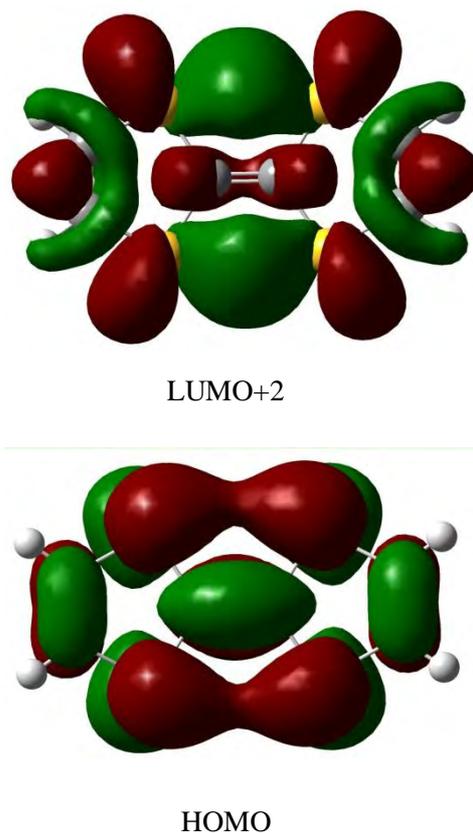
*Tableau I-7. Calculs TD-DFT des énergies d'excitation des huit premiers états*

TTF			TTF <sup>+</sup>			TTF <sup>2+</sup>		
État TD-DFT	ΔE[ev]	f	État TD-DFT	ΔE[ev]	f	État TD-DFT	ΔE[ev]	f
S <sub>1</sub> (A <sub>1</sub> )	2,68 (2,74)	0,0003 (0,0003)	S <sub>1</sub> (B <sub>1u</sub> )	2,32 (2,36)	0,0834 (0,0855)	S <sub>1</sub> (B <sub>1</sub> )	3,37 (3,44)	0,3889 (0,3941)
S <sub>2</sub> (B <sub>1</sub> )	3,20 (3,26)	0,0272 (0,0288)	S <sub>2</sub> (B <sub>3u</sub> )	2,68 (2,74)	0,0002 (0,0002)	S <sub>2</sub> (A)	4,39 (4,50)	0 (0)
S <sub>3</sub> (A <sub>2</sub> )	3,79 (3,86)	0 (0)	S <sub>3</sub> (B <sub>2u</sub> )	3,05 (3,04)	0,0101 (0,0106)	S <sub>3</sub> (B <sub>3</sub> )	4,67 (4,75)	0,0126 (0,0138)
S <sub>4</sub> (B <sub>2</sub> )	3,87 (3,93)	0,2159 (0,2547)	S <sub>4</sub> (B <sub>1u</sub> )	3,16 (3,16)	0,3350 (0,3390)	S <sub>4</sub> (B <sub>2</sub> )	4,70 (4,77)	0,0684 (0,0745)
S <sub>5</sub> (A <sub>1</sub> )	3,98 (4,05)	0,0199 (0,0236)	S <sub>5</sub> (B <sub>3g</sub> )	3,32 (3,30)	0 (0)	S <sub>5</sub> (A)	4,81 (4,88)	0 (0)
S <sub>6</sub> (B <sub>1</sub> )	3,99 (4,05)	0,0227 (0,0195)	S <sub>6</sub> (B <sub>3g</sub> )	3,62 (3,61)	0 (0)	S <sub>6</sub> (A)	5,35 (5,41)	0 (0)
S <sub>7</sub> (B <sub>2</sub> )	4,16 (4,22)	0,2053 (0,1778)	S <sub>7</sub> (B <sub>2u</sub> )	3,88 (3,89)	0,0628 (0,0615)	S <sub>7</sub> (B <sub>2</sub> )	5,42 (5,53)	0,0073 (0,0084)
S <sub>8</sub> (B <sub>2</sub> )	4,39 (4,45)	0,0077 (0,0064)	S <sub>8</sub> (B <sub>1g</sub> )	4,06 (4,11)	0 (0)	S <sub>8</sub> (B <sub>1</sub> )	5,62 (5,67)	0,0009 (0,0008)

Valeurs entre parenthèses sont calculées avec la fonctionnelle PBE1PBE

Le spectre d'absorption expérimental du TTF dans les solvants non polaires<sup>64</sup> (Cyclohexane), montre deux intenses absorptions entre 3,9 et 4,1 eV, en excellent accord avec nos calculs qui prédisent deux bandes intenses permises des états S<sub>4</sub> et S<sub>7</sub> de 3,87 et 4,16 eV correspondant aux plus fortes valeurs de force d'oscillateur de 0,2159 et 0,2053 avec la fonctionnelle B98. L'état S<sub>4</sub> est lié essentiellement à une excitation de type HOMO→LUMO+2 dont la contribution est de l'ordre de 80%. (Figure I-7)

L'état S<sub>2</sub> calculé à 3,20 eV avec la fonctionnelle B98 et à 3,26 eV avec la PBE1PBE, possédant une faible valeur de f correspond à la bande expérimentale de 3,37 eV.



*Figure I-7. Principale transition de l'état  $S_4$  "excitation HOMO→LUMO+2"*

Une autre bande de plus basse énergie caractérisée expérimentalement à 2,76 eV qui est très faible peut être attribuée à l'état  $S_1$  ayant la plus faible force d'oscillateur. D'après les calculs effectués par Pou-Amérigo<sup>65</sup> et coll. en méthode MS-CASPT2, cette bande serait assignée aux deux états triplet interdits  $^3B_{1u}$  et  $^3B_{2u}$  dont l'intensité observée est due aux effets spin-orbite. Le spectre d'absorption du radical cation<sup>66-69</sup> TTF<sup>•+</sup> dans l'acétonitrile montre une bande assez intense de basse énergie à 2,14 eV, une bande intense à 2,86 eV et trois autres faibles à 2,51, 3,08 et 3,67 eV. Nos calculs prédisent la première transition de basse énergie à 2,32 eV, une bande intense à 3,16 eV et trois faibles transitions de 2,68, 3,05 et 3,88 eV.

Le spectre UV-Visible du dication TTF<sup>2+</sup> dans une solution d'acétonitrile a été caractérisé par deux intenses absorptions<sup>64,70</sup> à 3,51 et 4,54 eV. Nos calculs prédisent deux bandes, la première calculée à 3,44 eV avec la fonctionnelle PBE1PBE et présente la plus forte valeur de la force d'oscillateur. La seconde est calculée à 4,70 eV avec la fonctionnelle B98.

## **Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons repris le problème de distribution de charge posé par la structure  $(\text{TTF})_6(\text{H})(\text{Et}_4\text{N})[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]$ , et nous avons confirmé l'incorporation d'un proton en nous basant sur les variations géométriques avec les charges reportées. Nous avons identifié les transitions responsables des différentes bandes observées dans TTF,  $\text{TTF}^{+\bullet}$  et  $\text{TTF}^{2+}$ .

Dans le cas du TTF, la transition caractéristique est essentiellement de type  $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}+2$ .

## Références bibliographiques:

- [1] E. Coronado, P. Delhaes, J.R. Galan-Mascaros, C. Gimenez-Saiz, C.J. Gomez-Garcia, *Synth.Met.* **1997**, 85, 1647
- [2] E. Coronado, C. J. Gomez-Garcia, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 273
- [3] N. Casan-Pastor, P. Gomez-Romero, *Frontiers in Bioscience*, **2004**, 9, 1759
- [4] D-L. Long, E. Burkholder, L. Cronin, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 105
- [5] M.T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 34
- [6] J.S. Miller, A. Epstein, *J. Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 385
- [7] H.K. Onnes, *Proc. Akad. Wetenshaffen* **1911**, 11, 113
- [8] J-Y. Niu, X-Z. You, C-Y. Duan, H-K. Fun, Z-Y. Zhou, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4211
- [9] F. Wudl, G.M. Smith, E.J. Hufnagel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 1453
- [10] J. Ferraris, D.O. Cowan, V. Walatka, J.H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 948
- [11] D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.* **1980**, 41, L95
- [12] J.P. Launay, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1976**, 38, 807
- [13] L. Ouahab, M. Bencharif, D. Grandjean, *C. R. Acad. Sci. Paris Ser II* **1988**, 307, 749
- [14] A. Mhanni, L. Ouahab, O. Pena, D. Grandjean, C. Garrigou-Lagrange, P. Delhaes, *Synth. Met.* **1991**, 42, 1703.
- [15] S. Triki, L. Ouahab, J. Padiou, D. Grandjean, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1068
- [16] L. Ouahab, D. Grandjean, M. Bencharif, *Acta Crystallogr.* **1991**, C47, 2670
- [17] S. Triki, L. Ouahab, D. Grandjean, J. M. Fabre, *Acta Crystallogr.* **1991**, C47, 1371
- [18] L. Xuemei, L. Xinzhong, F. Feng, L. Bin, H. Huaiming, G. Quanchang, W. Jiwu, X. Ganglin, *J. Mol. Struct.* **2005**, 751, 17
- [19] L. Ouahab, M. Bencharif, A. Mhanni, D. Pelloquin, J-F. Halet, O. Pena, J. Padiou, D. Grandjean, C. Garrigou-Lagrange, J. Amiell, P. Delhaes, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 666.
- [20] J.F. Keggin, *Proc. R. Soc. London, ser. A* **1934**, 144, 75
- [21] Prime Color Software <http://www.primec.com/index.htm>
- [22] C. Moller, M.S. Plesset, *Phys. rev.* **1934**, 46, 618
- [23] G.P. Purvis, R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 1910
- [24] M. J. Frisch et al. GAUSSIAN 03, Revision C.02, Gaussian Inc, Wallingford, CT, 2004.
- [25] J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822
- [26] A.D. Becke, *Phys. Rev. A*, **1988**, 38, 3098
- [27] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1372

- [28] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648
- [29] J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822
- [30] W.J. Hehre, R. Ditchfield, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257
- [31] R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650
- [32] S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 1293
- [33] T.H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 2823
- [34] T.H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007
- [35] R.A. Kendall, T.H. Dunning, R.J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796
- [36] C. Bellito, G. Staulo, R. Bozio, C. Pecile, *Mol. Cryst. liq. Cryst.* **1993**, *234*, 205
- [37] D.R. Salahub, R.P. Messmer, F. Herman, *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 4252
- [38] J. Ladik, A. Karpfen, G. Stollhoff, P. Fulde, *Chem. Phys.* **1975**, *7*, 267
- [39] M. Trsic, W.G. Laidlaw, *Int. J. Quantum Chem.* **1982**, *21*, 557
- [40] J.C.R. Faulhaber, D.Y.K. Ko, P.R. Briddon, *Synth. Met.* **1993**, *60*, 227
- [41] W.F. Cooper, N.C. Kenny, J.W. Edmonds, A. Nagel, F. Wudl, P. Coppens, *Chem. Commun.* **1971**, 889
- [42] A. Karpfen, J. Ladik, G. Stollhoff, P. Fulde, *Chem. Phys.* **1975**, *8*, 215
- [43] F. Cavallone, E. Clementi, *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 4304
- [44] B.I. Bennett, F. Herman, *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *32*, 334
- [45] I. Hargittai, J. Brunvoll, M. Kolonits, V. Khodorkovsky, *J. Mol. Struct.* **1994**, *317*, 273
- [46] E. Demiralp, W.A. Goddard III, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 8128
- [47] R. Liu, X. Zhou, H. Kasmai, *Spectrochim. Acta A* **1997**, *53*, 1241
- [48] E. Demiralp, W.A. Goddard III, *Synth. Met.* **1995**, *72*, 297
- [49] C. Katan, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 1407
- [50] C. Adamo, R. Arnaud, G. Scalmani, H. Müller, F. Sahli, V. Barone, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 6863
- [51] J.A. Altmann, N.C. Handy, V.E. Ingamells, *Mol. Phys.* **1997**, *92*, 339
- [52] R. Viruela, P.M. Viruela, R. Pou-Amérigo, E. Orti, *Synth. Met.* **1999**, *103*, 1991
- [53] M. Le Cointe, M.H. Lemée-Cailleau, H. Cailleau, B. Toudic, L. Toupet, G. Heger, F. Moussa, P. Schweiss, K.H. Kraft, N. Karl, *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 3374
- [54] D.A. Clemente, A. Marzotto, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 941
- [55] K. Yakushi, S. Nishimura, T. Sugano, H. Kuroda, I. Ikemoto, *Acta Cryst. B* **1980**, *36*, 358
- [56] N. Sato, G. Sato, H. Inokuchi, *Chem. Phys.* **1983**, *76*, 79

- [57] D.L. Lichtenberger, R.L. Johnston, K. Hinkelmann, T. Suzuki, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3302
- [58] P.R. Ashton, V. Balzani, J. Becher, A. Credi, M.C.T. Fyfe, G. Mattersteig, S. Menzer, M.B. Nielsen, F.M. Raymo, J.F. Stoddart, M. Venturi, D.J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3951
- [59] R. Andreu, J. Garin, J. Orduna, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 7883
- [60] R. Pou-Amerigo, P.M. Viruela, R. Viruela, M. Rubio, E. Orti, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *352*, 491
- [61] J. Fabian, *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *106*, 199
- [62] H.L. Schmider, A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 9624
- [63] M. Ernzerhof, G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5029
- [64] D.L. Coffen, J.Q. Chambers, D.R. Williams, P.E. Garrett, N.D. Canfield, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2258
- [65] R. Pou-Amérigo, E. Orti, M. Merchan, M. Rubio, P.M. Viruela, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*, 631
- [66] S. Hunig, G. Kiesslich, H. Quast, D. Scheutzow, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 310
- [67] J.B. Torrance, B.A. Scott, B. Welber, F.B. Kaufman, P E. Seiden, *Phys. Rev. B* **1979**, *19*, 730
- [68] L. Huchet, S. Akoudad, E. Levillain, J. Roncali, A. Emge, P. Bauerle, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 7776
- [69] K. Zimmer, B. Gödicke, M. Hoppmeier, H. Meyer, A. Schweig, *Chem. Phys.* **1999**, *248*, 263
- [70] G. Schukat, E. Fanghanel, *J. Prakt. Chem.* **1985**, *327*, 767

## **CHAPITRE II**

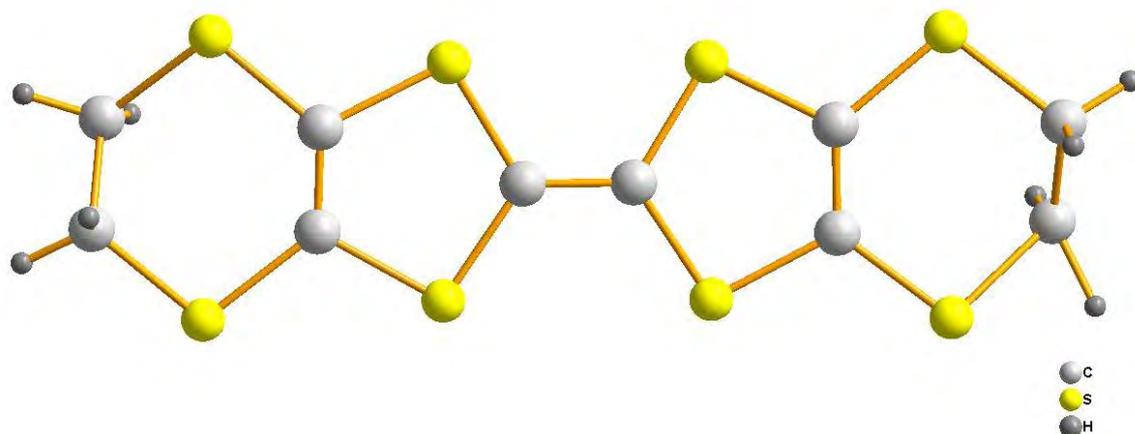
# **CRISTALLOCHIMIE ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES D'UNE FAMILLE DE CONDUCTEURS ET SUPRACODUCTEURS ORGANIQUES DE TYPE (BEDT-TTF)<sub>2</sub>X**

## **II-1. Introduction :**

La découverte du phénomène de la supraconductivité<sup>1</sup> remonte à 1911 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 de 4°K. En 1913 Kamerling Onnes reçut le prix Nobel pour ses recherches sur la supraconductivité. Durant des décennies la supraconductivité est restée confinée aux basses températures et n'apparaît qu'en dessous d'une température appelée température critique.

En 1964, William Little de l'université Stanford, suggéra la possibilité de concevoir des supraconducteurs organiques<sup>2,3</sup>. Seize ans plus tard Bechgaard synthétisa le premier supraconducteur organique<sup>4</sup> quasi-unidimensionnel (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> à T = 1,2°K et à haute pression (6,5 kbar).

Un bond en avant pour la supraconductivité fut atteint en 1986, lorsque les deux chercheurs Alex Müller et Georg Bednorz ont réussi à synthétiser un composé de céramique<sup>4</sup> ayant une température critique supérieure à 30°K, ce qui leur a valu le prix Nobel en 1987. Les recherches dans ce domaine se sont intensifiées et de nouvelles familles de céramiques à base de cuprates<sup>5</sup> (oxydes de cuivre) sont découvertes au fur et à mesure, en augmentant considérablement les températures critiques jusqu'à 138°K. Ces découvertes successives ainsi que les différents types de supraconducteurs obtenus ont mis en cause les théories proposées, entre autres la théorie BCS<sup>6</sup> (Bardeen-Cooper-Schrieffer). Les physiciens et chimistes ont pris alors en considération tous les paramètres pouvant contribuer à rationaliser et à comprendre ce phénomène. Dans le cas des supraconducteurs organiques<sup>7-11</sup>, de nouvelles familles ont été alors synthétisées, cependant leurs températures critiques sont restées basses comparativement aux cuprates. Une famille qui a suscité un intérêt particulier est celle des conducteurs et supraconducteurs organiques bidimensionnels<sup>12-18</sup> de formule (BEDT-TTF)<sub>2</sub>X (X = I<sub>3</sub>, IBr<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>Br, ICl<sub>2</sub>, Cu(SCN)<sub>2</sub>....) ou X est un anion monovalent. Ces composés ont des similitudes avec les cuprates. Ils présentent les températures critiques les plus hautes parmi les supraconducteurs organiques. La synthèse du donneur organique de type bis(éthylenedithio)tetrathiafulvalene<sup>19</sup> BEDT-TTF d'appellation abrégée ET (Figure II-1)



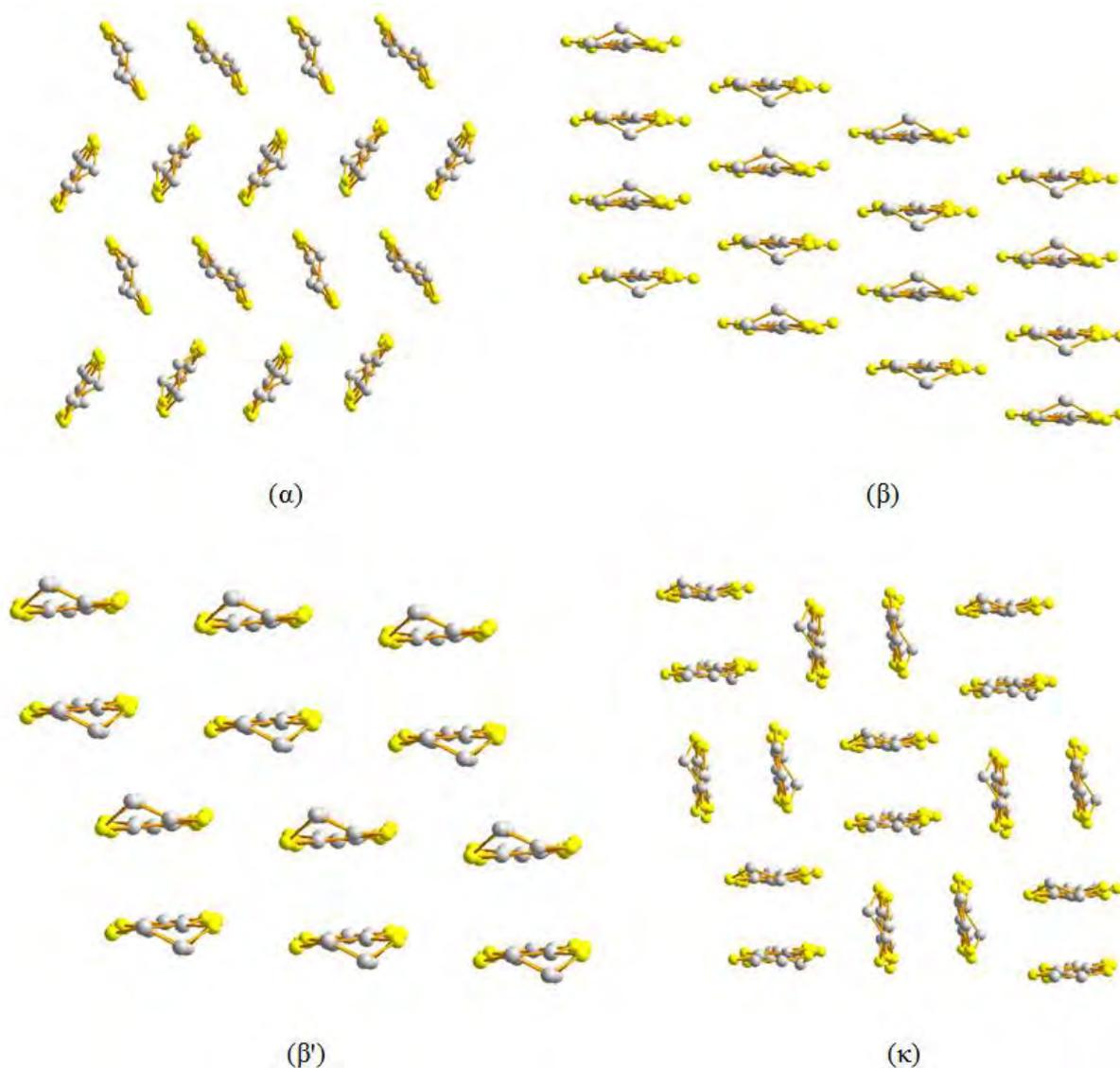
*Figure II-1. Structure moléculaire du BEDT-TTF*

avec un système  $\pi$  étendu sur le cœur TTF, avait pour but d'accentuer les interactions interchaînes et d'améliorer la conductivité de ces sels. À cause des atomes de soufre, on observe souvent d'importantes interactions correspondant à des distances inférieures à la somme de leurs rayons de Van Der Waals. Les atomes de Carbone terminaux sont parfois le siège d'un désordre et nous pouvons distinguer deux conformations<sup>20,21</sup> possibles, éclipsée et décalée.

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés aux propriétés structurales et électroniques de cette famille de conducteurs et supraconducteurs organiques afin de contribuer à mieux rationaliser les corrélations électroniques et les paramètres qui régissent la stabilité et la dimensionnalité de ces systèmes.

## **II-2. Arrangement structural**

Les molécules BEDT-TTF forment une grande variété d'arrangements moléculaires dans leurs structures cristallines, cette richesse se traduit par différents modes de recouvrements moléculaires donnant une multitude de phases<sup>22-24</sup> notées et distinguées par des lettres grecques  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\theta$ ,  $\kappa$  ... comme montré sur la Figure II-2. Le donneur organique BEDT-TTF associé à l'anion  $I_3^-$  illustre bien cette richesse puisque différentes phases ont été caractérisées suivant le mode d'empilement des molécules BEDT-TTF, à l'exemple des phases  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\theta$  et  $\kappa$ - $(BEDT-TTF)_2I_3$ <sup>25-33</sup> et qui peuvent présenter un caractère isolant, conducteur ou supraconducteur.



