

REPUBLIQUE DU CAMEROUN

Paix-Travail-Patrie

\*\*\*\*\*

UNIVERSITE DE YAOUNDE I

\*\*\*\*\*

FACULTE DES SCIENCES

\*\*\*\*\*

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

\*\*\*\*\*

UNITE DE RECHERCHE ET DE  
FORMATION DOCTORALE PHYSIQUE  
ET APPLICATIONS

\*\*\*\*\*

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

\*\*\*\*\*

B.P. : 812 Yaoundé



REPUBLIC OF CAMEROON

Peace-Work-Fatherland

\*\*\*\*\*

UNIVERSITY OF YAOUNDE I

\*\*\*\*\*

FACULTY OF SCIENCES

\*\*\*\*\*

POSGRADUATE SCHOOL OF  
SCIENCES, TECHNOLOGIES AND  
GEOSCIENCES

\*\*\*\*\*

RESEARCH AND POSTGRADUATE  
TRAINING UNIT FOR PHYSICS AND  
APPLICATIONS

\*\*\*\*\*

DEPARTMENT OF PHYSICS

\*\*\*\*\*

P.O. Box : 812 Yaoundé

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

LABORATOIRE DE SCIENCES DES MATERIAUX

ETUDE AB INITIO ET DFT DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE, DES  
PROPRIETES OPTOELECTRONIQUES, OPTIQUES LINEAIRES ET  
NON LINEAIRES DU BIS (8-HYDROXYQUINOLINE) ZINC-ZnQ2 ET DU  
BIS (8-HYDROXYQUINOLINE) CUIVRE II-CuQ2

Mémoire rédigé et présenté en vue de l'obtention du Master of Science en Physique

Spécialité : Physique

Option : Sciences des Matériaux

Par :

**KAMGA ARAULD ROOSEVELLE**

*Matricule : 16K2650*

*Licence en Physique*



Sous la direction de :

**Pr GEH WILSON EJUH**, Université de Dschang

**Dr FOUEJIO DAVID**, Université de Yaoundé I

Année 2022

REPUBLIQUE DU CAMEROUN

Paix-Travail-Patrie

\*\*\*\*\*

UNIVERSITE DE YAOUNDE