*Figure II-2. Types d'empilements<sup>22-24</sup> moléculaires de BEDT-TTF.*

*phase  $\alpha$  (BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>, phase  $\beta$  (BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>, phase  $\beta'$  (BEDT-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub> et phase  $\kappa$  (BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>*

### **II-2-1. Description générale et structure électronique :**

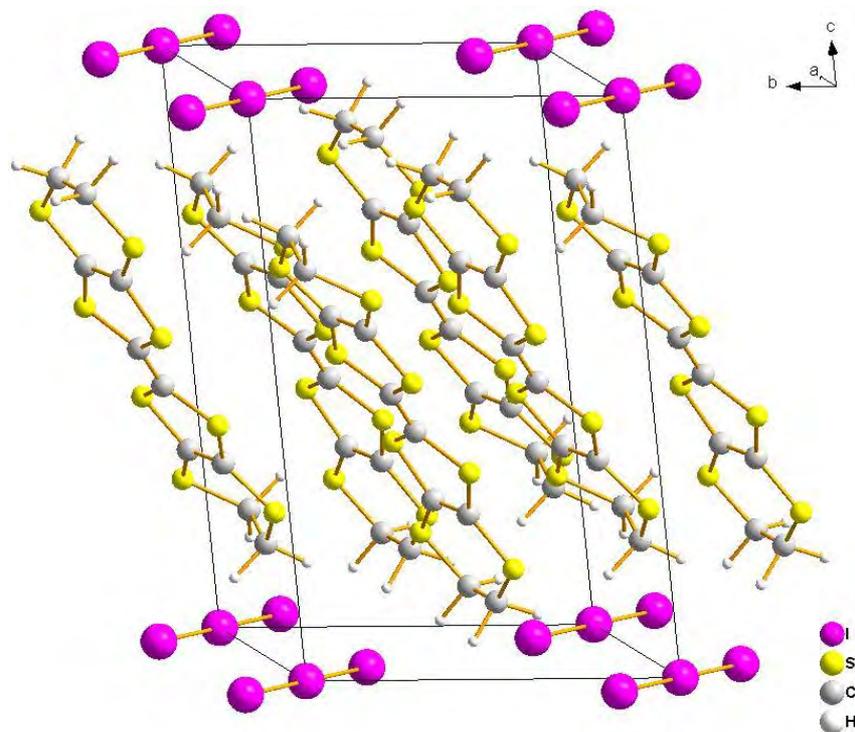
Les sels  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>,  $\beta$ -co(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> et  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>Br sont isostructuraux et cristallisent dans la même phase. Le premier sel<sup>34-36</sup> présente une température critique de 1,4K. Le deuxième sel<sup>37</sup> devient supraconducteur à 8K alors que  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>Br,<sup>38-40</sup> reste métallique même à très basse température sans aucune observation de transition de phase.

Le composé  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> cristallise dans le groupe d'espace  $P\bar{1}$  du système triclinique avec les paramètres de maille suivants :

$$a = 6.609 \text{ \AA} \quad b = 9.083 \text{ \AA} \quad c = 15.267 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 85.63^\circ \quad \beta = 95.62^\circ \quad \gamma = 70.22^\circ \quad \text{et } Z = 1$$

La maille cristalline selon l'axe  $\vec{a}$  est représentée sur la figure II-3.



*Figure II-3. Structure cristalline de  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> : vue de la maille selon l'axe  $a$*

La formule stœchiométrique de ce composé consiste en une entité anionique linéaire I<sub>3</sub><sup>-</sup> et deux molécules BEDT-TTF. Cette structure est caractérisée par un désordre conformationnel d'un des groupements éthyléniques terminaux, ce phénomène<sup>41,42</sup> est souvent rencontré dans les composés à base de BEDT-TTF, L'anion linéaire I<sub>3</sub><sup>-</sup> est centrosymétrique, les molécules BEDT-TTF s'arrangent en chaînes pour former des feuillets parallèles au plan (ab). Dans la direction  $\vec{c}$  les feuillets cationiques s'alternent avec les anions iodure.

Le composé  $\beta$ -<sub>co</sub>(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3-x</sub> se différencie de  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> par la présence d'une légère déficience en iode, il est non-stœchiométrique (x=0.014). Il cristallise dans le même groupe d'espace avec les paramètres de maille suivants :

$$a = 6.585 \text{ \AA} \quad b = 9.038 \text{ \AA} \quad c = 15.205 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 94.90^\circ \quad \beta = 95.74^\circ \quad \gamma = 110^\circ \quad Z = 1$$

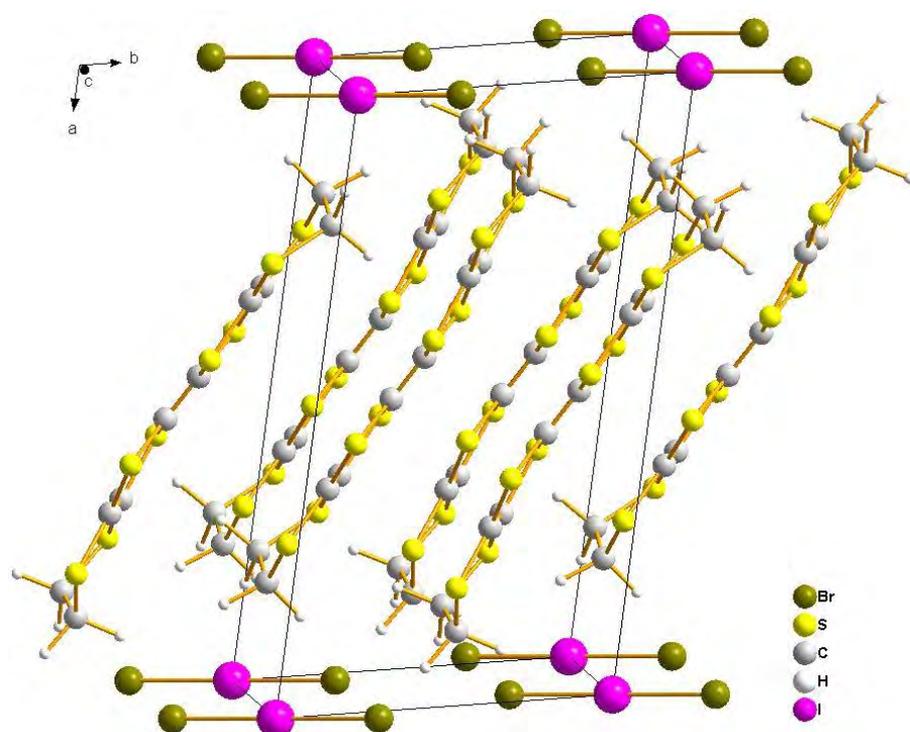
Les molécules organiques présentent un désordre structural au niveau d'un des groupements éthyléniques terminaux, avec deux conformations, éclipsée et décalée.

La substitution d'un atome d'iode par le Brome conduit à la structure  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>Br représentée sur la figure II-4 dont les paramètres de maille sont :

$$a = 15,178 \text{ \AA} \quad b = 9,026 \text{ \AA} \quad c = 6,611 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 110,12^\circ \quad \beta = 95,26^\circ \quad \gamma = 94,110^\circ \quad Z = 1$$

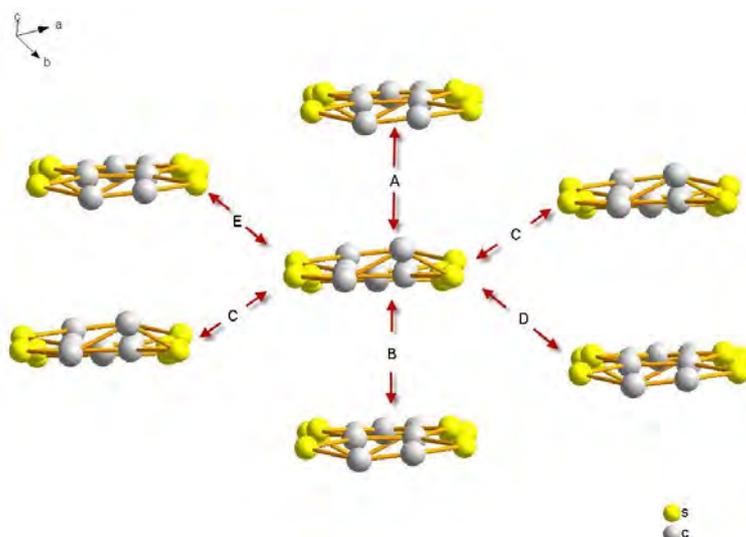
Malgré la température critique très sensible aux conditions de mesure, ce composé est métallique à très basse température (**0,5K**). L'absence de supraconductivité même sous pression est probablement due au désordre de l'anion I<sub>2</sub>Br<sup>-</sup>.



*Figure II-4. Structure cristalline de  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>Br : vue de la maille selon l'axe c*

## **II-2-2. Interaction entre molécules BEDT-TTF**

La méthode de Hückel étendue en base double zéta, a été utilisée pour calculer les intégrales de recouvrement et les énergies d'interactions<sup>43,44</sup>  $\beta_{\text{HOMO-HOMO}}$  entre molécules BEDT-TTF (Figure II-5).



*Figure II-5. Différentes interactions entre molécules BEDT-TTF  
(Les hydrogènes sont omis pour la clarté)*

Les propriétés de conduction sont essentiellement régies par les électrons des molécules du donneur BEDT-TTF. Les résultats de l'analyse structurale des interactions donneur-donneur des chaînes cationiques formées par les molécules BEDT-TTF sont reportés dans le tableau II-1. On relève de nombreux courts contacts significatifs S---S entre molécules BEDT-TTF, les plus courts concernent le composé  $\beta\text{-co}(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_{3-x}$  qui possède la température critique de supraconductivité la plus élevée parmi les composés étudiés.

Les interactions A, B, C, D et E peuvent être classées selon leurs modes d'empilement à des couplages intra et interchaîne entre molécules BEDT-TTF. Elles sont intrachaînes fortes de type A et B, interchaînes moyennes de type D et interchaînes faibles de type C et E. Celles de type A et B sont différentes, alors on peut décrire la structure de ces composés par un arrangement de dimères  $(\text{BEDT-TTF})_2$ .

Les interactions de type A et D sont légèrement supérieures pour le composé  $\beta\text{-co}(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_{3-x}$ , la différence réside également dans le mode de recouvrement entre molécules BEDT-TTF qui influence la valeur de l'énergie d'interaction.

Notons également l'effet des groupements éthyléniques terminaux, s'ils sont orientés l'un vers l'autre, ils créent un obstacle entre les molécules BEDT-TTF faisant augmenter les distances intermoléculaires et réduire l'énergie d'interaction, contrairement au cas où ils sont orientés vers l'extérieur.

Tableau II-1. Énergies d'interactions  $H_{ij}$ , intégrales de recouvrements  $S_{ij}$   
et distances S---S entre molécules BEDT-TTF

Interaction	$\beta$ -(BEDT-TTF) <sub>2</sub> I <sub>3</sub> (T <sub>c</sub> = 1,4 K)			$\beta$ co-(BEDT-TTF) <sub>2</sub> I <sub>3-x</sub> (T <sub>c</sub> = 8 K)			$\beta$ -(BEDT-TTF) <sub>2</sub> I <sub>2</sub> Br (Métallique)		
	Contacts S---S	S <sub>ij</sub>	H <sub>ij</sub>	Contacts S---S	S <sub>ij</sub>	H <sub>ij</sub>	Contacts S---S	S <sub>ij</sub>	H <sub>ij</sub>
A	(2 x 3,752) (2 x 3,771) (2 x 3,797)	0,019	<b>0,437</b>	(2 x 3,714) (2 x 3,745) (2 x 3,756)	0,021	<b>0,466</b>	(2 x 3,760) (2 x 3,776) (2 x 3,788)	0,020	<b>0,457</b>
B	(2 x 4,034)	0,013	<b>0,287</b>	(2 x 3,981)	0,013	<b>0,301</b>	(2 x 4,007)	0,013	<b>0,303</b>
C	3,567 3,594 3,600 3,647 3,787	0,001	<b>0,024</b>	3,558 3,571 3,573 3,611 3,761 3,982	0,001	<b>0,017</b>	3,563 3,586 3,587 3,655 3,789	0,001	<b>0,022</b>
D	(2 x 3,857) (2 x 3,621)	0,007	<b>0,162</b>	(2 x 3,565) (2 x 3,643) 3,858	0,007	<b>0,165</b>	(2 x 3,578), (2 x 3,723) 3,932	0,007	<b>0,163</b>
E	(2 x 3,591) (2 x 3,689) 3,909	0,003	<b>0,065</b>	(2 x 3,582) (2 x 3,837)	0,003	<b>0,067</b>	(2 x 3,619) (2 x 3,857)	0,003	<b>0,071</b>

### II-3. Méthodologie et détails des calculs

Les structures de bandes de ces composés ont été calculées dans le cadre de l'approximation des pseudo-potentiels avec la fonctionnelle PBE. Au niveau moléculaire, nous avons utilisé les méthodes DFT, MP2, et TD-DFT à l'aide du programme GAUSSIAN pour l'étude du BEDT-TTF neutre, du radical cation BEDT-TTF<sup>+</sup> et le dication BEDT-TTF<sup>2+</sup>. Notre choix s'est porté essentiellement sur l'utilisation des bases à corrélations consistantes polarisées de Dunning, cc-pVTZ, cc-pVQZ avec les fonctionnelles BPV86, B3LYP, wB97XD et particulièrement la B3P86 qui s'est avérée convenable pour ce type de composés.

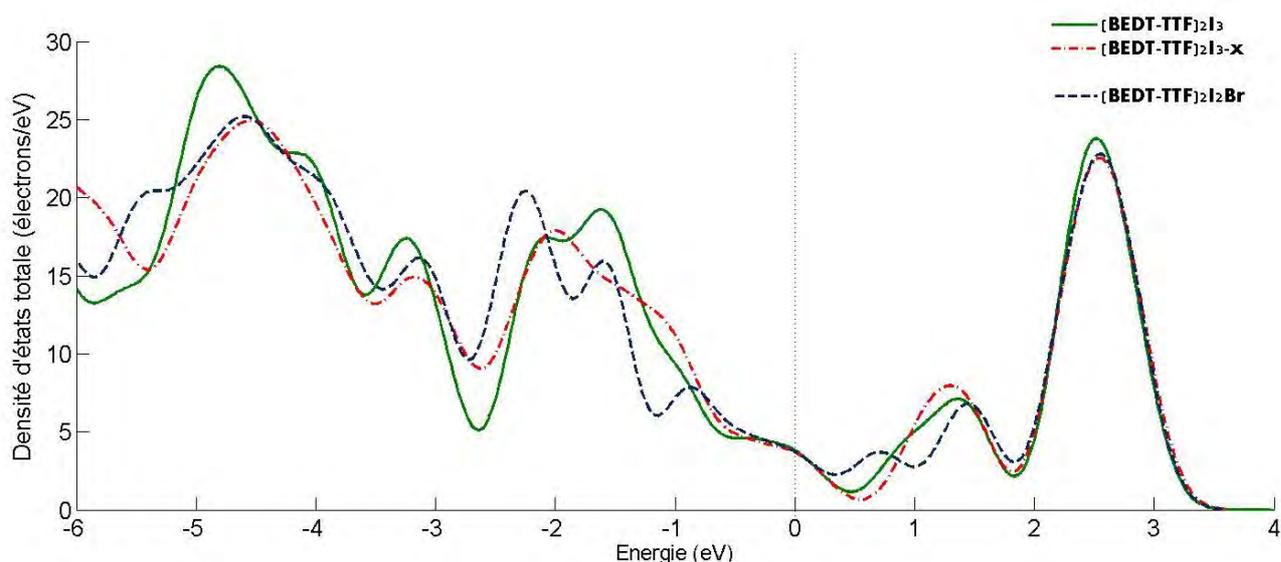
## II-4. Résultats et discussion

### II-4-1. Densité d'états totale

Pour expliquer la différence du comportement supraconducteur de  $\beta$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ ,  $\beta_{co}$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_{3-x}$  et  $\beta$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_2$ Br, nous avons entrepris un calcul des densités d'états totales pour analyser le niveau du peuplement au voisinage du niveau de Fermi comme représenté sur la Figure II-6.

La contribution des trois composés au voisinage du niveau de Fermi est sensiblement équivalente, la densité d'états du sel  $\beta_{co}$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_{3-x}$  dans la région d'états anti-liants (au delà du niveau de Fermi et entre 0 et 1 eV) est faible comparativement aux deux autres sels.

Mais ceci ne nous permet pas d'apporter une explication claire à la différence de cette propriété, nous avons alors entamé l'étude de la structure électronique à l'état solide.

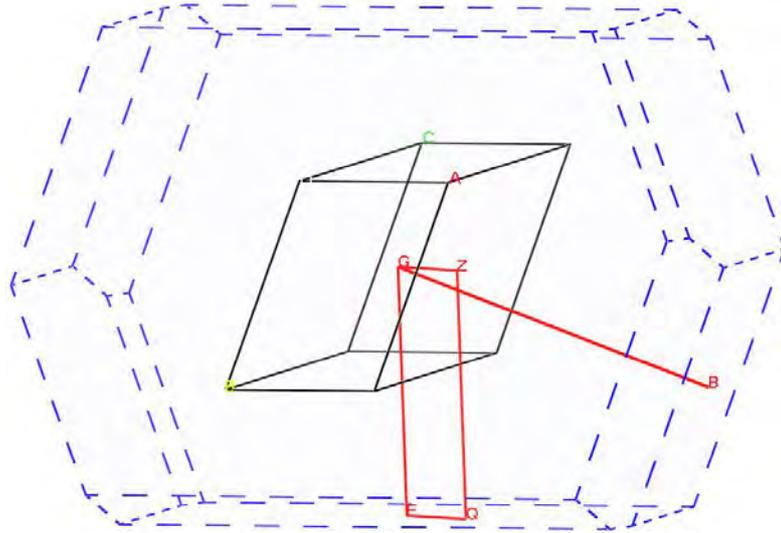


*Figure II-6. Densité d'états totale*

### II-4-2. Structure de bandes

Le composé  $\beta_{co}$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_{3-x}$  présente deux conformations possibles, éclipsée et décalée. Le calcul d'énergie des deux conformations indique que celle qui est décalée est la plus stable. L'écart énergétique est très faible (< 1 kcal/mole), et explique l'aptitude de ce composé à adopter une des deux conformations.

Les structures de bandes<sup>45</sup> sont tracées selon les points k (G, F, Q, Z, G, B) qui correspondent respectivement aux vecteurs (0 0 0), (0 0,5 0), (0 0,5 0,5), (0 0 0,5), (0 0 0), (0,5 0 0) de la première zone de Brillouin d'un système triclinique (Figure ci-dessous).



Le diagramme des bandes (Figure II-7), montre une structure quasiment identique pour les trois sels, les dispersions les plus fortes correspondent aux directions intra et interchaines selon les lignes G→F et G→B pour  $\beta\text{-co}(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_{3-x}$  et  $\beta\text{-}(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  et G→F et G→Z pour  $\beta\text{-}(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_2\text{Br}$ .

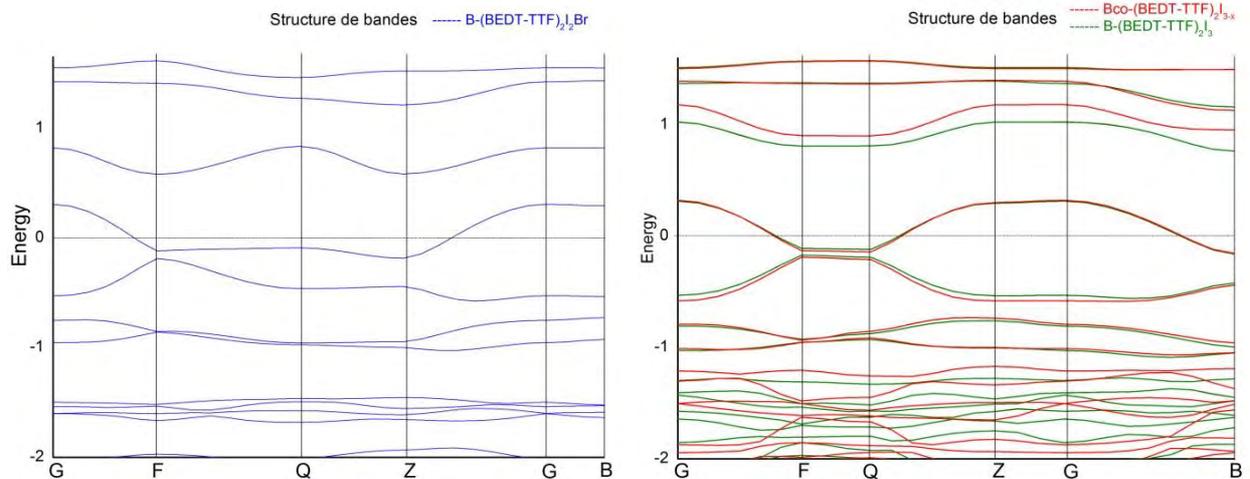
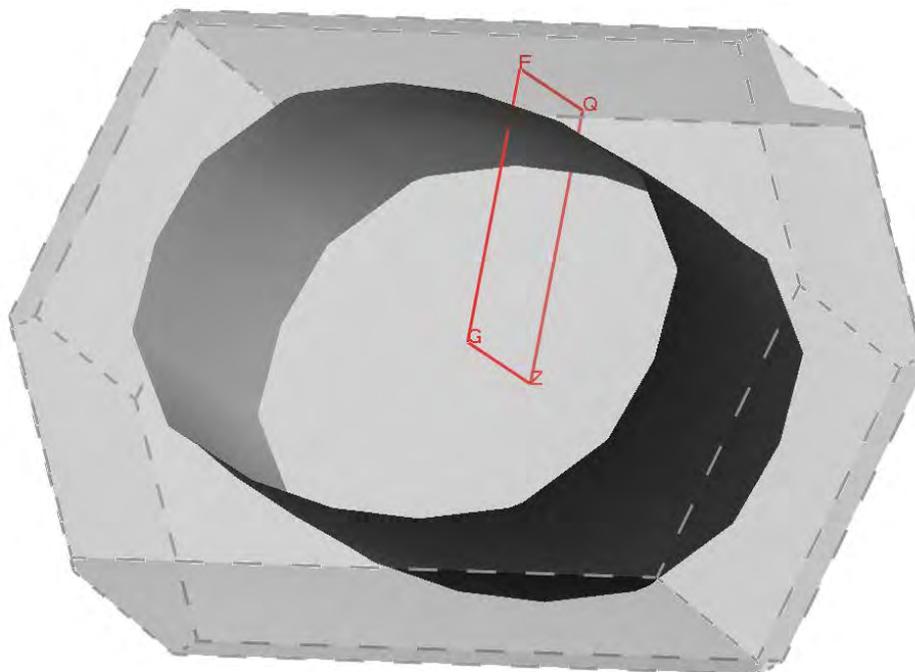


Figure II-7. Structures de bandes de  $\beta\text{-}(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_2\text{Br}$ ,  $\beta\text{-}(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  et  $\beta\text{-co}(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_{3-x}$

Les structures superposées des dernières bandes occupées ne permettent pas de différencier les composés  $\beta\text{-co}(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_{3-x}$  et  $\beta\text{-}(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  qui pourtant ont des températures critiques différentes et confirment les calculs effectués en méthode Huckel étendu sur les énergies d'interaction et les intégrales de recouvrement.

### **II-4-3. Surface de Fermi**

La surface de Fermi tracée pour la dernière bande partiellement remplie est représentée sur la figure II-8.



*Figure II-8. Surface de Fermi du composé  $\beta\text{-co}(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_{3-x}$*

La forme de la surface de Fermi<sup>46</sup> est elliptique, centrée au point G et fermée. Elle est associée aux composés à caractère bidimensionnel. Cela confirme que les interactions intra et interchaînes sont stabilisées par des interactions soufre-soufre intermoléculaires<sup>47</sup>.

L'augmentation de la dimensionnalité électronique et structurale de ces composés est un facteur primordial pour les propriétés électriques.

### **II-4-4. Rôle des interactions cation-cation et anion-cation**

Le caractère bidimensionnel est lié au mode de recouvrement<sup>48</sup> et à la conformation des groupements éthyléniques terminaux. Elle est à l'origine du désordre et influence les interactions S---S, et par suite la température critique<sup>49-51</sup>. Les groupements éthyléniques peuvent interagir avec les anions, d'où l'importance du choix judicieux du contre-ion.

La nature et la longueur de l'anion entraînent la modification du volume de la maille élémentaire et les contacts intra et intermoléculaires S...S entre les donneurs organiques.

Dans le tableau II-2, nous avons reporté les contacts significatifs entre les groupements éthyléniques terminaux via les interactions H...H d'une part et les groupements éthyléniques et l'ion halogénure d'autre part.

Tableau II-2. Contacts significatifs H...H et H...X

Sel	Longueur de l'anion	V <sub>m</sub> (Å <sup>3</sup> )	T <sub>c</sub> (K)	Conformation	H---X <sup>-</sup> (Å)	H---H (Å)
β-co(BEDT-TTF) <sub>2</sub> I <sub>3-x</sub>	10,1	839,1 (200K)	8	Eclipsée	2,85	2,44
				Décalée	3,06	2,20
β-(BEDT-TTF) <sub>2</sub> I <sub>3</sub>	10,1	855,9 (293K)	1,4	Eclipsée	2,84	2,48
				Décalée	2,99	2,15
β-(BEDT-TTF) <sub>2</sub> I <sub>2</sub> Br	9,7	842,3 (293K)	---	Eclipsée	2,98	2,42
β-(BEDT-TTF) <sub>2</sub> AuI <sub>2</sub>	9,4	839,7 (293K)	5	Eclipsée	3,00	2,22
β-(BEDT-TTF) <sub>2</sub> IBr <sub>2</sub>	9,4	828,7 (293K)	2,8	Eclipsée	2,89	2,17

Les contacts H---X<sup>-</sup> et H---H dépendent de la conformation de la molécule. Les composés adoptant la conformation décalée<sup>50,52</sup> et les distances H---X<sup>-</sup> et H---H les plus longues possèdent des températures critiques plus élevées.

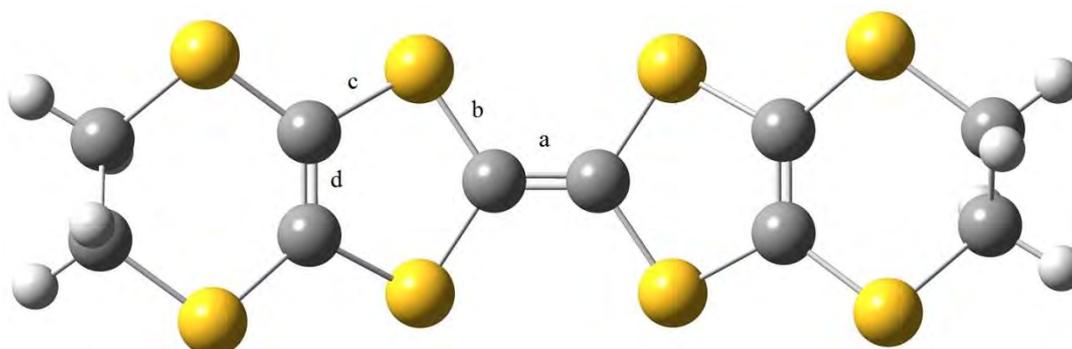
D'autres facteurs sont aussi importants : l'effet de la pression<sup>53-55</sup>, la température et les interactions électron-phonon<sup>56-59</sup> ...

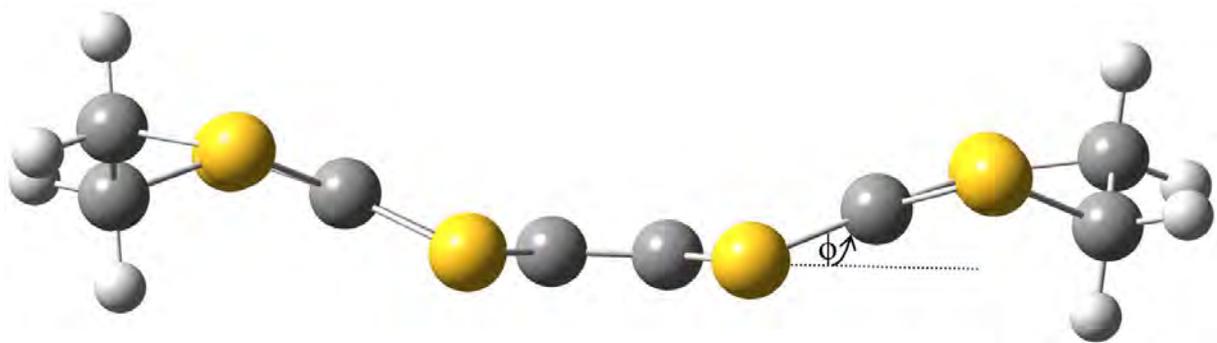
Les sels cristallisant dans la phase Kappa<sup>14,60-62</sup> présentent des interactions intradimères à des distances faibles, cela entraîne une meilleure délocalisation électronique associée à la manifestation de la supraconductivité.

#### II-4-5. Espèces isolées BEDT-TTF, BEDT-TTF<sup>+</sup> et BEDT-TTF<sup>2+</sup>

##### II-4-5-1. La molécule neutre BEDT-TTF

Dans sa conformation la plus stable, la molécule neutre se trouve sous sa forme bateau<sup>63-65</sup> (Figure ci-dessous). Les résultats de l'optimisation géométrique en symétrie C<sub>2</sub> sont reportés dans le tableau II-3.

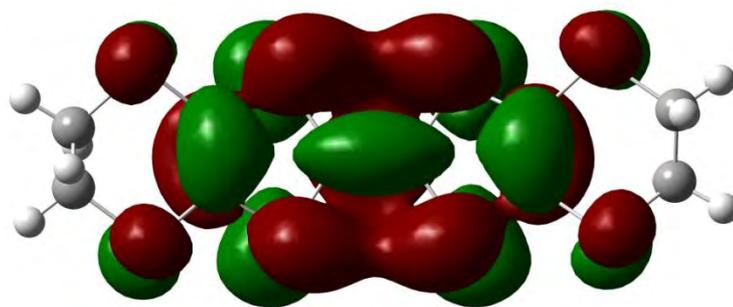




*Tableau II-3. Paramètres structuraux de la molécule BEDT-TTF neutre optimisée  
(Distances en (Å), angles en (°))*

Méthode	Base	a	b	c	d	$\Phi_{\text{moy}}$
<b>Exp.</b>		<b>1,343</b>	<b>1,756</b>	<b>1,760</b>	<b>1,333</b>	<b>18,4</b>
<b>DFT-BPV86</b>	6-311G(d,p)	1,359	1,782	1,786	1,361	28,4
	cc-pVTZ	1,357	1,773	1,779	1,357	27,7
<b>DFT-B3P86</b>	6-311G+(d,p)	1,346	1,765	1,769	1,346	27,9
	cc-pVTZ	1,343	1,756	1,765	1,341	26,4
	cc-pVQZ	1,344	1,752	1,761	1,341	26,3
<b>DFT-wB97XD</b>	cc-pVTZ	1,338	1,760	1,766	1,335	24,9
<b>MP2</b>	cc-pVTZ	1,358	1,757	1,759	1,360	27,8

Nos calculs sont en très bon accord avec la structure expérimentale<sup>66</sup> du BEDT-TTF, les longueurs de liaisons sont reproduites avec les fonctionnelles utilisées et particulièrement avec la B3P86, pour laquelle les déviations entre les distances calculées et expérimentales sont inférieures à 0,009 Å. Nous constatons également que la fonctionnelle MP2 estime excellentement les distances C-S. La fonctionnelle wB97XD<sup>67</sup>, récemment introduite par Head-Gordon et Coll., et qui prend en compte la correction de dispersion<sup>68</sup> à longue distance donne la meilleure estimation de la liaison latérale C=C et l'angle  $\phi$ . Lors de l'oxydation de la molécule BEDT-TTF, elle subit un réarrangement géométrique des liaisons, dicté par les interactions orbitales de la HOMO (Figure II-9). L'augmentation de charge provoque un allongement des liaisons a et d de caractère liant et un raccourcissement des liaisons b et c à caractère antiliant.



*Figure II-9. HOMO du BEDT-TTF*

#### **II-4-5-2. Le radical cation BEDT-TTF<sup>+</sup>**

Le radical cation BEDT-TTF<sup>+</sup>, issu de la première oxydation, présente une conformation géométrique plane de symétrie D<sub>2</sub>. Nous avons reporté les résultats de l'optimisation géométrique des distances dans le tableau II-4.

Les valeurs de distances obtenues en calculs, sont en bon accord avec la structure expérimentale<sup>69</sup>. La distance de la liaison centrale C = C est allongée à 1,38 Å, les distances des liaisons S-C sont raccourcies.

*Tableau II-4. Paramètres structuraux du radical cation BEDT-TTF<sup>+</sup> optimisé (Distances en (Å))*

Méthode	Base	a	b	c	d
<b>Exp.</b>		<b>1,380</b>	<b>1,721</b>	<b>1,733</b>	<b>1,351</b>
<b>DFT-BPV86</b>	6-311G+(d,p)	1,388	1,754	1,766	1,375
	cc-pVTZ	1,385	1,746	1,758	1,371
<b>DFT-B3P86</b>	6-311G+(d,p)	1,382	1,734	1,748	1,361
	cc-pVTZ	1,379	1,726	1,741	1,358
	cc-pVQZ	1,380	1,722	1,738	1,359
<b>DFT-wB97XD</b>	cc-pVTZ	1,386	1,720	1,742	1,351
<b>MP2</b>	cc-pVTZ	1,387	1,726	1,735	1,377

La première énergie d'ionisation<sup>70,71</sup> calculée au niveau MP2/cc-pVTZ, qui correspond à la différence énergétique entre le radical cation et la molécule neutre, est égale à 6,04 eV. En utilisant le théorème de Koopmans, la première ionisation est égale à l'énergie de l'orbitale HOMO, en l'occurrence 6,97 eV. La valeur réelle serait comprise entre 6,04 et 6,97 eV, en parfait accord avec les valeurs expérimentales<sup>72,73</sup> de 6,21 et 6,7 eV.

### **II-4-5-3. Le dication BEDT-TTF<sup>2+</sup>**

L'optimisation géométrique du dication<sup>74,75</sup> BEDT-TTF<sup>2+</sup> montre que les énergies minimales du dication correspondant aux symétries D<sub>2</sub> et C<sub>2</sub> sont très proches en énergie. Les paramètres structuraux du dication BEDT-TTF<sup>2+</sup> sont rassemblés dans le tableau II-5.

*Tableau II-5. Paramètres structuraux du dication BEDT-TTF<sup>2+</sup> optimisé  
(Distances en (Å), angles en (°))*

Méthode	Base	a	b	c	d
<b>Exp.<sup>74</sup></b>		<b>1,439</b>	<b>1,683</b>	<b>1,716</b>	<b>1,379</b>
<b>DFT-BPV86</b>	cc-pVTZ	1,408	1,730	1,744	1,398
<b>DFT-B3P86</b>	cc-pVTZ	1,409	1,706	1,724	1,387
	cc-pVQZ	1,410	1,703	1,720	1,388
<b>DFT-wB97XD</b>	cc-pVTZ	1,437	1,690	1,717	1,383
<b>MP2</b>	cc-pVTZ	1,409	1,717	1,720	1,412

La distance de la liaison centrale C = C est sous-estimée de 0,03 Å par les fonctionnelles B3P86, BPV86 et la méthode MP2. Cependant la fonctionnelle wB97XD présente le meilleur accord avec la structure expérimentale.

### **II-4-6. Étude en méthode TD-DFT**

L'étude des transitions électroniques dans le domaine UV-visible pour la description des états excités<sup>76-78</sup> expérimentaux du BEDT-TTF, et du radical cation, dans le cadre de la méthode TD-DFT a été effectuée avec les fonctionnelles B98 et PBE1PBE couplées à la base 6-311G++(3df,3pd) en prenant en compte les effets de solvant avec le modèle PCM.

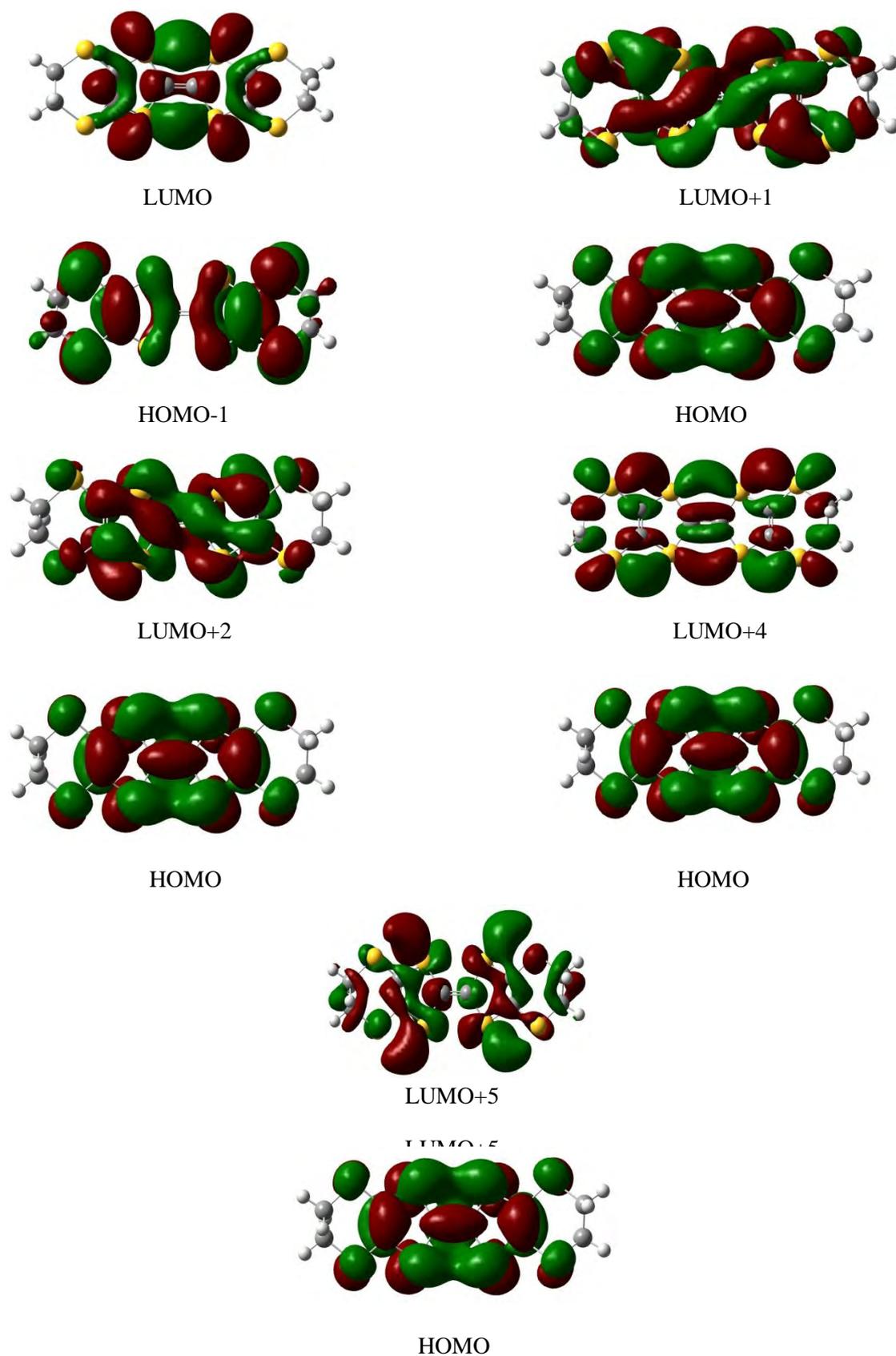
Les énergies d'excitations et leurs forces d'oscillateurs obtenus sont regroupées dans le tableau II-6.

Le spectre d'absorption expérimental du BEDT-TTF dans le solvant dichlorométhane montre deux fortes absorptions à 3,55 et 3,83 eV, en excellent accord avec nos calculs avec la fonctionnelle B98 qui prédisent deux bandes intenses permises  $S_4$  et  $S_5$  de 3,66 et 3,80 eV correspondant aux plus fortes valeurs de la force d'oscillateur 0,3056 et 0,1130. La fonctionnelle PBE1PBE les estime à 3,73 et 3,89 eV et correspondent aux états  $S_4$  et  $S_6$  avec les valeurs de force d'oscillateur de 0,3143 et 0,0982. Les principales excitations de l'état  $S_4$  sont représentées sur la figure II-10.

*Tableau II-6. Calculs TD-DFT des énergies d'excitation des huit premiers états*

BEDT-TTF			BEDT-TTF <sup>+</sup>		
État TD-DFT	$\Delta E$ [eV]	f	État TD-DFT	$\Delta E$ [eV]	f
$S_1$ (A)	2,67 (2,73)	0,0001 (0,0001)	$S_1$ (B <sub>1</sub> )	(1,27)	(0,2327)
$S_2$ (B)	3,36 (3,42)	0,0714 (0,0805)	$S_2$ (A)	(1,97)	(0)
$S_3$ (B)	3,43 (3,50)	0,0703 (0,0968)	$S_3$ (B <sub>3</sub> )	(2,28)	(0,0003)
$S_4$ (B)	3,66 (3,73)	0,3056 (0,3143)	$S_4$ (B <sub>3</sub> )	(2,58)	(0)
$S_5$ (B) (A)	3,80 (3,88)	0,1130 (0)	$S_5$ (B <sub>2</sub> )	(2,74)	(0,0016)
$S_6$ (A) (B)	3,81 (3,89)	0 (0,0982)	$S_6$ (B <sub>2</sub> )	(2,85)	(0,021)
$S_7$ (B)	4,04 (4,15)	0,0062 (0,0084)	$S_7$ (B <sub>3</sub> )	(2,90)	(0)
$S_8$ (A)	4,09 (4,18)	0,0049 (0,0047)	$S_8$ (B <sub>1</sub> )	(2,93)	(0,2839)

Valeurs entre parenthèses sont calculées avec la fonctionnelle PBE1PBE



*Figure II-10. Principales excitations et leurs contributions à l'état  $S_4$   
 HOMO-1→LUMO (30%), HOMO→LUMO+1 (20%), HOMO→LUMO+2 (31%)*

Nous constatons que l'essentiel du transfert électronique est localisé au centre de la molécule, les groupements éthyléniques terminaux n'y participent pas.

La transition  $S_1$  calculée à 2,67 eV avec la fonctionnelle B98 et à 2,73 avec la PBE1PBE et possédant une très faible valeur de  $f$  peut être attribuée à la bande observée expérimentalement à 2,66 eV.

Le spectre d'absorption du radical cation BEDT-TTF<sup>+</sup> dans le dichlorométhane montre une bande assez intense de très basse énergie à 1,25 eV, une bande intense à 2,55 eV et deux autres faibles à 2,07 et 2,71 eV. Nos calculs prédisent la première transition de basse énergie à l'état  $S_1$  à 1,27 eV, une bande intense de l'état  $S_8$  à 2,93 eV et deux faibles transitions de 2,28 et 2,85 eV. À l'exception de la bande observée à 2,55 eV, estimée avec un écart de 0,38 eV, l'ensemble des transitions sont bien reproduites.

#### **II-4-7. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons étudié les structures électroniques et géométriques d'une famille de métaux organiques à base de BEDT-TTF. L'étude dans le cadre solide montre que ces composés sont bidimensionnels, leur surface de Fermi calculée est une ellipse fermée.

Les principales interactions responsables du caractère supraconducteur, sont de nature H---X<sup>-</sup> et H---H et celles développées le long des chaînes organiques.

Dans le cas du BEDT-TTF, l'essentiel du transfert électronique de la transition caractéristique est localisé au centre de la molécule.

## Références bibliographiques:

- [1] H.K. Onnes, *Proc. Akad. Wetenshaffen* **1911**, *11*, 113
- [2] W.A. Little, *Phys. Rev. A* **1964**, *134*, 1416
- [3] W.A. Little, *Sci. Am.* **1965**, *212*, 21
- [4] D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.* **1980**, *41*, L95
- [5] J.G. Bednorz, K.A. Müller, *Z. Phys. B* **1986**, *64*, 189
- [6] J. Bardeen, L.N. Cooper, J.R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **1957**, *108*, 1175
- [7] D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.* **1980**, *41*, L95
- [8] H.H. Wang, K.D. Carlson, U. Geiser, A.M. Kini, A.J. Schultz, J.M. Williams, L.K. Montgomery, W.K. Kwok, U. Welp, K.G. Vandervoort, J.E. Schirber, D.L. Overmyer, D. Jung, J.J. Novoa, M.H. Whangbo, *Synth. Met.* **1991**, *41-43*, 1983
- [9] H. Mori, *Int. J. Mod. Phys. B* **1994**, *8*, 1
- [10] J. M. Williams, M.A. Beno, H.H. Wang, P.E. Reed, L.J. Azevedo, J.E. Schirber, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1790
- [11] J. Singleton, *J. Solid State Chem.* **2002**, *168*, 675
- [12] R.P. Shibaeva, E.B. Yagubskii, *Chem.Rev.* **2004**, *104*, 5347
- [13] J.M. Williams, H.H. Wang, T.J. Emge, U. Geiser, M.A. Beno, K.D. Carlson, R.J. Thorn, A.J. Schulz, M.H. Whangbo, *Prog. Inorg. Chem.* **1987**, *35*, 51
- [14] A.M. Kini, U. Geiser, H.H. Wang, K.D. Carlson, J.M. Williams, W.K. Kwok, K.G. Vandervoot, J.E. Thompson, D.L. Stupka, D. Jung, M.H. Whangbo, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2555
- [15] H. Urayama, H. Yamochi, G. Saito, K. Nozawa, T. Sugano, M. Kinoshita, S. Sato, K. Oshima, A. Kawamoto, J. Tanaka, *Chem. Lett.* **1988**, 53
- [16] J.M. Williams, A.M. Kini, H.H. Wang, K.D. Carlson, U. Geiser, L.K. Montgomery, G.J. Pyrka, D.M. Watkins, J.M. Kommers, S.J. Boryschuk, A.V. Strieby Crouch, W.K. Kwok, J.E. Schirber, D.L. Overmyer, D. Jung, M.H. Whangbo, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3272
- [17] J.M. Williams, A.J. Schultz, U. Geiser, K.D. Carlson, A.M. Kini, H.H. Wang, W.K. Kwok, M.H. Whangbo, J.E. Schirber, *Science* **1991**, *252*, 1501
- [18] J.A. Schlueter, J.M. Williams, U. Geiser, J.D. Dudek, S.A. Sirchio, M.E. Kelly, J.S. Gregar, W.K. Kwok, J.A. Fendrich, J.E. Schirber, W.R. Bayless, D. Naumann, T. Roy, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1311
- [19] M. Mizuno, A. Gariot, M. Cava, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 18

- [20] J.M. Williams, J.R. Ferraro, R.J. Thorn, K.D. Carlson, U. Geiser, H.H. Wang, A.M. Kini, M.H. Whangbo, *Organic superconductors (including fullerenes)*, **1992**, Prentice Hall, Englewood Cliffs
- [21] T. Ishiguro, K. Yamaji, G. Saito, *Organic superconductors*, **1998**, Springer, Heidelberg
- [22] T. Mori, Bull. Chem. Soc. Jpn. **1999**, 72, 2011
- [23] T. Mori, Bull. Chem. Soc. Jpn. **1998**, 71, 2509
- [24] T. Mori, H. Mori, S. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Jpn. **1999**, 72, 179
- [25] K. Bender, I. Hennig, D. Schweitzer, K. Dietz, H. Endress, H.J. Keller, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, 108, 359
- [26] T. Kakiuchi, Y. Wakabayashi, H. Sawa, T. Takahashi, T. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2007**, 76, 113702
- [27] H. Müller, S.O. Svensson, A.N. Fitch, M. Lorenzen, D.G. Xenikos, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 896
- [28] H. Kobayashi, R. Kato, A. Kobayashi, Y. Nishio, K. Kajita and W. Sasaki, *Chem. Lett.* **1986**, 15, 833
- [29] A. Kobayashi, R. Kato, H. Kobayashi, S. Moriyama, Y. Nishio, K. Kajita, W. Sasaki, *Chem. Lett.* **1986**, 15, 2017
- [30] A. Kobayashi, R. Kato, H. Kobayashi, S. Moriyama, Y. Nishio, K. Kajita, W. Sasaki, *Chem. Lett.* **1987**, 16, 459
- [31] R. Kato, H. Kobayashi, A. Kobayashi, S. Moriyama, Y. Nishio, K. Kajita, W. Sasaki, *Chem. Lett.* **1987**, 16, 507
- [32] J.M. Williams, T.J. Emge, H.H. Wang, M.A. Beno, P.T. Copps, L.N. Hall, K.D. Carlson, G.W. Crabtree, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 2558
- [33] E.B. Yagubskii, *Organic Conductors, Superconductors and Magnets: From Synthesis to Molecular Electronics*, edited by L. Ouahab and E. Yagubskii (Kluwer Acad. Publ., Dordrecht/Boston/London), **2003**, p.45
- [34] V.F. Kaminski, T.G. Prokhorova, R.P. Shibaeva, E.B. Yagubskii, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **1984**, 39, 15
- [35] R.P. Shibaeva, V.F. Kaminski, V.K. Bel'skii, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1984**, 29, 638
- [36] R.P. Shibaeva, V.F. Kaminski, E.B. Yagubskii, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, 119, 361
- [37] D. Madsen, M. Burghammer, S. Fiedler, H. Müller, *Acta Cryst. B* **1999**, 55, 601
- [38] H. Kobayashi, R. Kato, A. Kobayashi, G. Saito, M. Tokumoto, H. Anzai, T. Ishiguro, *Chem. Lett.* **1985**, 14, 1293
- [39] T.J. Emge, H.H. Wang, M.A. Beno, P.C.W. Leung, M.A. Firestone, H.C. Jenkins,

- Jenkins, K.D. Carlson, J.M. Williams, E.L. Venturini, L.J. Azevedo, J.E. Schirber, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1736
- [40] J.M. Williams, H.H. Wang, M.A. Beno, T.J. Emge, L.M. Sowa, P.T. Capps, F. Behroozi, L.N. Hall, K.D. Carlson, G.W. Crabtree, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3841
- [41] G. Saito, T. Enoki, K. Toriumi, H. Inokuchi, *Solid State Comm.* **1982**, *42*, 557
- [42] S.S. Parkin, E.M. Engler, R.R. Schumaker, R. Lagier, V.Y. Lee, J.C. Scott, R.L. Greene, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *50*, 270
- [43] B.H. Ward, J.A. Schlueter, U. Geiser, H.H. Wang, E. Morales, J.P. Prakka, S.Y. Thomas, J.A. Williams, P.G. Nixon, R.W. Winter, G.L. Gard, H.J. Koo, M.H. Whangbo, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 343
- [44] H.J. Koo, M.H. Whangbo, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2007**, *28*, 241
- [45] S. Ishibashi, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2009**, *10*, 024311
- [46] T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, H. Kobayashi, G. Saito, H. Inokuchi, *Chem. Lett.* **1984**, *13*, 957
- [47] M.H. Whangbo, J.M. Williams, P.C.W. Leung, M.A. Beno, T.J. Emge, H.H. Wang, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3500
- [48] T. Mori, *Synth. Met.* **1999**, *102*, 1683
- [49] H. Müller, D. Madsen, A.N. Fitch, S. Wanka, J. Wosnitza, *J. Phys. IV* **2000**, *10*, Pr3-147
- [50] A.J. Schultz, H.H. Wang, J.M. Williams, A. Filhol, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7853
- [51] B.J. Powell, *J. Phys. IV* **2004**, *114*, 363
- [52] R.M. Metzger, C.A. Panetta, in: R.M. Metzger, P. Day, G.C. Papavassiliou (Eds.), *Lower-Dimensional Systems and Molecular Electronics*, **1991**, Vol. B248, NATO ASI Series, Plenum, New York, p.92
- [53] V.N. Laukhin, E.É. Kostyuchenko, Yu.V. Sushko, I.F. Shchegolev, É.B. Yagubskii, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **1985**, *41*, 68
- [54] D. Chasseau, P. Guionneau, J. Gaultier, Y. Barrans, L. Ducasse, C.J. Kepert, P. Day, M. Kurmoo, *Synth. Met.* **1997**, *86*, 2045
- [55] T. Miyazaki, H. Kino, *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 220511
- [56] E. Demiralp, S. Dasgupta, W.A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8154
- [57] R.M. Vlasova, O.O. Drozdova, V.N. Semkin, N.D. Kushch, E.I. Zhilyaeva, R.N. Lyubovskaya, É.B. Yagubskii, *Phys. Solid State*, **1999**, *41*, 814
- [58] A. Girlando, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 19371
- [59] T. Kato, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 21383

- [60] H. Urayama, H. Yamochi, G. Saito, K. Nozawa, T. Sugano, M. Kinoshita, S. Sato, K. Oshima, A. Kawamoto, J. Tanaka, *Chem. Lett.* **1988**, *17*, 55
- [61] J.M. Williams, A.M. Kini, H.H. Wang, K.D. Carlson, U. Geiser, L.K. Montgomery, G.J. Pyrka, D.M. Watkins, J.M. Kommer, S.J. Boryschnk, A.V. Strieby Crouch, W.K. Kwok, J.E. Schirber, D.L. Overmyer, D. Jung, M.H. Whangbo, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3262
- [62] T. Ishiguro, Y. Nogami, LC Gupta and MS Multani Editors, *Selected Topics in Superconductivity*, World Scientific, Singapore, **1993**, p.81
- [63] E. Demiralp, W.A. Goddard III, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 8128
- [64] E. Demiralp, W.A. Goddard III, *Synth. Met.* **1995**, *72*, 297
- [65] E. Demiralp, S. Dasgupta, W.A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8154
- [66] P. Guionneau, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I, **1996**
- [67] J.D. Chai, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615
- [68] Y. Minenkov, A. Singstad, G. Occhipinti, V.R. Jensen, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 5526
- [69] X. Bu, I. Cisarova, P. Coppens, *Acta Cryst. C* **1992**, *48*, 1558
- [70] E. Demiralp, W.A. Goddard III, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 9781
- [71] S.A. French, C.R.A. Catlow, *J. Phys. Chem. Solids*, **2004**, *65*, 39
- [72] N. Sato, G. Saito, H. Inokuchi, *Chem. Phys.* **1983**, *76*, 79
- [73] D.L. Lichtenberger, R.L. Johnston, K. Hinkelmann, T. Suzuki, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3302
- [74] L.K. Chou, M.A. Quijada, M.B. Clevenger, C.F. de Oliveira, K.A. Abboud, D.B. Tanner, D.R. Talham, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 530
- [75] K.A. Abboud, M.B. Clevenger, G.F. de Oliveira, D.R. Talham, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1560
- [76] L.M. Gol'denberg, M.Z. Aldoshina, R.N. Lyubovskaya, T.A. Chibisova, V.Ya. Rodionov, V.Yu. Khodorkovskii, O.Ya. Neiland, *Bull. Acad. Sci. USSR* **1985**, *34*, 1934
- [77] M.E. Kozlov, Y. Tanaka, M. Tokumoto, T. Tani, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *223*, 318
- [78] M.E. Kozlov, Y. Tanaka, M. Tokumoto, T. Tani, *Synth. Met.* **1995**, *70*, 987

## **CHAPITRE III**

# **ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS STRUCTURALES ET OPTIQUES DE MATÉRIAUX HYBRIDES**

### **III-1- Introduction :**

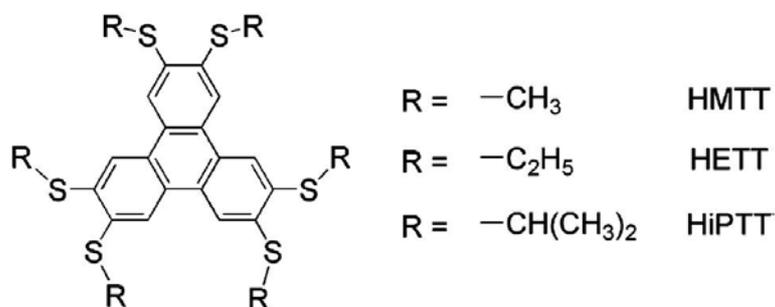
L'un des domaines de recherche le plus important en électronique est l'intégration de matériaux organiques semi-conducteurs<sup>1-3</sup> dans des composants électroniques comme les cellules photovoltaïques<sup>4</sup> et les transistors à effet de champ (FET). En plus de leur flexibilité fonctionnelle intrinsèque, ces semi-conducteurs peuvent souvent être dilués dans les solvants les plus courants à basse température ; ce qui les rend utilisable pour un grand nombre d'applications dans l'industrie électronique. La synthèse et l'étude de composés organiques semi-conducteurs sont donc importantes. Une partie des travaux rapportés dans ce domaine portent sur des systèmes poly- ou oligomériques comme les oligothiophènes et oligophényles, ou des systèmes polyaromatiques comme le pentacène ou les dérivés hexabenzocoronène, leur intérêt réside dans leur relative facilité de synthèse. Cependant, une de leurs limitations est la faible mobilité des porteurs de charge comparée à celle des composés semi-conducteurs habituels (Si, Ge, GaAs...) à cause des faibles interactions de type van der Waals entre les molécules organiques. En fait, le transport de charges a généralement lieu au travers d'interactions  $\pi$  faibles entre les molécules. Une façon d'améliorer la conductivité est de tenter de relier les différentes molécules organiques entre elles au moyen de liaisons covalentes. Le défi consiste alors à réussir à assembler les molécules entre elles à l'aide de greffons inorganiques adéquats pour obtenir des systèmes hybrides<sup>5</sup>

Ce travail s'intéresse à l'étude de l'arrangement et la structure électronique de ces composés à l'aide de méthodes de chimie quantique. Pour ce faire, des calculs EHT, DFT moléculaires et périodiques et TD-DFT ont été mis en œuvre. Une analyse détaillée de chacun des composés et leur comparaison ont été effectuées afin de tenter de rationaliser les largeurs de bande interdite en fonction de divers paramètres tels que le type de molécules organiques, la dimensionnalité<sup>6</sup> du réseau cristallin ou encore le degré d'interaction entre les molécules.

### **III-2- Description générale :**

L'intérêt visant la synthèse de nouvelles architectures organométalliques tels que des semi conducteurs organique-inorganique<sup>7-10</sup>, réside dans leurs propriétés optiques modulables<sup>11</sup>, liées à l'existence des systèmes  $\pi$  étendus<sup>12</sup>, dans le but d'améliorer l'efficacité du transport de charge dans ces matériaux. De nouveaux composés semi-conducteurs organiques à base de molécules hexakis(alkylthio)triphénylènes (alkyle = méthyle (HMTT), éthyle (HETT) et

isopropyle (HiPTT) (schéma ci-dessous), connectées les unes aux autres grâce à des entités halogénures de bismuth (III), ont été synthétisés par Z. Xu de la City university à Hong Kong.<sup>13,14</sup> Les mesures optiques des composés formés indiquent des largeurs de bande interdite relativement faibles; ceci qui les rend particulièrement intéressants.



*Structure du ligand organique*

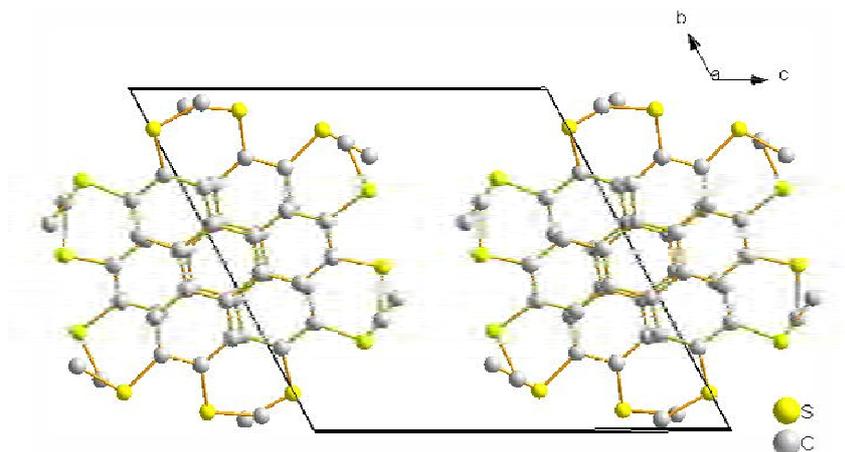
### **III-2-1. Description de la structure géométrique du composé 0-HMTT**

L'analyse structurale du composé 0-HMTT (Figure III-1) montre des molécules organiques à base de cœur triphénylène ayant un système symétrique et riche en électrons  $\pi$ .

Les molécules de HMTT s'organisent en piles, la distance entre deux molécules superposées s'alterne entre 3.43 et 3.44 Å (Figure III-2)



*Figure III-1. Structure moléculaire de 0-HMTT  
(Pour la clarté, les atomes d'hydrogènes sont omis)*

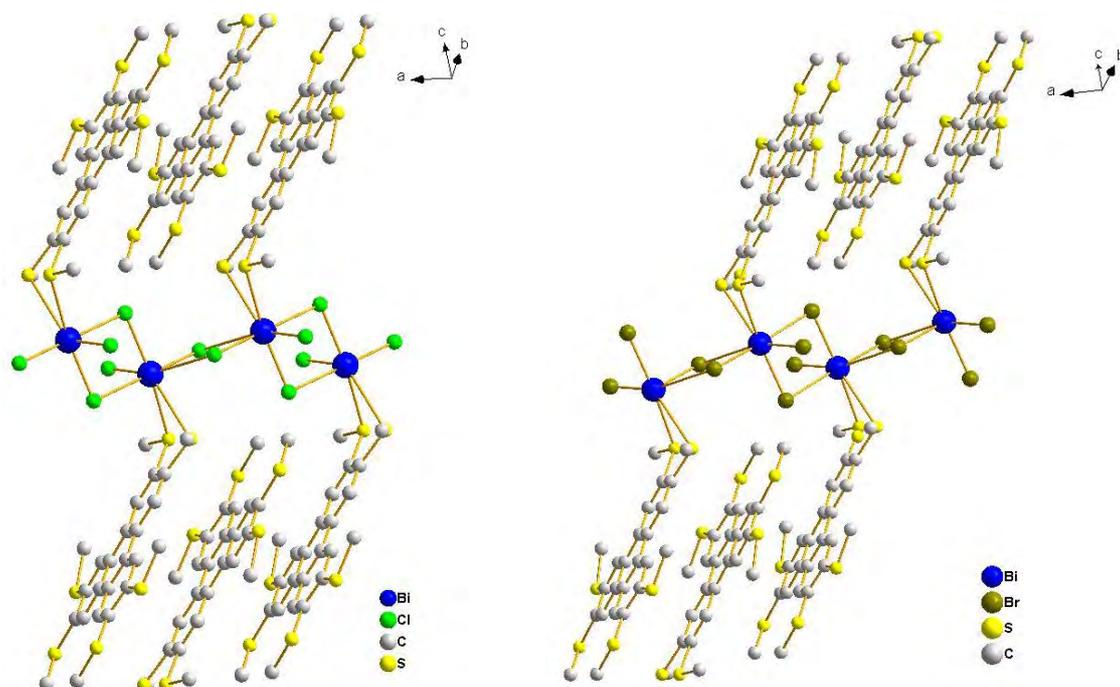


*Figure III-2. Structure cristalline de 0-HMTT : vue de la maille selon l'axe a (Deux types de recouvrement  $\pi$ - $\pi$ . Distances interplans 3.43 et 3.44 Å)*

### **III-2-2. Description de la structure géométrique des composés 1-HMTT•BiCl<sub>3</sub> et 2-HMTT•BiBr<sub>3</sub>**

Les composés 1-HMTT•BiCl<sub>3</sub> et 2-HMTT•BiBr<sub>3</sub> sont isostructuraux<sup>15,16</sup>

Ces deux structures cristallisent dans le groupe d'espace  $P\bar{1}$  et présentent une structure unidimensionnelle de chaînes BiCl<sub>3</sub> ou BiBr<sub>3</sub>, auxquelles sont liées périodiquement des molécules HMTT à travers des liaisons Bi---S, les chaînes organiques s'empilent le long de  $\vec{a}$  (Figure III-3).

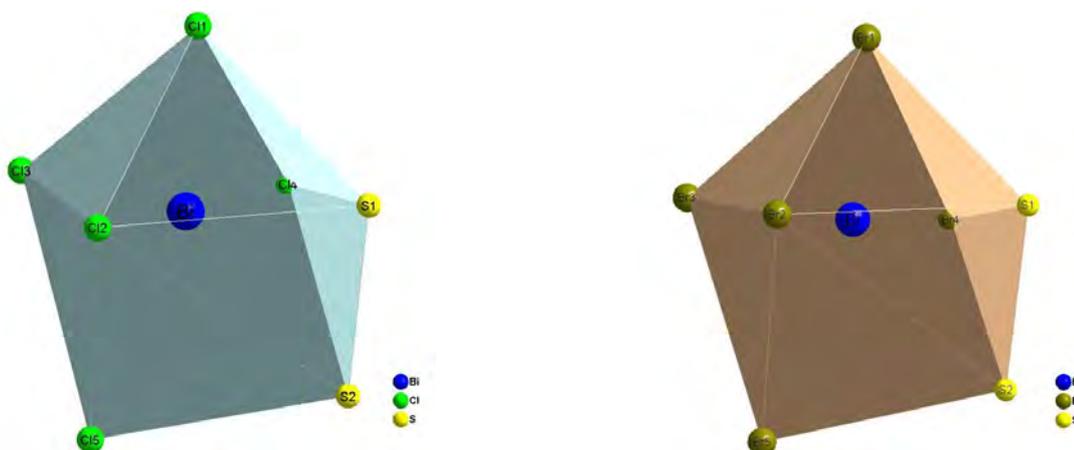


*Figure III-3. Structure cristalline de 1-HMTT•BiCl<sub>3</sub> et 2-HMTT•BiBr<sub>3</sub> (Vue de la maille selon l'axe b)*

Dans ces deux composés chaque atome Bi est entouré de cinq atomes de Chlore ou de Brome et deux atomes de Soufre de la molécule organique<sup>17</sup>. L'atome Bi forme une pyramide trigonale avec trois atomes de Chlore ou de Brome, à des distances courtes (Bi--Cl1, Bi--Cl2, Bi--Cl3, Bi--Br1, Bi--Br2, Bi--Br3). Les longueurs de liaisons sont portées sur le tableau III-1 Les atomes Cl4, Br4, Cl5 et Br5 forment avec le Bismuth des liaisons longues et donnent une géométrie pyramidale distordue à base carrée dont le sommet est occupé par les atomes Cl1, Br1. Les atomes de soufre occupent l'espace opposé au sommets Cl1 et Br1 et complètent une géométrie de type antiprisme trigonal monocouffé<sup>18</sup> (Figure III-4). Les chaînes hybrides organique/inorganique se forment via les liaisons Bi--S, créant ainsi des empilements colonnaires  $\pi$ - $\pi$ , dans lesquels les distances interplanaires s'alternent, 3,34 et 3,45 Å pour 1-HMTT•BiCl<sub>3</sub> et 3,37 et 3,53 Å pour 2-HMTT•BiBr<sub>3</sub>

*Tableau III-1. Propriétés structurales (distances en Å et angles en °)*

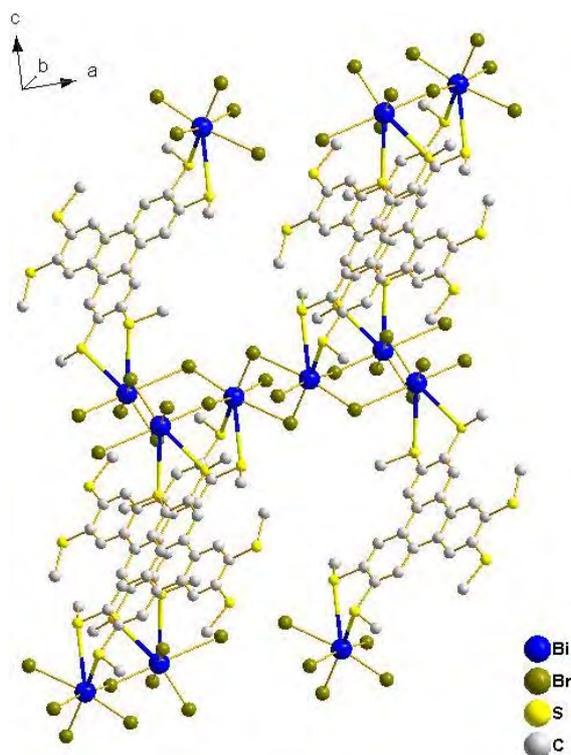
HMTT•BiCl <sub>3</sub>		Distances (Å)		2-HMTT•BiBr <sub>3</sub>	
Bi----Cl1	2,475			Bi--Br1	2,619
Bi----Cl2	2,577			Bi--Br2	2,717
Bi----Cl3	2,666			Bi--Br3	2,799
Bi----Cl4	2,915			Bi--Br4	3,069
Bi----Cl5	3,270			Bi--Br5	3,479
Bi----S1	3,006			Bi--S1	3,027
Bi----S2	3,248			Bi--S2	3,298
		Angles (°)			
Cl1-Bi-Cl2	90,33			Br1-Bi-Br2	92,01
Cl1-Bi-Cl3	85,31			Br1-Bi-Br3	86,23
Cl2-Bi-Cl3	98,33			Br2-Bi-Br3	97,67
Cl1-Bi-Cl4	87,34			Br1-Bi-Br4	86,31



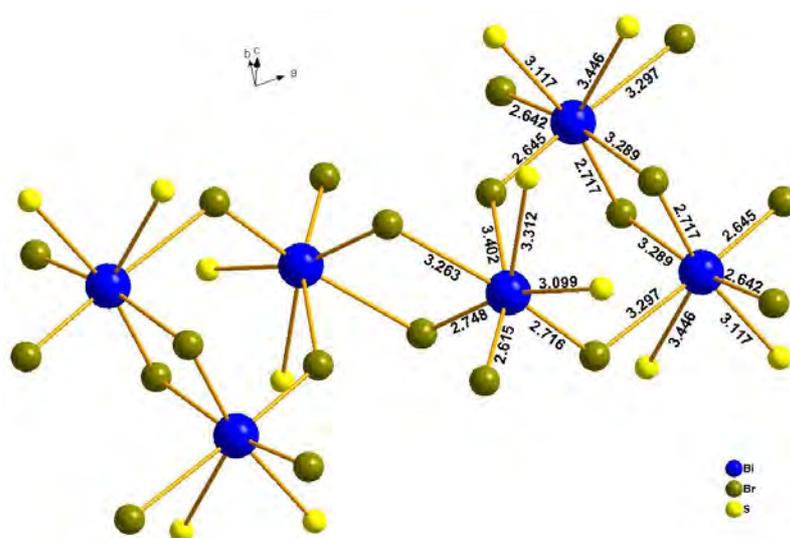
*Figure III-4. Environnement géométrique autour de Bi dans les composés 1-HMTT•BiCl<sub>3</sub> et 2-HMTT•BiBr<sub>3</sub>*

### III-2-3. Description de la structure géométrique du composé 3-HMTT•2BiBr<sub>3</sub>

Ce composé cristallise dans le groupe d'espace  $P\bar{1}$ , et comparativement aux structures précédentes qui contiennent un ratio de 1:1 entre l'entité organique et inorganique et un caractère monodimensionnel, celle là présente un ratio de 1:2 entre HMTT et BiBr<sub>3</sub>, ce double ratio en BiBr<sub>3</sub> confère à cette structure un réseau bidimensionnel, basé sur les chaînes BiBr<sub>3</sub> qui sont liées avec deux paires de soufre des molécules organiques (Figure III-5).



*Figure III-5. Structure cristalline de 3-HMTT•2BiBr<sub>3</sub>*



*Figure III-6. Principales distances dans les chaînes BiBr<sub>3</sub>*

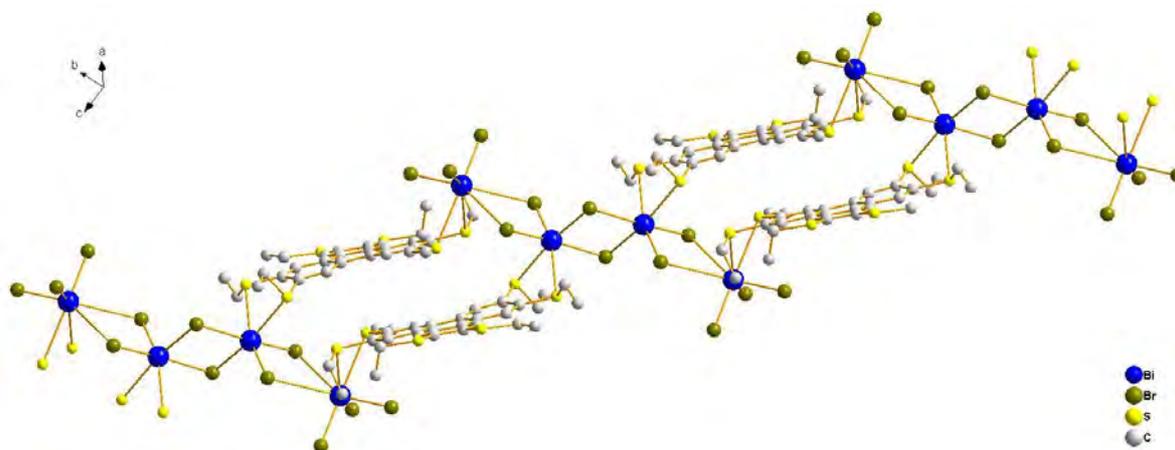
La structure cristalline révèle la présence de chaînes  $\text{BiBr}_3$  connectées en réseau bidimensionnel, dans lesquelles les distances  $\text{Bi} \cdots \text{Br}$  varient de 2,62 à 3,40 Å, et les distances  $\text{Bi} \cdots \text{S}$  de 3,10 à 3,45 Å (Figure III-6).

La géométrie autour des atomes du Bismuth est similaire à celle des composés  $1\text{-HMTT} \cdot \text{BiCl}_3$  et  $2\text{-HMTT} \cdot \text{BiBr}_3$ , formant des antiprismes trigonaux monocoeffés.

Les interactions de type  $\pi$ - $\pi$  intrachaîne HMTT sont négligeables, la plus courte interaction  $\text{C} \cdots \text{C}$  étant de 3,87 Å, toutefois on observe quelques courts contacts interchaînes suivant l'axe  $b$  avec une distance interplanaire de 3,53 Å. En comparaison avec les structures précédentes, cette distance est plus longue et correspond à un recouvrement éclipsé, par conséquent les interactions  $\pi$ - $\pi$  sont plus faibles dans cette structure.

### III-2-4. Description de la structure géométrique du composé $4\text{-HETT} \cdot 2\text{BiBr}_3$

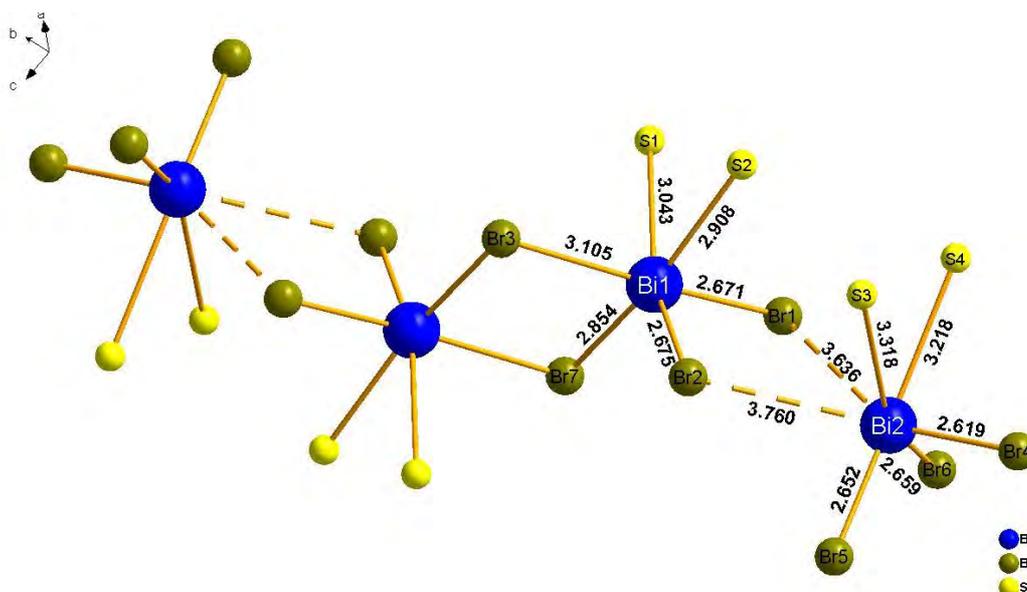
Ce composé cristallise également dans le groupe d'espace  $P\bar{1}$ , dans cette structure le ligand organique HMTT est remplacé par la molécule HETT qui est plus étendue puisque les groupements terminaux liés au soufre sont des radicaux éthyl (Figure III-7).



*Figure III-7. Structure cristalline de  $4\text{-HETT} \cdot 2\text{BiBr}_3$*

La structure cristalline révèle la présence de chaînes quasi-tétramériques isolées  $\text{Bi}_4\text{Br}_{12}$  dans lesquelles les distances  $\text{Bi} \cdots \text{Br}$  varient de 2,62 à 3,76 Å, et les distances  $\text{Bi} \cdots \text{S}$  de 2,91 à 3,32 Å (Figure III-8).

L'atome Bi1 est coordonné à 4 atomes de Brome et deux atomes de Soufre, avec Br1, Br2 et Br7, il forme une pyramide trigonale, avec les deux atomes de Soufre S1 et S2 de la molécule



*Figure III-8. Principales distances entre  $Bi_4Br_{12}$*

HETT, l'environnement de Bi1 est une pyramide à base carrée distordue (Br1 au sommet, S1, S2, Br2 et Br7 dans la base carrée). À l'opposé du sommet Br1 l'atome Br3 vient compléter une géométrie octaédrale distordue autour de Bi1.

L'atome Bi2 est lié aux atomes Br4, Br5, et Br6 pour former une pyramide trigonale avec des angles proches de  $90^\circ$  (Tableau III-2). Avec les deux atomes de Soufre S3 et S4 de la molécule HETT, l'environnement de Bi2 est une pyramide à base carrée distordue (Br4 au sommet et S3, S4, Br5, Br6 à la base carrée).

*Tableau III-2. Données structurales autour de Bi1 et Bi2 (distances en Å et angles en  $^\circ$ )*

Atome Bi1		Atome Bi2	
Distances (Å)			
Bi1----Br1	2,671	Bi2----Br1	3,636
Bi1----Br2	2,675	Bi2----Br2	3,760
Bi1----Br7	2,854	Bi2----Br4	2,619
Bi1----Br3	3,105	Bi2----Br5	2,652
		Bi2----Br6	2,659
Bi1----S1	3,043	Bi2----S3	3,318
Bi1----S2	2,908	Bi2----S4	3,218
Angles ( $^\circ$ )			
Br1-Bi1-Br2	92,02	Br4-Bi2-Br5	91,83
Br1-Bi1-Br7	93,86	Br4-Bi2-Br6	94,05
Br2-Bi1-Br7	102,82	Br5-Bi2-Br6	96,38
Br3-Bi1-Br7	84,71		

Du côté opposé au sommet Br4, les atomes Br1 et Br2 qui forment des liaisons longues avec Bi2 (Bi2---Br1 3,64Å et Bi2---Br2 3,76Å), viennent compléter une géométrie de type antiprisme trigonale monocouffé.

Différemment des composés précédents où l'entité BiX<sub>3</sub> forme des structures étendues uni-ou bi-dimensionnelles, dans la présente structure, BiBr<sub>3</sub> forme des unités Bi<sub>4</sub>Br<sub>12</sub> isolées quasi-tétramériques, en conséquence de la présence de deux liaisons pontantes notablement longues (3,64 et 3,76 Å), qui sont liées en réseau quasi-unidimensionnel via les molécules organiques. Les interactions entre les molécules organiques sont faibles, la distance interplanaire étant de 3,82 Å, ce qui laisse supposer que les interactions de type  $\pi$ - $\pi$  sont négligeables.

### **III-3. Propriétés optiques et dimensionnalité**

Les mesures optiques expérimentales effectuées sur ces composés, indiquent des valeurs de bandes interdites relativement faibles, comparativement aux composés organiques (HMTT et HETT) et inorganiques (BiBr<sub>3</sub> et BiCl<sub>3</sub>). Cela permet de supposer l'existence d'interactions substantielles entre les entités BiX<sub>3</sub> et les molécules organiques à travers les liaisons Bi---X, Bi--S et éventuellement les interactions de type  $\pi$ - $\pi$  entre les polycycles aromatiques (Tableau III-3).

*Tableau III-3. Dimensionnalité, largeur de bande interdite et distances Bi--S et Bi--X (distances en Å)*

Composé	Dimensi- onalité	Bande interdite (eV)	Distances Bi--S		Distances Bi--X		Distances interplans $\pi$ - $\pi$		Figure géométrique (Autour de Bi)
0-HMTT	0D	2,98	-----		-----		3,43 3,44	-----	
1-HMTT•BiCl <sub>3</sub>	1D	1,82	3,01 3,25		2,67 2,92		3,34 3,45		Antiprisme trigonal monocouffé
2-HMTT•BiBr <sub>3</sub>	1D	1,75	3,03 3,30		2,80 3,07		3,37 3,53		Antiprisme trigonal monocouffé
3-HMTT•2BiBr <sub>3</sub>	2D	1,64	3,12 3,45		2,64 3,40		3,53		Antiprisme trigonal monocouffé
4-HETT•2BiBr <sub>3</sub>	Quasi-1D	1,97	2,91 3,04		2,67 3,64		3,82		Antiprisme trigonal monocouffé
			3,22 3,32		2,68 3,76				Octaèdre distordu
					2,85 3,10				

L'analyse des valeurs rapportées dans le tableau III-3 indique que la dimensionnalité et la bande interdite sont influencés par les liaisons Bi---S et/ou Bi---X plutôt que les interactions de type  $\pi$ - $\pi$  entre les molécules organiques<sup>19</sup>. En comparant les composés 0-HMTT et 3-HMTT•2BiBr<sub>3</sub> qui présentent la plus large et la plus faible valeur de la bande interdite et des distances interplans de 3,43 et 3,53 respectivement, l'on pourrait déjà évaluer la faiblesse des interactions de type  $\pi$ - $\pi$ . La bande interdite faible du composé 3-HMTT•2BiBr<sub>3</sub> peut être due à la présence de plusieurs liaisons Bi---S et Bi---X dans sa structure cristalline, qui lui confère un réseau bidimensionnel.

En comparant les composés 3-HMTT•2BiBr<sub>3</sub> et 4-HETT•2BiBr<sub>3</sub>, on constate que malgré la présence de liaisons Bi---S plus courtes dans 4-HETT•2BiBr<sub>3</sub>, la bande interdite est plus large. Les liaisons Bi---X peuvent donc influencer substantiellement la valeur de la bande interdite.

Les composés 1-HMTT•BiCl<sub>3</sub> et 2-HMTT•BiBr<sub>3</sub> sont isostructuraux et présentent des valeurs de bandes interdites très proches, 1,82 et 1,75 eV. L'atome de Brome étant plus lourd et possède une sous couche 4p haute en énergie, peut contribuer à la réduction de la bande interdite. En l'absence de l'entité organique, les mesures optiques de bandes interdites<sup>13</sup> pour BiCl<sub>3</sub> et BiBr<sub>3</sub> sont de 3,37 et 2,66 eV.

Dans ce type de composés, plus la dimensionnalité augmente, plus la largeur de la bande interdite diminue, pouvant entraîner ainsi une meilleure conductivité.

#### **III-4. Méthodologie et détails des calculs**

Lorsqu'on traite des systèmes hybrides organique-inorganique ayant un grand nombre d'atomes, et particulièrement des atomes lourds, un problème de taille se pose au niveau des moyens de calcul, alors la première approche est de recourir à des méthodes peu coûteuses en temps de calcul telles les méthodes semi-empiriques, cependant les prédictions de la largeur de la bande interdite<sup>20</sup> demeure d'ordre qualitatif<sup>21</sup>

En méthode Huckel étendue<sup>22</sup> nous avons évalué qualitativement le degré d'interaction des molécules, les écarts énergétiques HOMO-LUMO et les dispersions des bandes.

L'étude DFT<sup>23</sup> à l'état fondamental et TD-DFT<sup>24-26</sup> pour les états excités, a été entreprise avec le code Amsterdam Density Functional<sup>27,28</sup> (ADF), en utilisant les fonctionnelles BP<sup>29</sup>, PBE<sup>30</sup>, LB94<sup>31</sup>, BLYP<sup>32</sup> et M06<sup>33</sup>. Les fonctions de base choisies sont de type TZP<sup>34</sup>. Les effets relativistes sont pris en compte dans le cadre de l'approximation régulière d'ordre zéro

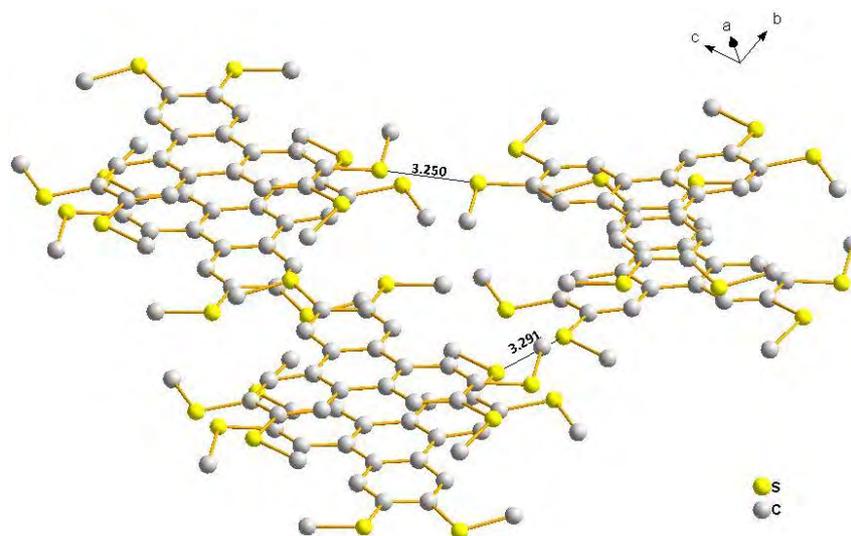
(ZORA)<sup>35,36</sup>. Les calculs DFT périodiques<sup>37</sup> ont été réalisés dans le cadre de l'approximation des pseudo-potentiels.

### **III-5. Résultats et discussion**

#### **III-5-1. Approche qualitative en méthode Huckel étendue**

En général, les interactions ont lieu essentiellement entre les orbitales atomiques des atomes internes. La partie centrale de la molécule HMTT presque plane et dotée d'un caractère  $\pi$  dominant peut permettre des recouvrements importants avec les orbitales moléculaires voisines dans la direction des chaînes. Au sein des feuillets HMTT, il existe très peu de contacts S---S intermoléculaires inférieurs à la somme de leurs rayons de Van der Waals<sup>38</sup> de 3.6 Å, pour donner lieu à des interactions non négligeables.

Dans le but de caractériser ces interactions, nous avons calculé par la méthode de Hückel étendue en base double zéta avec le code Caesar<sup>39</sup>, les intégrales de recouvrement  $S_{ij}$  et les énergies d'interactions  $\beta_{\text{HOMO-HOMO}}$  intra et interchaînes de HMTT (Figure III-9).

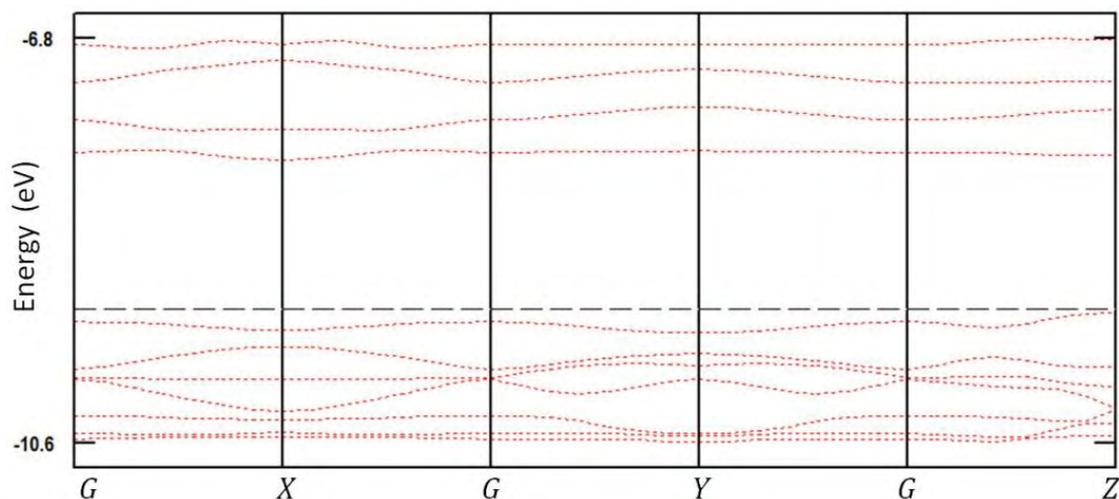


*Figure III-9. Différents type d'interactions dans les chaînes de HMTT*

Les interactions entre les molécules HMTT sont faibles. Pour les courtes distances S---S de 3.25 et 3.29 Å, les énergies d'interactions sont de 0.145 et 0.019 eV. Ces observations permettent de prédire un caractère faiblement conducteur à cause du mode de recouvrement et de l'orientation des orbitales du soufre.

#### **III-5-1-1. Structure de bande**

La dispersion des bandes du composé 0-HMTT est représentée sur la figure III-10, les points G, X, Y, Z correspondent respectivement aux points (0,0,0); (0,5,0,0); (0,0,5,0) et (0,0,0,5).

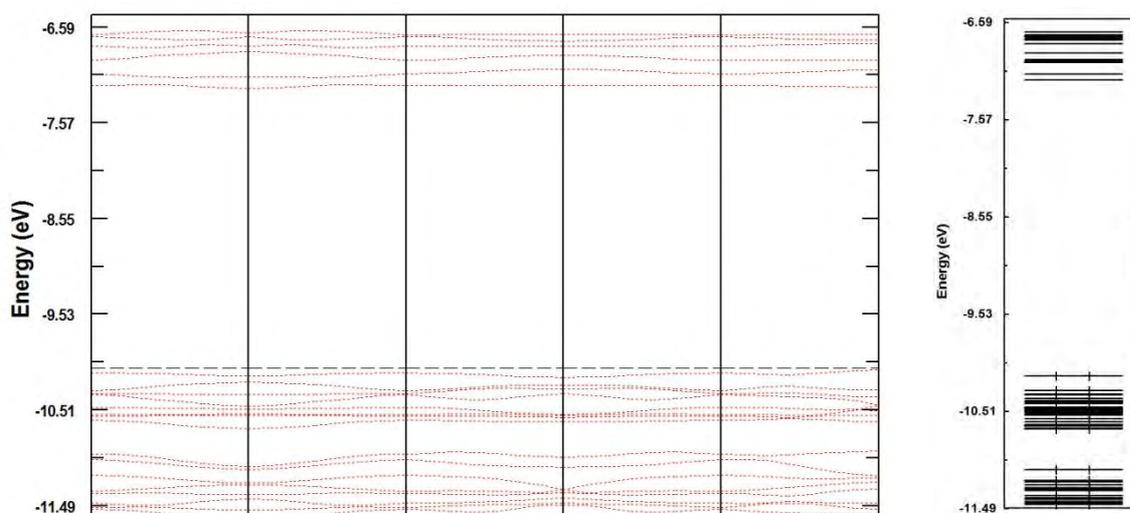


*Figure III-10. Structure de bandes de 0-HMTT*

Ce calcul nous a permis de confirmer le caractère semi-conducteur du composé avec une bande interdite d'environ 2,90 eV, ce résultat est en très bon accord avec la mesure expérimentale de 2,98 eV. La faiblesse des interactions moléculaires expliquent l'allure des bandes relativement plates.

### **III-5-1-2. Diagramme d'énergies des orbitales moléculaires**

Nous avons représenté sur la figure III-11, la structure de bandes et le diagramme énergétique des orbitales moléculaires du composé 0-HMTT obtenu par un calcul en Hückel étendu au niveau moléculaire sur un ensemble de 6 molécules HMTT adjacentes (324 atomes). On relève un écart énergétique<sup>40</sup> HOMO-LUMO de 2,96 eV, très proche à celui calculé en solide.

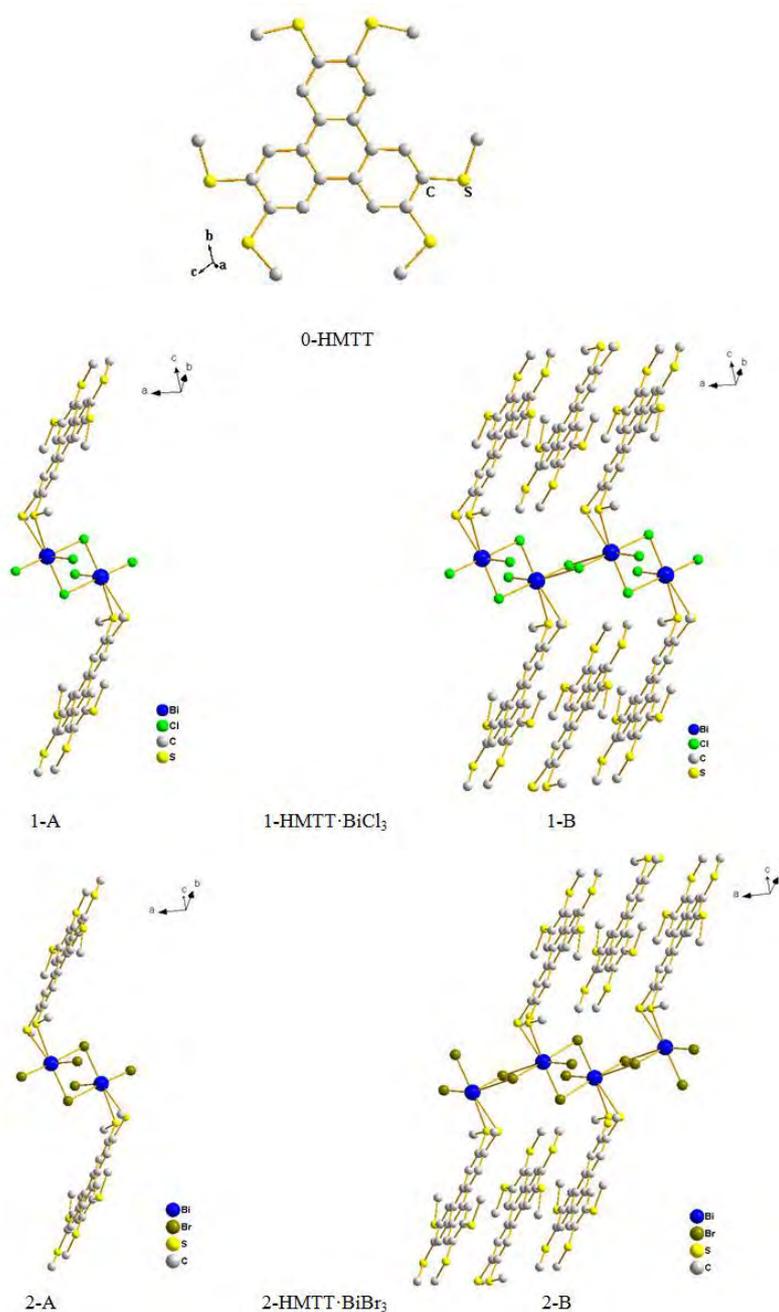


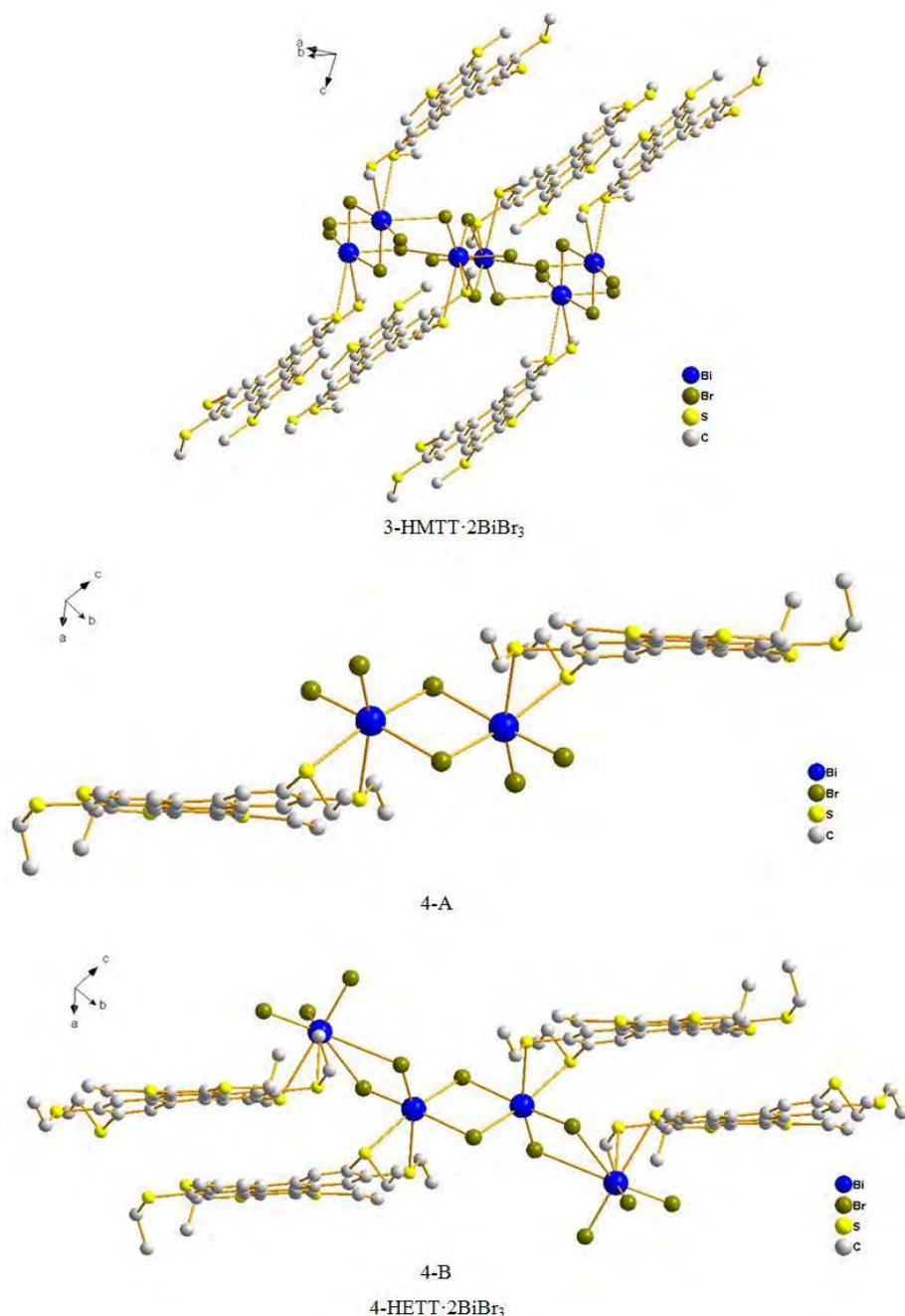
*Figure III-11. Structure de bandes et diagramme des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires de 0-HMTT*

Si l'étude préliminaire avec la méthode de Huckel étendue s'est avérée applicable avec succès au premier composé 0-HMTT, ce ne fut pas le cas avec les autres composés, qui en plus des atomes lourds qu'ils contiennent, présentent une différence d'électronégativité. Nous avons alors eu recours à la méthode de la fonctionnelle de densité.

### III-5-2. Étude en méthode DFT

L'étude porte tout d'abord sur les motifs représentatifs de la structure expérimentale de chaque composé, comme illustré sur la figure III-12





*Figure III-12. Motifs représentatifs des composés 0-HMTT, 1-HMTT·BiCl<sub>3</sub>, 2-HMTT·BiBr<sub>3</sub>, 3-HMTT·2BiBr<sub>3</sub> et 4-HETT·2BiBr<sub>3</sub> (Les atomes d'hydrogènes sont omis pour la clarté des schémas)*

Les calculs non relativistes avec la fonctionnelle BP sur les motifs 0-HMTT, 1-HMTT·BiCl<sub>3</sub> (1-B), 2-HMTT·BiBr<sub>3</sub> (2-B) et 4-HETT·2BiBr<sub>3</sub> (4-B) montrent des écarts respectifs de 0,21, 0,06, 0,05 et 0,04 eV par rapport aux valeurs expérimentales (Tableau III-4). Cependant les écarts pour les motifs 1-HMTT·BiCl<sub>3</sub> (1-A), 2-HMTT·BiBr<sub>3</sub> (2-A), 3-HMTT·2BiBr<sub>3</sub> et 4-HETT·2BiBr<sub>3</sub> (4-A) sont plus grands, 0,28, 0,38, 0,45 et 0,22 eV respectivement. Les écarts obtenus sont liés à la présence d'atomes lourds, nous avons alors tenu en compte les corrections relativistes. Le gap du composé 3-HMTT·2BiBr<sub>3</sub> est le plus

influencé par les effets relativistes<sup>41</sup>. Sa valeur passe de 2,09 à 1,84 eV avec la fonctionnelle LB94/TZP/ZORA.

Pour expliquer la variation de la valeur du gap obtenu, nous avons alors étudié la relation qu'il a avec le type d'empilement  $\pi$ - $\pi$  dans les chaînes organiques.

Pour le premier composé 0-HMTT, les plans moléculaires se succèdent avec des distances de 3,43 et 3,44 Å. Pour le composé 1-HMTT•BiCl<sub>3</sub>, deux distances interplanaires s'alternent 3,34 et 3,45 Å. Les distances interplanaires relevées dans les composés 3-HMTT•2BiBr<sub>3</sub> et 4-HETT•2BiBr<sub>3</sub> sont supérieures à 3,50 Å, elles traduisent de faibles interactions<sup>42</sup>. Cependant le composé 3-HMTT•2BiBr<sub>3</sub> présente la plus faible valeur du gap de 1,64 eV et indique ainsi l'effet de l'entité inorganique BiX<sub>3</sub> sur les largeurs de la bande interdite.

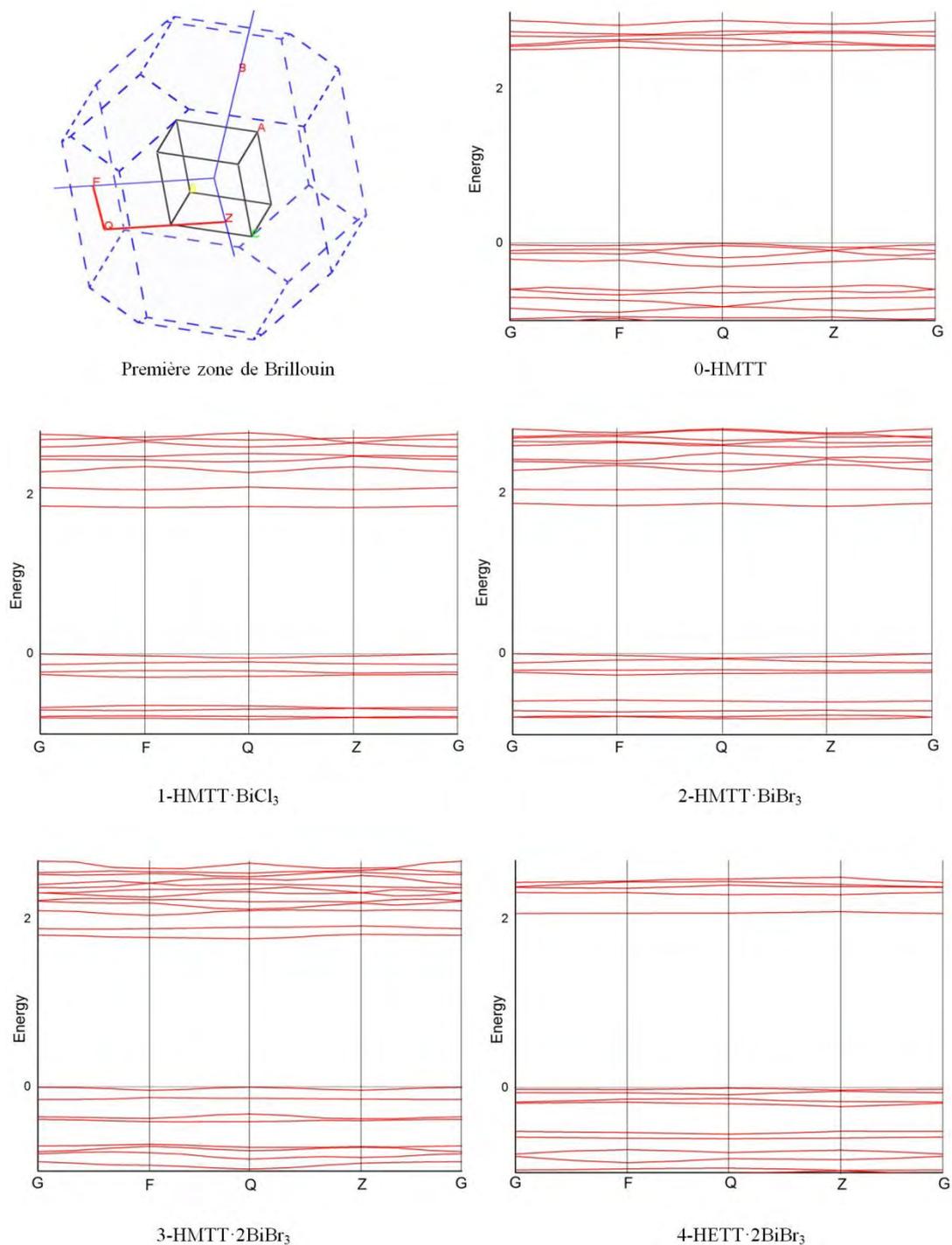
*Tableau III-4. Largeur de bande interdite et gap HOMO-LUMO des différents composés*

Composé	Gap exp.(eV)	Gaps calculés (eV)			
		Calculs moléculaires		Calculs périodiques	
		GGA-BP <sup>a</sup>	GGA-BP <sup>b</sup>	GGA-LB94 <sup>b</sup>	GGA-PBE
0-HMTT	2,98	2,77	-----	-----	2,50
1-HMTT•BiCl <sub>3</sub> (1-A)	1,82	2,10	2,09	1,95	1,85
1-HMTT•BiCl <sub>3</sub> (1-B)	1,82	1,88	1,84	1,71	-----
2-HMTT•BiBr <sub>3</sub> (2-A)	1,75	2,13	2,10	2,03	1,84
2-HMTT•BiBr <sub>3</sub> (2-B)	1,75	1,80	1,68	1,58	-----
3-HMTT•2BiBr <sub>3</sub>	1,64	2,09	1,95	1,84	1,77
4-HETT•2BiBr <sub>3</sub> (4-A)	1,97	2,19	2,25	2,15	2,07
4-HETT•2BiBr <sub>3</sub> (4-B)	1,97	1,93	1,91	1,71	-----

a- Calculs DFT/GGA/TZP  
b- Calculs DFT/GGA/TZP/ZORA

Les interactions stabilisatrices entre les systèmes  $\pi$  aromatiques sont parmi les forces principales non covalentes qui gouvernent l'organisation supramoléculaire dans divers composés (Structure des protéines<sup>43</sup>, ADN<sup>44</sup>, polycycles aromatiques), et sont généralement aussi mal décrites par les calculs DFT à cause du manque de corrélation de longue portée entre les orbitales  $\pi$ . L'application de nouvelles fonctionnelles récemment développées a permis une description quantitative des interactions de Van der Waals dans les polycycles aromatiques<sup>45</sup>. Afin d'améliorer les résultats théoriques obtenus, nous avons utilisé la fonctionnelle M06-L<sup>46</sup> qui semblerait reproduire bien le gap. Si le résultat est concluant pour le premier composé 0-HMTT, ce n'est pas le cas des autres systèmes contenant des atomes

lourds. Les dispersions de bandes sont tracées selon les points de haute symétrie (G, F, Q, Z) qui correspondent respectivement aux vecteurs (0 0 0), (0 0,5 0), (0 0,5 0,5), (0 0 0,5) de la première zone de Brillouin.



*Figure III-13. Première zone de Brillouin et allure des bandes de 0-HMTT, 1-HMTT·BiCl<sub>3</sub>, 2-HMTT·BiBr<sub>3</sub>, 3-HMTT·2BiBr<sub>3</sub> et 4-HETT·2BiBr<sub>3</sub>*

L'allure de la structure électronique de ces composés est reportée sur la figure III-13. Elle est semblable à celle que nous avons obtenue en méthode de Hückel étendue pour 0-HMTT. Les bandes sont presque plates traduisant ainsi le caractère 0D de HMTT. D'autre part on constate que la bande de conduction se déplace vers les basses énergies en fonction de l'ajout de BiBr<sub>3</sub> qui augmente la dimensionnalité sauf pour 4-HETT•2BiBr<sub>3</sub>

### **III-5-3. Étude en méthode TD-DFT**

La méthode TD-DFT permet de calculer les énergies d'excitation et les forces d'oscillation des systèmes moléculaires de l'état excité, plusieurs études ont démontré sa performance.<sup>47-49</sup>

Les calculs dans le cadre de cette méthode sont coûteux particulièrement pour les systèmes larges, nous n'avons pu appliquer cette méthode qu'aux composés 0-HMTT, 1-HMTT•BiCl<sub>3</sub> (1-A) et 2-HMTT•BiBr<sub>3</sub> (2-A). Les états excités de type singulet-singulet et leurs forces d'oscillateur ont été caractérisées avec la fonctionnelle LB94 qui satisfait les conditions asymptotiques<sup>50,51</sup>, son choix est dû à sa meilleure description du comportement à longue portée<sup>52</sup>.

Nous avons représenté uniquement les transitions singulet-singulet. Les transitions singulet-triplet ne sont pas interdites mais correspondent à une force d'oscillateur nulle (tableau III-5). Nous constatons l'apparition de deux transitions intenses pour le composé 0-HMTT.

Une grande force d'oscillateur est assignée aux états S<sub>4</sub> et S<sub>5</sub>. Elles correspondent essentiellement aux excitations de nature locale de type HOMO-LUMO+1, HOMO-1-LUMO et HOMO-1-LUMO+2, HOMO-LUMO. La visibilité des transitions S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub> est hautement improbable à cause de leurs faibles forces d'oscillateur. Pour les composés 1-HMTT•BiCl<sub>3</sub> (1-A) et 2-HMTT•BiBr<sub>3</sub> (2-A) la transition S<sub>0</sub> qui correspond à l'excitation HOMO-LUMO est de type LMCT.

*Tableau III-5. Calculs TD-DFT des énergies d'excitation des dix premiers états singulet-singulet*

0-HMTT <sup>[a]</sup>			1-HMTT•BiCl <sub>3</sub> (1-A) <sup>[b]</sup>			2-HMTT•BiBr <sub>3</sub> (2-A) <sup>[b]</sup>		
État TD-DFT	E[ev]	f	État TD-DFT	E[ev]	f	État TD-DFT	E[ev]	f
S <sub>0</sub>	2.61	0.0013	S <sub>0</sub>	1,96	0.0147	S <sub>0</sub>	2.04	0.0154
S <sub>1</sub>	2.67	0.0012	S <sub>1</sub>	2.11	0.0447	S <sub>1</sub>	2.18	0.0376
S <sub>2</sub>	2.68	0.0007	S <sub>2</sub>	2.22	0.0326	S <sub>2</sub>	2.23	0.0329
S <sub>3</sub>	2.77	0.0006	S <sub>3</sub>	2.37	0.0050	S <sub>3</sub>	2.33	0.0050
S <sub>4</sub>	2.95	0.2380	S <sub>4</sub>	2.37	0.0052	S <sub>4</sub>	2.36	0.0051
S <sub>5</sub>	2.96	0.2101	S <sub>5</sub>	2.44	0.0096	S <sub>5</sub>	2.40	0.0086
S <sub>6</sub>	3.15	0.0082	S <sub>6</sub>	2.46	0.0037	S <sub>6</sub>	2.46	0.0021
S <sub>7</sub>	3.16	0.0494	S <sub>7</sub>	2.51	0.0023	S <sub>7</sub>	2.51	0.0006
S <sub>8</sub>	3.16	0.0458	S <sub>8</sub>	2.53	0.0045	S <sub>8</sub>	2.52	0.0015
S <sub>9</sub>	3.20	0.0088	S <sub>9</sub>	2.57	0.0157	S <sub>9</sub>	2.55	0.1147

[a] Calculs TD-DFT/GGA/TZP/LB94  
[b] Calculs TD-DFT/GGA/TZP/LB94/ZORA

### **III-5-4. Géométries optimisées**

La géométrie de ces structures a été optimisée à l'état solide. Nous avons utilisé la fonctionnelle PBE. Les résultats de l'optimisation géométrique sont résumés dans le tableau III-6. Toutes les distances Bi---S sont raccourcies, quant aux distances Bi---X elles sont plus ou moins longues.

*Tableau III-6. Paramètres structuraux des structures optimisées (distances en Å)*

Composé	Distances Bi-S (Å) Exp.	Distances Bi-X (Å) Exp.	Distances Bi-S (Å) Calc.	Distances Bi-X (Å) Calc.
0-HMTT	-----	-----	-----	-----
1-HMTT•BiCl <sub>3</sub>	3.01, 3.25	2.47, 2.58 2.67, 2.92 3.27	2.98, 3.13	2.55, 2.69 2.77, 2.79 3.02
2-HMTT•BiBr <sub>3</sub>	3.03, 3.30	2.62, 2.72 2.80, 3.07 3.48	2.93, 3.17	2.68, 2.82 2.91, 2.95 3.35
3- HMTT•2BiBr <sub>3</sub>	3.10, 3.12 3.31, 3.45	2.62, 2.64 2.65, 2.72 2.72 2.75, 3.26 3.29 3.30, 3.40	3.08, 3.09 3.23, 3.39	2.67, 2.68 2.73, 2.77 2.80 2.83, 3.13 3.18 3.18, 3.26
4-HETT•2BiBr <sub>3</sub>	2.91, 3.04	2.67, 2.68 2.85, 3.11	2.86, 2.96	2.73, 2.73 2.94, 3.01

Nous avons entrepris des calculs du gap en DFT au niveau GGA/LB94 et GGA/BP sur les structures optimisées (Tableau III-7). Il est important de noter ici qu'un meilleur accord est obtenu suite à ces calculs. Les écarts assez substantiels pour les composés ayant une dimensionnalité élevée (uni- et bidimensionnels) et pour lesquels des échantillons moins étendus sont choisis, sont réduits pour les composés 1-HMTT•BiCl<sub>3</sub>, 2-HMTT•BiBr<sub>3</sub> et 3-HMTT•2BiBr<sub>3</sub>. Le gap du composé 3-HMTT•2BiBr<sub>3</sub> est réduit de 2,09 à 1,66 eV avec la fonctionnelle LB94/TZP/ZORA pour la structure optimisée, cette valeur est en excellent accord avec la mesure expérimentale qui vaut 1,64 eV.

*Tableau III-7. Gaps d'énergie des structures optimisées calculés au niveau moléculaire*

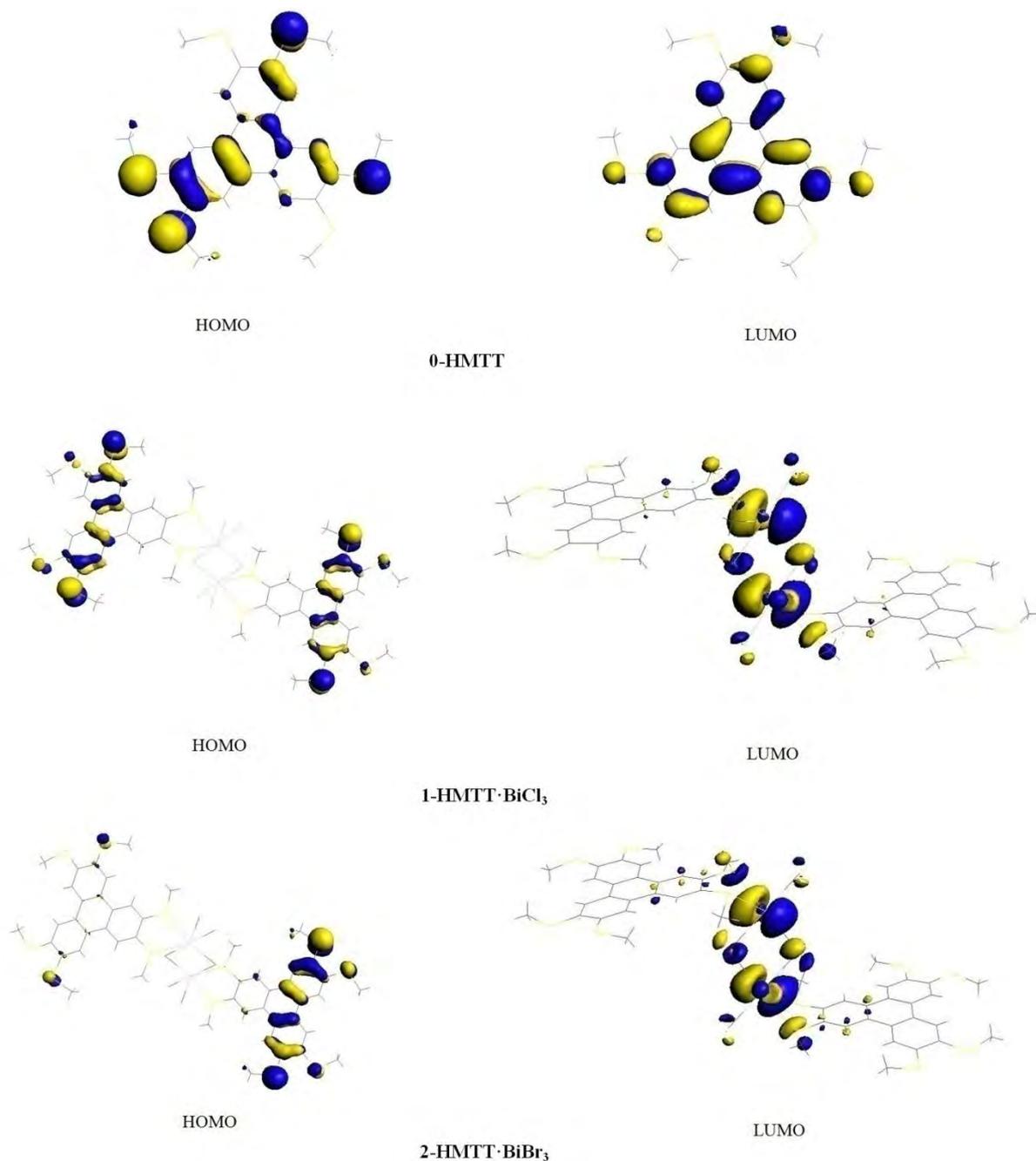
Composé	Gap <sub>exp</sub> [eV]	Gaps calculé (ADF) [eV]			
		GGA-BP <sup>a</sup> Exp.	GGA-BP <sup>a</sup> Calc.	GGA-BP <sup>b</sup> Calc.	GGA-LB94 <sup>b</sup> Calc.
0-HMTT	2.98	2.77	2.75	2.75	2.53
1-HMTT•BiCl <sub>3</sub> (1-A)	1.82	2.10	1.87	1.83	1.70
2-HMTT•BiBr <sub>3</sub> (2-A)	1.75	2.13	1.98	1.93	1.87
3-HMTT•2BiBr <sub>3</sub>	1.64	2.09	1.82	1.76	1.66
4-HETT•2BiBr <sub>3</sub> (4-A)	1.97	2.19	2.04	2.14	2.05

[a] Calculs DFT/TZP

[b] Calculs DFT/TZP/ZORA

### III-5-5. Analyse des orbitales frontières

Nous avons illustré sur la figure III-14, les orbitales HOMO et LUMO des structures optimisées 0-HMTT, 1-HMTT•BiCl<sub>3</sub> (1-A) et 2-HMTT•BiBr<sub>3</sub> (2-A) calculées au niveau DFT-GGA/LB94/TZP/ZORA.



*Figure III-14. Représentation des orbitales frontières pour les structures optimisées 0-HMTT, 1-HMTT•BiCl<sub>3</sub> (1-A) et HMTT•BiBr<sub>3</sub> (2-A)*

Nos calculs indiquent que les orbitales HOMO sont centrées sur une grande partie de l'entité organique et sont généralement de caractère liant alors que les orbitales LUMO des structures 1-HMTT•BiCl<sub>3</sub> (1-A) et 2-HMTT•BiBr<sub>3</sub> (2-A) sont essentiellement antiliantes et se développent sur les entités inorganiques. Nous constatons également la similitude des orbitales frontières des composés 1-HMTT•BiCl<sub>3</sub> et 2-HMTT•BiBr<sub>3</sub> conduisant à des valeurs de gap très proches 1,82 et 1,75 eV, et des transitions électroniques similaires. Les interactions entre les atomes Bi --- S sont de caractère antiliant et augmentent le gap, quant aux interactions Bi --- X, les liaisons de caractères antiliants sont allongées et celles de caractère liants sont raccourcies et favorisent la diminution du gap. Ainsi donc les principales interactions qui déterminent le gap dans ces composés viennent essentiellement des chaînes inorganiques.

### **III-6. Conclusion**

Nous avons réalisé une étude théorique à l'aide des méthodes de Huckel étendue, de la fonctionnelle de densité et la fonctionnelle de densité dépendante du temps, au niveau moléculaire et solide sur une famille de matériaux hybrides semi-conducteurs.

Nous avons démontré que l'utilisation de fonctionnelles convenables, telles BP et LB94 permettent de donner une bonne précision pour l'estimation du gap optique.

Les calculs TD-DFT montrent que les deux transitions les plus probables de 0-HMTT ayant la plus grande valeur de la force d'oscillateur appartiennent à des excitations locales, leurs énergies sont pratiquement équivalentes au gap optique expérimental. Quant aux transitions du premier état S<sub>0</sub> de 1-HMTT•BiCl<sub>3</sub> (1-A) et 2-HMTT•BiBr<sub>3</sub> (2-A) essentiellement de type HOMO-LUMO sont des excitations de transfert de charge.

Il ressort de l'analyse détaillée des orbitales frontières, que les orbitales LUMO qui consistent essentiellement en des liaisons Bi---X de l'entité inorganique, est principalement le facteur qui détermine le gap optique, les variations des énergies des orbitales frontières se corrèlent parfaitement avec l'augmentation de la dimensionnalité.

## Références bibliographiques :

- [1] G. Brocks, A. Tol, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 1838
- [2] L. Leontie, R. Danac, *Scripta Materialia* **2006**, *54*, 175
- [3] G. Horowitz, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 287
- [4] G. Yu, J. Gao, J.C. Humelen, F. Wudl, A.J. Heeger, *Science* **1995**, *270*, 1789
- [5] Z. Peng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 930
- [6] L.Z. Cai, G.C. Guo, M.L. Fu, M.S. Wang, W.T. Chen, J.S. Huang, *Inorganica Chimica Acta* **2006**, *359*, 4483
- [7] Z. Xu, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2745-2757.
- [8] K. Li, Z. Xu, J.C. Fettinger, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8018-8022.
- [9] K. Li, Z. Xu, H. Xu, P.J. Carroll, J.C. Fettinger, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1032-1037.
- [10] K. Li, H. Xu, Z. Xu, M. Zeller, A.D. Hunter, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8855-8860.
- [11] L.M. Yan, W.C. Lu, *Chem. Res. Chinese U.* **2007**, *23*, 598
- [12] J. Roncali, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 173
- [13] K. Li, Z. Xu, H. Xu, J. M. Ryan, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4426
- [14] Z. Xu, K. Li, J. C. Fettinger, J. Li, M. M. King, *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 423
- [15] P. Hodge, S.C. James, N.C. Norman, A.G. Orpen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 4049
- [16] A.J. Barton, A.R.J. Genge, W. Levason, G. Reid, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 859
- [17] L.P. Battaglia, A.B. Corradi, G. Pelosi, *J. Crystallogr. Spect. Res.* **1992**, *22*, 275
- [18] M. Ruck, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1182
- [19] S.L. Zheng, J.P. Zhang, W.T. Wong, X.M. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6882
- [20] D. Shah, N.A. Bruque, K. Alam, R.K. Lake, R.R. Pandey, *J. Comput. Electron.* **2007**, *6*, 395
- [21] G.R. Hutchison, M.A. Ratner, T.J. Marks, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 10596
- [22] P. A. Scherr, M. D. Glick, J. H. Siefert, R. D. Bach, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1782
- [23] R.G. Parr, W. Yang, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1995**, *46*, 701
- [24] M.E. Casida, In : D.P. Chong Editor, *Recent advances in density functional methods*, World Scientific, Singapore **1995**, *1*
- [25] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 454
- [26] F. Furche, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 5982

- [27] G. te Velde, F.M. Bickelhaupt, S.J.A. van Gisbergen, C. Fonseca Guerra, E.J. Baerends, J.G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comp. Chem.* **2001**, *22*, 931
- [28] C. Fonseca Guerra, J.G. Snijders, G. te Velde, E.J. Baerends, *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 391
- [29] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098
- [30] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865
- [31] R. van Leeuwen, E.J. Baerends, *Phys. Rev. A* **1994**, *49*, 2421
- [32] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785
- [33] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215
- [34] E. van Lenthe, E. J. Baerends, *J. Comp. Chem.* **2003**, *24*, 1142
- [35] E. van Lenthe, E.J. Baerends, J.G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597-4610
- [36] E. van Lenthe, E.J. Baerends, J.G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 9783-9792
- [37] M.D. Segall, P.J.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, M.C. Payne, *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, *14*, 2717
- [38] A. Bondi *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [39] Prime Color Software <http://www.primec.com/index.htm>
- [40] S. S. Zade, M. Bendikov. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5243
- [41] S.D. Williams, E.E. Edwards, *Int. J. Mol. Sci.* **2004**, *5*, 67
- [42] J.P. Zhang, Y.B. Wang, X.C. Huang, Y.Y. Lin, X.M. Chen, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 552
- [43] S.K. Burley, G.A. Petsco, *Science*, **1985**, *229*, 3
- [44] L.S. Lerman, *J. Mol. Biol.* **1961**, *3*, 18
- [45] S.D. Chakarova, E. Schröder, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 054102
- [46] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 074103
- [47] S. Hirata, T.J. Lee, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 8904
- [48] S. Hirata, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *302*, 375
- [49] S. Hirata, M. Head-Gordon, J. Szczepanski, M. Vala, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4940
- [50] S. Hirata, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *314*, 291
- [51] I. Vasiliev, R.M. Martin, *Phys. Rev. A* **2004**, *69*, 052508
- [52] Y. Imamura, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *419*, 297

## CONCLUSION GÉNÉRALE

Nous avons étudié trois types de matériaux au cours de notre travail :

- Les matériaux à base de TTF
- Les matériaux à base de BEDT-TTF
- Les matériaux hybrides de type  $\text{HRTT}\cdot n(\text{BiX}_3)$ , (R = Méthyl, éthyl) (X = Cl, Br)

L'objectif est de rationaliser les propriétés électroniques et optiques de ces composés avec leurs architectures géométriques.

Pour cela, nous avons utilisé dans le cadre de l'approximation des liaisons fortes le code Caesar et dans le cadre de la fonctionnelle dépendante et indépendante du temps les codes Gaussian et ADF avec différentes fonctionnelles pour comparer les résultats de chacune d'elles. Tenant compte des résultats obtenus ultérieurement, nous avons également déterminé l'optimisation de la géométrie de chaque composé par la technique MP2.

Nous avons montré que,

Pour la première famille de matériaux à base de TTF :

- La répartition des charges électroniques la plus probable est  $[\text{TTF}]_2^0[\text{TTF}]_4^{2+}[\text{NEt}_4]^+[\text{H}]^+[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ , en bon accord avec le caractère semiconducteur de ce composé.
- La flexibilité de la molécule TTF est à l'origine de diverses conformations rencontrées à l'état solide.
- L'inclusion de l'effet de solvant et l'utilisation des fonctionnelles B98 et PBE1PBE permettent de reproduire avec une bonne précision les bandes d'absorption expérimentales.

Pour la famille de matériaux à base de BEDT-TTF :

- Les interactions intra et interchaînes sont stabilisées par les contacts soufre-soufre intermoléculaires.
- La surface de Fermi fermée et elliptique confirme le caractère bidimensionnel rencontré dans ces composés.
- L'augmentation de la température critique est essentiellement liée à la réduction des interactions défavorables de type  $\text{H}\cdots\text{X}^-$  et  $\text{H}\cdots\text{H}$ .

Pour la famille des matériaux hybrides semi-conducteurs de type  $\text{HRTT}\cdot n(\text{BiX}_3)$  :

- Les variations des énergies des orbitales frontières se corrèlent parfaitement avec l'augmentation de la dimensionnalité.
- Le gap optique dépend essentiellement de l'entité inorganique  $\text{BiX}_3$ .
- Les transitions du premier état  $S_0$  de  $1\text{-HMTT}\cdot\text{BiCl}_3$  et  $2\text{-HMTT}\cdot\text{BiBr}_3$  essentiellement de type HOMO-LUMO, sont des excitations à transfert de charge de type LMCT.

## **ANNEXE I**

### **Méthodes de calcul de la chimie quantique**

# Méthodes de calcul de la chimie quantique

## 1. Équation de Schrödinger

En chimie quantique, l'état d'un système quelconque à M noyaux et N électrons est décrit par une fonction d'onde  $\Psi$  satisfaisant à l'équation de Schrödinger [1].

$$\mathbf{H} \Psi = \mathbf{E} \Psi \quad (1)$$

$\Psi$  : sont les fonctions propres de H ,  $\mathbf{E}$  : sont les valeurs propres de H

L'hamiltonien H total peut être décrit comme la somme de : l'énergie cinétique des électrons  $T_e$  et des noyaux  $T_n$  , l'énergie potentielle d'attraction électrons-noyaux  $V_{ne}$  , l'énergie potentielle de répulsion entre électrons-électrons  $V_{ee}$  et entre noyaux-noyaux  $V_{nn}$

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{K=1}^M \nabla_K^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_K}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^M \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{k=1}^M \sum_{k<l}^M \frac{Z_K Z_l}{r_{kl}} \quad (2)$$

Dans le cas des systèmes polyélectroniques, la résolution analytique de l'équation de Schrödinger est impossible, des approximations s'imposent pour rechercher des solutions approchées.

## 2. Approximation Born-Oppenheimer

L'approximation des noyaux immobiles, basée sur la séparation du mouvement des électrons de celui des noyaux, a été proposée par Born et Oppenheimer [2]. Comme les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons, leur mouvement est donc plus lent. Dans le cadre non relativiste, il en résulte que l'hamiltonien H peut s'exprimer par la relation :

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_e + \mathbf{H}_n = \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{ne} + \mathbf{V}_{ee} \quad (3)$$

dans laquelle l'hamiltonien  $\mathbf{H}_e$  est appelé hamiltonien électronique.

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_K}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^M \frac{1}{r_{ij}} \quad (4)$$

### 3. Méthode Hartree-Fock

Cette approche constitue la pierre angulaire des méthodes de la chimie quantique basées sur la fonction d'onde. Dans le cas des systèmes polyélectroniques, l'absence des termes de répulsion coulombienne est contournée par l'approximation de Hartree [3] qui considère que chaque électron est soumis à un champ moyen créé par les autres électrons.

En se basant sur le modèle à électrons indépendants, nous pouvons écrire la fonction d'onde totale comme le produit de fonctions monoélectroniques:

$$\Psi = \phi_1(1) \cdot \phi_2(2) \cdot \phi_3(3) \dots \phi_n(n) \rightarrow (5)$$

Cependant la fonction d'onde obtenue appelée produit de Hartree (Eq. 5) n'est pas antisymétrique et ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli [4]. Compte tenu de l'indiscernabilité et du spin des électrons, Fock [5] et Slater proposèrent d'exprimer la fonction d'onde totale  $\Psi$  sous la forme d'un déterminant de Slater [6] dont la notation condensée pour un système à couches fermées est :

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \frac{1}{(n!)^{\frac{1}{2}}} |\Phi_1(1) \bar{\Phi}_1(2) \dots \Phi_m(2m-1) \bar{\Phi}_m(2m)| \quad (6)$$

Avec :

$$\Phi_1(1) = \Phi_1(1)\alpha(1) \quad (7)$$

$$\bar{\Phi}_1(2) = \Phi_1(2)\beta(2) \quad (8)$$

$\Phi$  est une orbitale moléculaire monoélectronique qui inclue des spin-orbitales notées  $\alpha$  et  $\beta$ .

La méthode Hartree-Fock est basée sur la méthode variationnelle, qui repose sur la minimisation de l'énergie  $E$ . Elle se décline en deux approches :

Pour les systèmes à couches fermées ou complètes (électrons appariés), il s'agit du formalisme Hartree Fock restreint (RHF), quant aux systèmes pour lesquels les électrons de spin  $\alpha$  et  $\beta$  occupent des orbitales spatiales différentes (couches ouvertes ou incomplètes), leur description requiert le modèle Hartree Fock non-restreint (UHF).

#### 4. Équations de Roothaan et Hall

Hall et Roothaan [7] ont démontré que les orbitales moléculaires  $\Phi_i$  peuvent être exprimées par une combinaison linéaire de fonctions de base  $\varphi_\mu$  (Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques) :

$$\Phi_i = \sum_{\mu=1}^{\infty} C_{i\mu} \varphi_\mu$$

$C_{i\mu}$  sont les coefficients du développement recherchés qui minimisent l'énergie. En utilisant la méthode des variations et quelques manipulations algébriques, on obtient les équations de Roothaan et Hall qui s'expriment par :

$$\sum_{r=1}^{\infty} (F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) C_{kr} = 0 \quad s = 1, 2, 3 \dots \infty \rightarrow (9)$$

Avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} F_{rs} = h_{rs}^c + \sum_{pq} P_{pq} \left\{ (rs|pq) - \frac{1}{2} (rp|sq) \right\} \\ S_{rs} = \langle \phi_r | \phi_s \rangle \\ h_{rs}^c = \int \phi_r^*(i) h \phi_s(i) d\tau_i \end{array} \right. \quad (10)$$

et que l'on peut écrire sous forme matricielle :

$$(F)(C) = (S)(C)(\varepsilon) \quad (11)$$

$\mathbf{S}$  est la matrice de recouvrement,  $\mathbf{C}$  est la matrice des coefficients,  $\mathbf{F}$  est la matrice de Fock et  $\boldsymbol{\varepsilon}$  la matrice des énergies.

## 5. La corrélation électronique

Une fonction d'onde obtenue dans le cadre de l'approximation monoélectronique (Hartree-Fock) ne tient pas compte de la corrélation électronique qui est principalement due à la répulsion des électrons. L'énergie calculée se trouve donc nécessairement surestimée par rapport à la valeur exacte. Cette différence est appelée énergie de corrélation et s'exprime par la relation:  $\mathbf{E}_{\text{corr}} = \mathbf{E}_{\text{exacte}} - \mathbf{E}_{\text{HF}} < 0$

## 6. Les méthodes Post-Hartree-Fock

Différentes approches ont été proposées pour la description de la corrélation électronique dans les calculs dans le cadre des méthodes dites Post-Hartree Fock. Elle est traitée soit par une fonction d'onde qui s'exprime par un multidéterminant de Slater (Cluster Couplé, Configuration d'interactions) ou par des méthodes perturbatives.

Une autre approche permettant d'inclure la corrélation électronique est d'utiliser la méthode DFT.

### 6.1. Méthode de Møller-Plesset (MPn)

La méthode Møller-Plesset [8] améliore la description des systèmes chimiques qui repose sur l'approximation de Hartree Fock, en tenant compte de la corrélation électronique au moyen d'un traitement perturbatif.

En utilisant la théorie des perturbations, l'hamiltonien  $\mathbf{H}$  est décomposé en deux parties : l'opérateur non perturbé d'ordre zéro  $\mathbf{H}^0$  (hamiltonien de Fock) et un second terme qui représente la petite perturbation  $\lambda \mathbf{V}$  :

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}^0 + \lambda \mathbf{V} \quad (12)$$

$$\mathbf{H}^0 = \sum_{\mathbf{i}} \mathbf{F}(\mathbf{i}) = \sum_{\mathbf{i}} \{ \mathbf{h}^{\mathbf{c}}(\mathbf{i}) + [\mathbf{J}_{\mathbf{j}}(\mathbf{i}) - \mathbf{K}_{\mathbf{j}}(\mathbf{i})] \} \rightarrow (13)$$

$$\lambda V = \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i \sum_j [J_j(i) - K_j(i)] \rightarrow (14)$$

La fonction d'onde et l'énergie de l'état  $n^{ème}$  du système peuvent s'écrire sous la forme de développements :

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 \dots \dots (15)$$

$$\Psi_n = \Psi_n^0 + \lambda \Psi_n^1 + \lambda^2 \Psi_n^2 \dots \dots (16)$$

Où  $E_0^1$  et  $E_0^2$  sont les corrections énergétiques successives au premier et second ordre. Les corrections énergétiques d'ordre  $n$  s'obtiennent avec la méthode des perturbations de Rayleigh-Schrödinger. La somme des contributions de l'énergie non perturbée et celle de la perturbation au premier ordre permet de retrouver l'énergie Hartree-Fock du système :

$$E_{HF} = E_0^0 + E_0^1 \rightarrow (17)$$

L'énergie de corrélation apparaît à partir du premier terme correspondant à la perturbation au deuxième ordre :

$$E_n^2 = \frac{1}{4} \sum_r \sum_s \sum_t \sum_u \frac{\langle rs|tu \rangle^2}{e_r + e_s - e_t - e_u}$$

$$E_{MP2} = E_n^{HF} + E_n^2 \rightarrow (18)$$

$$E_{MP2} = \sum_k e_k - \frac{1}{2} \sum_i \sum_j (J_{ij} - K_{ij}) + \frac{1}{4} \sum_r \sum_s \sum_t \sum_u \frac{\langle rs|tu \rangle^2}{e_r + e_s - e_t - e_u}$$

Où :

$$\begin{aligned} \langle rs|tu \rangle &= \iint \phi_r(1) \phi_s(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_t(2) \phi_u(2) d\tau_1 d\tau_2 \\ &- \iint \phi_r(1) \phi_s(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_u(1) \phi_t(2) d\tau_1 d\tau_2 \rightarrow (19) \end{aligned}$$

La méthode **MP2** est l'une des méthodes post Hartree-Fock les moins coûteuses en temps de calcul.

## 6.2. Méthode du cluster couplé (CC)

La méthode du cluster couplé [9] (En anglais coupled cluster) a été introduite par Coester et Kümmel dans les années 1950, puis reformulée et développée par Cizek et Paldus.

Cette méthode est l'une des approches les plus utilisées pour les calculs moléculaires de précision.

La fonction corrélée s'écrit :

$$\Psi_{\text{CC}} = \mathbf{e}^{\hat{\mathbf{T}}} \Phi_{\text{HF}} \quad (20)$$

$\Phi_{\text{HF}}$  est la fonction Hartree-Fock, l'opérateur  $\mathbf{e}^{\hat{\mathbf{T}}}$  est défini en série de Taylor par la relation :

$$\mathbf{e}^{\hat{\mathbf{T}}} = \mathbf{1} + \hat{\mathbf{T}} + \frac{\hat{\mathbf{T}}^2}{2!} + \frac{\hat{\mathbf{T}}^3}{3!} + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\hat{\mathbf{T}}^k}{k!} \quad (21)$$

Pour une molécule ayant N électrons :

$$\hat{\mathbf{T}} = \hat{\mathbf{T}}_1 + \hat{\mathbf{T}}_2 + \dots + \hat{\mathbf{T}}_N$$

L'application des termes  $\hat{\mathbf{T}}_1, \hat{\mathbf{T}}_2, \hat{\mathbf{T}}_3$  à la fonction  $\Phi_{\text{HF}}$  génère respectivement des déterminants monoexcités, biexcités et triexcités.

En considérant :

$$\hat{\mathbf{T}} = \hat{\mathbf{T}}_1 + \hat{\mathbf{T}}_2 + \hat{\mathbf{T}}_3$$

On obtient la fonction  $\Psi$  :

$$\Psi = \left[ \mathbf{1} + \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 + \mathbf{T}_3 + \frac{1}{2}(\mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 + \mathbf{T}_3)^2 + \frac{1}{6}(\mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 + \mathbf{T}_3)^3 \right] \Phi_{\text{HF}}$$

Si le développement de l'opérateur est limité à  $\hat{\mathbf{T}}_2$ , la méthode utilisée est **CCSD** (Coupled-Cluster simples et doubles excitations). L'énergie obtenue est exprimée par la relation :

$$E_{\text{CC}} = \left\langle \Phi_{\text{HF}} \left| H \mathbf{e}^{\hat{\mathbf{T}}} \right| \Phi_{\text{HF}} \right\rangle \quad (22)$$

Les méthodes **CC** sont généralement coûteuses en termes de temps de calcul et ne sont, par conséquent, applicables que pour de petits systèmes.

## 7. Les fonctions de base

Les orbitales moléculaires s'obtiennent par des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques, le choix de ces fonctions est étroitement lié à la précision et au coût des calculs. Les fonctions de base les plus couramment utilisées pour la description des orbitales atomiques sont :

- Les orbitales de type Slater ou STO [10]
- Les orbitales de type Gaussienne ou GTO [11]
- Les ondes planes

Les orbitales de type Slater exprimées en coordonnées sphériques, ont la forme :

$$\chi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi) = N Y_{l,m}(\theta,\varphi) r^{n-1} e^{-\xi}$$

ou **N** est un facteur de normalisation,  $\xi$  est l'exposant de Slater. **n**, **l**, **m** sont les nombres quantiques et  $Y_{l,m}$  est la fonction harmonique sphérique.

Les orbitales gaussiennes sont de la forme :

$$\chi_u(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) = P(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \sum_p d_{pu} g_p(\alpha_{pu}, |\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|)$$

$g_p$  et  $P(r)$  sont définis par :

$$g_p(\alpha, r) = e^{-\alpha r^2}$$

$$P(r) = c x^n y^m z^l$$

Les fonctions gaussiennes sont les plus répandues dans les codes de calculs. Les orbitales atomiques de Slater (STO) sont représentées et approchées par une combinaison linéaire de plusieurs orbitales gaussiennes (GTO), la plus simple est la base minimale STO-3G.

pour améliorer la qualité des orbitales gaussiennes, plusieurs bases étendues ont été élaborées à partir de bases minimales. La combinaison linéaire de gaussiennes primitives (PGTOs) conduit aux fonctions gaussiennes contractées (CGTO) :

$$G^{CGTO} = \sum_{\lambda=1}^k d_{\lambda} g_{\lambda}^{CGTO}$$

$d_{\lambda}$  étant le coefficient de contraction de la gaussienne primitive  $g_{\lambda}$ .  $k$  est le degré de contraction.

À partir de ces considérations, l'on définit les bases de type Split Valence de Pople [12-16] qui utilisent une seule contraction de gaussienne pour la description des couches internes mais plus de contractions pour représenter les couches de valence :

- n-ijG pour les bases split-valence double- $\xi$
- n-ijkG pour les bases split-valence triple- $\xi$

où  $n$  est le nombre de primitives pour les orbitales internes et  $i, j, k$  sont les nombres de primitives pour les orbitales de valence.

L'ajout de fonctions de polarisation aux bases standard est indiqué par une notation de type n-ijG\*\* ou n-ijG(d,p), l'ajout de fonctions diffuses est représenté par la notation n-ijG++

Dunning et Huzinaga [17-20] ont élaboré des bases de type split-valence dans lesquelles ils ont inclus des fonctions de polarisation dont les exposants et coefficients ont été optimisés en tenant compte des effets de la corrélation électronique, ces bases sont dites à corrélations consistantes polarisées dont le type de nomenclature est **cc-pVXZ**. Elles deviennent augmentées par l'ajout de fonction diffuses à la base atomique et notées **aug-cc-pVXZ**. (X = Double (D), Triple (T), Quadruple (Q), Quintuple (5)...Zéta).

L'approche du pseudopotentiel (PP) [21,22] repose sur la séparation entre les électrons de coeur et les électrons de valence du fait que les propriétés d'intérêt chimique comme la formation des liaisons dépendent essentiellement du comportement des électrons de valence. Les électrons de coeur et le noyau sont remplacés par un potentiel effectif.

L'intérêt d'une telle approche dans le calcul théorique de la structure électronique des systèmes chimiques est crucial, car en ne considérant explicitement que les électrons de faible énergie, le gain en temps de calcul et ressources informatiques devient significatif.

Plusieurs méthodes ont été élaborées dans ce cadre et incluses dans les codes de calcul, les plus connus sont : QUANTUM ESPRESSO, CASTEP, SIESTA, ABINIT et VASP.

## Références bibliographiques

1. a) E. Schrödinger, *Ann. Physik*, **1926**, 79, 361  
b) E. Schrödinger, *Ann. Physik*, **1926**, 79, 734  
c) E. Schrödinger, *Ann. Physik*, **1926**, 79, 489  
d) E. Schrödinger, *Ann. Physik*, **1926**, 80, 437  
e) E. Schrödinger, *Ann. Physik*, **1926**, 81, 109
2. M. Born, J.M. Oppenheimer, *Ann. Physik*, **1927**, 84, 457
3. a) D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **1928**, 24, 89  
b) D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **1928**, 24, 426
4. W. Pauli Jr., *Z. Physik*, **1925**, 31, 765
5. a) V.Z. Fock, *Z. Phys.* **1930**, 61, 126  
b) V.Z. Fock, *Z. Phys.* **1930**, 62, 795
6. J.C. Slater, *Phys. Rev.*, **1929**, 34, 1293
7. C.C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **1951**, 23, 69
8. C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, 46, 618
9. a) F. Coester, H. Kummel, *Nucl. Phys.* **1960**, 17, 477  
b) J. Cizek, *J. Chem. Phys.* **1966**, 45, 4256  
c) J. Cizek, J. Paldus, *Phys. Scripta* **1980**, 21, 251  
d) G. D. Purvis, R. J. Barlett, *J. Chem. Phys.* **1978**, 68, 2114
10. J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1930**, 36, 57
11. S.F. Boys, *Proc. Roy. Soc. (London)* **1950**, A200, 542
12. W. J. Hehre, R. Ditchfield, R.F. Steward and J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1970**, 52, 2769
13. R. Ditchfield, W.J. Hehre and J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1971**, 54, 724
14. W.J. Hehre, R. Ditchfield and J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 2257
15. P.C. Hariharan and J.A. Pople, *Theoret. Chimica Acta* **1973**, 28, 213
16. T. Clark, J. Chandrasekhar, G.W. Spitznagel and P.V.R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **1983**, 4, 294

17. S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 1293
18. T.H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 2823
19. T.H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007
20. R.A. Kendall, T.H. Dunning, R.J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796
21. H. Hellmann, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 61
22. J.C. Phillips, L. Kleinman, *Phys. Rev.* **1959**, *116*, 287

## Méthode de Hückel étendue

L'étude des systèmes chimiques dans le cadre des méthodes ab initio est étroitement liée à la disponibilité de ressources informatiques considérables, particulièrement pour les systèmes larges ou bien pour les méthodes hautement corrélées.

Tenant compte de la taille des systèmes de grande dimension, on peut alors s'orienter vers des méthodes plus simples pour des études préliminaires qualitatives. L'application de diverses approximations et l'utilisation de paramètres tirés de l'expérience sont à l'origine de l'apparition des méthodes semi-empiriques. Parmi ces méthodes, celle de Hückel étendue qui a été développée dans les années soixantes par R. Hoffmann est couramment utilisée en chimie organique ainsi qu'en chimie du solide. Au départ, cette méthode dans sa version simple a été introduite par Erich Hückel au début des années 1930 [1] et bien qu'elle soit basée sur des approximations rudimentaires, car elle ne s'applique qu'aux molécules organiques planes et traite uniquement les électrons  $\pi$ , elle constitue une bonne approche pour accéder à une analyse préliminaire qualitative sur la réactivité des molécules conjuguées.

En déterminant les orbitales atomiques qui participent au système  $\pi$  et le nombre d'électrons mis en jeu, on peut résoudre aisément le système d'équations associées au déterminant séculaire.

La méthode de Hückel étendue [2,3] fait appel à moins d'approximations et permet de prendre en compte les électrons  $\sigma$ , les éléments non-diagonaux de la matrice hamiltonienne sont évalués à l'aide de la formule de Wolfsberg-Helmholz [4] qui les relie aux éléments diagonaux et aux intégrales de recouvrement:

$$H_{ij} = \frac{1}{2} K S_{ij} (H_{ii} + H_{jj})$$

$K$  est un paramètre empirique dont la valeur optimale est 1,75

Les énergies d'interaction  $\beta_{\text{HOMO-HOMO}}$  pour les différents contacts S---S dans les sels TTF et BEDT-TTF correspondent à l'élément de matrice  $\langle \phi_i^{\text{HOMO}} | H^{\text{eff}} | \phi_j^{\text{HOMO}} \rangle$  entre les orbitales moléculaires  $\phi_{\text{HOMO}}$  des deux molécules  $i$  et  $j$  en interaction. Elles sont calculées par la méthode de Hückel étendue en base double zéta, avec les paramètres suivants :

Élément	O.A	H <sub>ii</sub> (eV)	Zeta1	Coefficient 1	Zeta 2	Coefficient 2
<b>S</b>	s	-20.0	2.662	0.5564	1.688	0.4873
	p	-13.3	2.338	0.5212	1.333	0.5443
<b>C</b>	s	-21.4	1.831	0.7616	1.153	0.2630
	p	-11.4	2.730	0.2595	1.257	0.8025
<b>H</b>	s	-13.6	1.300	1.0000		

### Références bibliographiques

1. a) E. Hückel, *Z. Physik* **1931**, 70, 204  
b) E. Hückel, *Z. Physik* **1931**, 72, 310  
c) E. Hückel, *Z. Physik* **1932**, 76, 628  
d) E. Hückel, *Z. Physik* **1933**, 83, 632
2. R. Hoffman, *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 1397
3. J.H. Ammeter, H.B. Buergi, J.C. Thibeault and R. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3686
4. M. Wolfsberg and L.J. Helmholz, *J. Chem. Phys.* **1952**, 20, 837

# La théorie de la fonctionnelle de la densité

## Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a connu un succès remarquable durant les dernières décennies. Actuellement, c'est l'une des méthodes les plus utilisées par la communauté scientifique des physiciens et chimistes en raison de son large champ d'application et sa capacité à traiter des systèmes de grandes dimensions pouvant atteindre des centaines d'atomes tout en étant moins exigeante en ressources de calcul. L'idée de base de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de déterminer les observables d'un système quantique à l'état fondamental avec pour paramètre la densité électronique qui est fonction de seulement 3 variables d'espace, plutôt qu'avec une fonction d'onde qui dépend de  $3N$  variables.

## 1. Théorie de la fonctionnelle de la densité

La densité électronique notée  $\rho$  qui constitue le pivot de la DFT est une fonction qui dépend de trois variables seulement (Les coordonnées spatiales). L'énergie peut être donc considérée comme une fonctionnelle de la densité électronique et s'écrit  $E[\rho]$ . L'énergie électronique totale s'exprime par la somme des fonctionnelles : énergies cinétique et potentielle d'attraction électron-noyaux et de répulsion électron-électron.

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ne}[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad (1)$$

La conception de la DFT remonte aux années vingt, suite aux travaux de Thomas [1] et Fermi [2] qui proposèrent de calculer l'énergie cinétique d'un système en fonction de la densité électronique, mais la mise au point de la DFT a été accomplie et approfondie par les théorèmes de Hohenberg et Kohn en 1964 [3] et Kohn et Sham en 1965 [4].

### 1.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Hohenberg et Kohn ont démontré que l'énergie à l'état fondamental d'un système ainsi que toutes les autres propriétés sont entièrement déterminées par sa densité électronique en tout point de l'espace.

Au point  $r_1$  de l'espace, la densité électronique d'un système à  $n_e$  électrons s'écrit :

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

Dans leur deuxième théorème, Hohenberg et Kohn ont montré également que la densité électronique à l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie conformément au principe variationnel.

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + F[\rho(r)] \quad (3)$$

$$E_0[\rho(r)] = \min_{\rho(r)} E[\rho(r)] \quad (4)$$

Le terme  $V_{ext}(r)\rho(r)dr$  détermine l'interaction attractive noyaux-électrons et  $F[\rho(r)]$  représente une fonctionnelle universelle de la densité électronique  $\rho(r)$ , qui contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie.

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (5)$$

$T[\rho(r)]$  est l'énergie cinétique du système électronique et  $V_{ee}[\rho(r)]$  est la fonctionnelle d'interaction répulsive électron-électron qui est également séparée en deux composantes :

$$V_{ee}[\rho(r)] = J[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (6)$$

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

$$J[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \rho(r_1)\rho(r_2) \frac{1}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (7)$$

et  $E_{xc}[\rho(r)]$  est la fonctionnelle d'échange et de corrélation qui contient toutes les interactions électron-électron non classiques. Cette fonctionnelle s'exprime généralement par la somme des contributions d'une fonctionnelle d'échange et d'une fonctionnelle de corrélation :

$$E_{xc}[\rho(r)] = E_x[\rho(r)] + E_c[\rho(r)] \quad (8)$$

## 1.2. Approche de Kohn et Sham

L'approche de Kohn-Sham repose sur la recherche d'un système d'équations monoélectroniques. Kohn et Sham considèrent un système fictif d'électrons sans interactions, dans lequel le potentiel effectif  $V_{\text{eff}}$  est choisi pour que ce système ait la même densité que le système réel.

L'avantage de cette méthode est de fournir une description correcte de l'énergie cinétique du système fictif, la différence avec l'énergie cinétique électronique réelle est alors prise en compte dans le terme inconnu d'échange et corrélation  $E_{xc}[\rho(r)]$  inclus dans l'expression de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.

$$V_{\text{eff}}[\rho(r)] = V_{\text{ext}}(r) + V_{xc}[\rho(r)] + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad (9)$$

$V_{xc}[\rho(r)]$  est le potentiel d'échange-corrélation, dérivée fonctionnelle de  $E_{xc}[\rho(r)]$  par rapport à la densité  $\rho(r)$  et au potentiel électron-électron classique  $\int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'$ .

Le potentiel effectif est utilisé dans les  $n_e$  équations de Schrödinger monoélectroniques du système dont la résolution conduit à  $n_e$  fonctions d'ondes monoélectroniques.

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(r) \right) \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (10)$$

La densité électronique s'exprime par la sommation de leur carré :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{n_e} |\phi_i(r)|^2 \quad (11)$$

À partir d'une densité d'essai, on calcule le potentiel effectif qui sera injecté dans l'équation (10) qui conduit à une nouvelle densité électronique. Ainsi, selon une résolution itérative, le système convergera quand le potentiel effectif ne varie plus.

Les méthodes DFT sont confrontées à un lourd défi qui consiste à trouver une meilleure approximation de la fonctionnelle  $E_{xc}[\rho(r)]$  afin d'aboutir à la description la plus précise d'un système chimique.

### 1.3. Principales fonctionnelles utilisées en DFT

Plusieurs familles de fonctionnelles ont été proposées dans le but d'approximer le potentiel d'échange-corrélation, on peut citer le modèle de la densité locale ou LDA et l'approximation du gradient généralisé ou GGA. D'autres méthodes dérivées ont été également développées dans le cadre d'une approche non locale.

#### 1.3.1. Approximation de la densité locale

L'approximation locale de la densité, dite LDA, est à la base de toutes les fonctionnelles d'échange-corrélation modernes. Ce modèle simple découle de l'assimilation du système à un gaz d'électrons homogène. Cette fonctionnelle est définie par l'expression :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (12)$$

où le terme  $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$  représente l'énergie d'échange-corrélation densité  $\rho(r)$  qui peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}(\rho(r)) = \varepsilon_x(\rho(r)) + \varepsilon_c(\rho(r)) \quad (13)$$

Le terme d'échange  $\varepsilon_x(\rho(r))$  formulé par Dirac [5,6] est connu exactement :

$$\varepsilon_x(\rho(r)) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{1/3} \quad (14)$$

Pour l'énergie de corrélation  $\varepsilon_c(\rho(r))$ , aucune forme analytique n'est connue. L'expression de cette énergie la plus fréquemment utilisée est celle de Vosko, Wilk et Nusair [7] qui a été déterminée numériquement à partir de calculs quantiques Monte-Carlo [8]. L'extension de l'approximation LDA aux systèmes possédant les orbitales partiellement occupées (Unrestricted Kohn-Sham) permet de prendre en compte le spin de l'électron (LSD), dans ce cas la fonctionnelle d'échange-corrélation sépare les densités de spin  $\alpha$  et  $\beta$ , et s'écrit sous la forme :

$$E_{xc}^{LSD}[\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)) dr \quad (15)$$

Cependant, à cause de son caractère local uniforme, l'approximation LDA ne décrit pas correctement la variation rapide de la densité électronique dans les systèmes moléculaires présentant des inhomogénéités de la densité. À cet effet, de nouvelles fonctionnelles améliorées qui prennent en compte la densité et son gradient ont été développées.

### 1.3.2. Approximation du gradient généralisé

L'approximation du gradient généralisé GGA tient compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en améliorant la description des fonctionnelles d'échange-corrélation par l'introduction du gradient de la densité  $\nabla\rho$  :

$$E_{xc}^{GGA} = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (16)$$

Les fonctionnelles qui sont couramment utilisées sont celles à caractère non-local de Becke (B88) [9] et Perdew-Wang (PW91) [10] pour l'échange, et celles de Perdew (P86) [11] et Lee-Yang-Parr (LYP) [12] pour la corrélation.

### 1.3.3. Les fonctionnelles hybrides

Une famille de fonctionnelles d'échange et de corrélation issue de la troisième génération est celle des fonctionnelles hybrides qui contiennent de l'échange non local provenant de la méthode Hartree-Fock dans le formalisme de Kohn et Sham. La première fonctionnelle de type hybride dite « *half and half* » [13] a été introduite par Becke, dans laquelle le pourcentage de l'échange Hartree-Fock est de 50%, mais la plus populaire des fonctionnelles hybrides est la B3LYP [9,12] qui contient 25% du terme d'échange Hartree-Fock.

D'autres fonctionnelles hybrides ont été conçues dans le but d'améliorer la description des systèmes chimiques. Parmi elles, les fonctionnelles PBE0 [14] et B98 [15] se sont avérées performantes pour le calcul des énergies d'excitation.

Toutefois, la DFT ne décrit pas correctement les systèmes multi-configurationnels et les interactions faibles (Van der Waals, interactions  $\pi - \pi$  ...)

Pour inclure le traitement des interactions non covalentes, diverses fonctionnelles de type hybride méta-GGA ont été développées et récemment implémentées dans les codes de calcul, telles les fonctionnelles de Zhao et Truhlar M05 [16], M06 [17], M08 [18] et celles de Head-Gordon de type wB97 [19] et ses dérivées.

## Références bibliographiques

1. L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **1927**, 23, 542
2. E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, **1927**, 6, 602
3. P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **1964**, 136, 864
4. W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A* **1965**, 140, 1133
5. P.A.M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **1930**, 26, 376
6. J.C. Slater, *Phys. Rev.* **1951**, 81, 385
7. S.J. Vosko, L. Wilk, M. Nussair, *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200
8. D.M. Ceperley, B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **1980**, 45, 566
9. A.D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098
10. J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 13244
11. J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822
12. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785
13. A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1372
14. M. Ernzerhof, G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 5029
15. H.L. Schmider, A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 9624
16. Y. Zhao, N.E. Schultz, D.G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 161130
17. Y. Zhao, D.G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, 194101
18. Y. Zhao, D.G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, 4, 1849
19. J.D. Chai, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 6615

## La théorie de la fonctionnelle de densité dépendante du temps (TD-DFT)

La théorie de la fonctionnelle de densité dépendante du temps (notée TD-DFT) est une approche qui permet de simuler en présence de potentiels dépendant du temps, la réponse des électrons de valence à des perturbations extérieures tels que les champs électriques ou magnétiques. La TD-DFT permet le calcul des énergies d'excitation et les forces d'oscillateur. La formulation et la mise au point de cette méthode a émergé dans les travaux de Runge et Gross [1].

En TD-DFT, les systèmes étudiés sont caractérisés initialement par la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  à l'état fondamental. Lorsqu'ils sont soumis à une perturbation dépendant du temps, la densité électronique dépendra également du temps, elle est exprimée par  $\rho(\vec{r}, t)$ .

Les équations de Kohn et Sham dépendantes du temps deviennent :

$$i\frac{\partial}{\partial t}\phi_k(\vec{r}, t) = H_{KS}(\vec{r}, t)\phi_k(\vec{r}, t) \quad (1)$$

L'opérateur de Kohn et Sham s'exprime par :

$$H_{KS}(\vec{r}, t) = -\frac{\nabla^2}{2} + V_{KS}[\rho](\vec{r}, t) \quad (2)$$

Sachant que :

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_{k=1}^N |\phi_k(\vec{r}, t)|^2 \quad (3)$$

et :

$$V_{KS}[\rho](\vec{r}, t) = V_{ext}(\vec{r}, t) + J[\rho](\vec{r}, t) + V_{xc}[\rho](\vec{r}, t) \quad (4)$$

L'objectif est de déterminer la variation de la densité électronique quand on varie le potentiel externe, la réponse du système est la variation de la densité obtenue. L'énergie d'excitation, nécessite uniquement le développement au premier ordre, elle dépend de la fonction  $\chi$  qui représente la réponse linéaire.

Si le système est soumis à une perturbation extérieure due à un potentiel  $\delta V_{ext}(\vec{r}, \omega)$ . Dans le cas d'une réponse linéaire de la densité électronique, nous pouvons réécrire les équations dépendantes du temps en équations dépendantes de la fréquence [2,3] comme suit :

$$\delta \rho(\vec{r}, \omega) = \int \chi(\vec{r}, \vec{r}', \omega) \delta V_{ext}(\vec{r}', \omega) d\vec{r}' \quad (5)$$

Kohn et Sham écrivent les équations dépendantes du temps, en substituant la fonction exacte de la réponse linéaire  $\chi$  par une fonction réponse  $\chi_s$  d'un système fictif d'électrons sans interactions qui est définie par :

$$\chi_s(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \sum_k^{occ} \sum_m^{virt} n_i \phi_k(\vec{r}) \phi_m(\vec{r}) \phi_k(\vec{r}') \phi_m(\vec{r}') \left( \frac{1}{(\epsilon_k - \epsilon_m) + \omega} + \frac{1}{(\epsilon_k - \epsilon_m) - \omega} \right) \quad (6)$$

En TD-DFT, la réponse d'un système de Kohn-Sham non interagissant est représentée par :

$$\delta \rho(\vec{r}, \omega) = \int \chi_s(\vec{r}, \vec{r}', \omega) \delta V_{eff}(\vec{r}', \omega) d\vec{r}' \quad (7)$$

La variation du potentiel effectif  $\delta V_{eff}$  est exprimée par la somme de trois termes :

$$\delta V_{eff}(\vec{r}, \omega) = \delta V_{ext}(\vec{r}, \omega) + \int \frac{\delta \rho(\vec{r}', \omega)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \delta V_{xc}(\vec{r}, \omega) \quad (8)$$

avec au premier ordre :

$$\delta V_{xc}(\vec{r}, \omega) = \int f_{xc}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) \delta \rho(\vec{r}', \omega) d\vec{r}' \quad (9)$$

Le noyau d'échange-corrélation  $f_{xc}(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$  est la dérivée fonctionnelle du potentiel d'échange-corrélation dépendant du temps.

La fonction de réponse du système réel est obtenue à partir de la combinaison des équations (2, 3, 4, 5 et 6).

Les développements récents [4] de la TD-DFT, visent la correction du comportement asymptotique des fonctionnelles d'échange-corrélation.

### Références bibliographiques

- [1] E. Runge, E.K.U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, 52, 997
- [2] M.A.L. Marques, E.K.U. Gross, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2004**, 55, 427
- [3] S.J.A. van Gisbergen, J.G. Snijders, E.J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 9347
- [4] M.E. Casida, D.R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 8918

**ANNEXE II**

**EXEMPLE D'APPLICATION AVEC  
LE CODE ADF  
SUR LE COMPOSÉ 0-HMTT**

## Exemple d'application "Code ADF"

Le logiciel ADF (<http://www.scm.com>) a été développé à Amsterdam par Baerends et collaborateurs dans les années 70. Ce code utilise une approche dite fragmentée de telle sorte que le système à étudier soit construit à partir de fragments qui peuvent être des atomes ou des groupes d'atomes. La résolution des équations de Kohn et Sham se fait dans le cadre LCAO, ainsi les orbitales moléculaires sont calculées comme étant des combinaisons linéaires des orbitales des fragments.

### Exemple de fichier d'entrée de données (fichier 0-HMTT) :

```
#!/bin/sh

# =====
# The Molecule
# =====

"$ADFBIN/adf" <<eor
ATOMS
1 S      -0.494700000000      8.706900000000      4.935100000000
b=0_HMTT_0
2 C      -0.129600000000      7.215200000000      5.884300000000
b=0_HMTT_0
3 C      -0.349400000000      8.194600000000      3.256900000000
b=0_HMTT_0
4 H       0.913800000000      6.917200000000      5.781800000000
b=0_HMTT_0
5 H      -0.241000000000      7.520500000000      6.924800000000
b=0_HMTT_0
6 H      -0.854700000000      6.446300000000      5.617700000000
b=0_HMTT_0
7 C       0.216800000000      7.005400000000      2.861800000000
b=0_HMTT_0
8 C      -0.796700000000      9.109400000000      2.266900000000
b=0_HMTT_0
9 H       0.632900000000      6.313900000000      3.594400000000
b=0_HMTT_0
10 C     0.405600000000      6.671500000000      1.504900000000
b=0_HMTT_0
11 S     -1.590900000000     10.589600000000      2.818800000000
b=0_HMTT_0
12 C     -0.583100000000      8.812500000000      0.938100000000
b=0_HMTT_0
13 C     0.985700000000      5.401900000000      1.106700000000
b=0_HMTT_0
14 C     0.030700000000      7.622500000000      0.524500000000
b=0_HMTT_0
```

15 C	-1.794700000000	11.542300000000	1.312500000000
b=0_HMTT_0			
16 H	-0.947800000000	9.448500000000	0.131500000000
b=0_HMTT_0			
17 C	1.253000000000	4.381600000000	2.048600000000
b=0_HMTT_0			
18 C	1.290000000000	5.152200000000	-0.244400000000
b=0_HMTT_0			
19 C	0.300900000000	7.341500000000	-0.884900000000
b=0_HMTT_0			
20 H	-2.459600000000	11.142700000000	0.546800000000
b=0_HMTT_0			
21 H	-2.266700000000	12.486200000000	1.585200000000
b=0_HMTT_0			
22 H	-0.848600000000	11.736100000000	0.807300000000
b=0_HMTT_0			
23 C	1.832100000000	3.184200000000	1.698600000000
b=0_HMTT_0			
24 H	0.917500000000	4.547600000000	3.072300000000
b=0_HMTT_0			
25 C	1.909500000000	3.944100000000	-0.593100000000
b=0_HMTT_0			
26 C	0.942000000000	6.151500000000	-1.260200000000
b=0_HMTT_0			
27 C	-0.073700000000	8.254700000000	-1.893200000000
b=0_HMTT_0			
28 S	2.116000000000	1.857600000000	2.830800000000
b=0_HMTT_0			
29 C	2.206900000000	2.971400000000	0.342100000000
b=0_HMTT_0			
30 H	2.276100000000	3.821600000000	-1.612300000000
b=0_HMTT_0			
31 C	1.231100000000	5.927400000000	-2.622700000000
b=0_HMTT_0			
32 H	-0.548900000000	9.174900000000	-1.553300000000
b=0_HMTT_0			
33 C	0.181200000000	8.010400000000	-3.225600000000
b=0_HMTT_0			
34 C	1.880200000000	2.626600000000	4.444000000000
b=0_HMTT_0			
35 S	3.021600000000	1.459400000000	-0.046200000000
b=0_HMTT_0			
36 C	0.872900000000	6.836300000000	-3.597400000000
b=0_HMTT_0			
37 H	1.794500000000	5.028400000000	-2.872600000000
b=0_HMTT_0			
38 S	-0.370700000000	9.068800000000	-4.529600000000
b=0_HMTT_0			
39 H	0.864900000000	2.992800000000	4.596400000000
b=0_HMTT_0			
40 H	2.259600000000	1.893400000000	5.155700000000
b=0_HMTT_0			
41 H	2.543600000000	3.482900000000	4.565400000000
b=0_HMTT_0			
42 C	3.056700000000	1.433900000000	-1.844900000000
b=0_HMTT_0			
43 S	1.277400000000	6.605900000000	-5.305700000000
b=0_HMTT_0			

44 C	-0.747000000000	10.609500000000	-3.682000000000
b=0_HMTT_0			
45 H	3.681000000000	2.211700000000	-2.284700000000
b=0_HMTT_0			
46 H	3.483000000000	0.476600000000	-2.144800000000
b=0_HMTT_0			
47 H	2.077200000000	1.577600000000	-2.300900000000
b=0_HMTT_0			
48 C	1.689900000000	4.860600000000	-5.393300000000
b=0_HMTT_0			
49 H	0.126900000000	10.966900000000	-3.137300000000
b=0_HMTT_0			
50 H	-0.935900000000	11.289600000000	-4.512700000000
b=0_HMTT_0			
51 H	-1.619000000000	10.485500000000	-3.039800000000
b=0_HMTT_0			
52 H	0.925000000000	4.207400000000	-4.973300000000
b=0_HMTT_0			
53 H	1.781900000000	4.676200000000	-6.463700000000
b=0_HMTT_0			
54 H	2.614300000000	4.725600000000	-4.831700000000
b=0_HMTT_0			
END			

GUIBONDS

1 1 2 1  
2 1 3 1  
3 2 4 1  
4 2 5 1  
5 2 6 1  
6 3 7 1  
7 3 8 1  
8 7 9 1  
9 7 10 1  
10 8 11 1  
11 8 12 1  
12 10 13 1  
13 10 14 1  
14 11 15 1  
15 12 16 1  
16 12 14 1  
17 13 17 1  
18 13 18 1  
19 14 19 1  
20 15 20 1  
21 15 21 1  
22 15 22 1  
23 17 23 1  
24 17 24 1  
25 18 25 1  
26 18 26 1  
27 19 27 1  
28 19 26 1  
29 23 28 1  
30 23 29 1  
31 25 30 1  
32 25 29 1  
33 26 31 1

```
34 27 32 1
35 27 33 1
36 28 34 1
37 29 35 1
38 31 36 1
39 31 37 1
40 33 38 1
41 33 36 1
42 34 39 1
43 34 40 1
44 34 41 1
45 35 42 1
46 36 43 1
47 38 44 1
48 42 45 1
49 42 46 1
50 42 47 1
51 43 48 1
52 44 49 1
53 44 50 1
54 44 51 1
55 48 52 1
56 48 53 1
57 48 54 1
END
```

```
BASIS
type TZP
core Large
createoutput None
END
```

```
XC
GGA Becke Perdew
END
```

```
SAVE TAPE21 TAPE13
```

```
INTEGRATION 5
```

```
NOPRINT LOGFILE
```

```
eor
```

## Résumé

Le travail présenté dans cette thèse est consacré à l'étude de la structure électronique et des propriétés physiques de sels à transfert de charge.

Différentes méthodes de la chimie théorique (Huckel étendu, DFT, TD-DFT, MP2...) ont été utilisées, avec des fonctionnelles convenablement choisies pour des familles de composés présentant diverses propriétés de conduction (semiconducteurs, conducteurs et supraconducteurs).

L'analyse détaillée de leurs structures électroniques a permis de déterminer leurs dimensionalités et leurs propriétés de transport.

Les excitations électroniques responsables des transitions observées expérimentalement ont été identifiées dans le cadre des calculs en TD-DFT.

Mots clé : *Sels à transfert de charge, Structure électronique, Surface de Fermi, Structure de bandes, Supraconductivité, gap optique*

## Abstract

The work presented in this thesis is devoted to the study of the electronic structure and physical properties of charge-transfer salts.

Different theoretical methods (EHT, DFT, TD-DFT, MP2 ...) were used, with suitable functionals for materials exhibiting various electrical properties (semiconductors, conductors and superconductors).

By presenting a detailed analysis of their electronic structures, we have investigated the dimensionality and the transport properties of these materials.

Excitations energies responsible for the experimentally observed transitions were identified within the TD-DFT calculations.

Keywords : *charge transfer salts, Electronic Structure, Fermi surface, band structure, Superconductivity, optical bandgap*

ملخص

العمل المقدم في هذه الأطروحة مخصص لدراسة البنية الإلكترونية والخواص الفيزيائية للأملاح الناقلة للشحنات. لقد استخدمت طرق مختلفة من الكيمياء النظرية (Huckel، DFT، TD-DFT، MP2...) بالاستعانة بدوال وظيفية مختارة بطريقة مناسبة لمجموعة من المركبات ذات خصائص مختلفة للتوصيل الكهربائي (أشباه الموصلات، الموصلات والموصلات فائقة التوصيل).

الدراسة التحليلية المعمقة للبنية الإلكترونية سمحت لنا بتحديد أبعاد وخواص النقل الخاصة بهذه المركبات. وقد قمنا أيضا بتحديد الطاقات المهيجة المسؤولة عن الانتقالات الملاحظة تجريبيا بتطبيق نظرية TD-DFT.

كلمات المفتاح : *الأملاح الناقلة للشحنات، البنية الإلكترونية، مساحة فرمي، نطاق الطاقة، الموصلية الفائقة، فجوة الطاقة البصرية.*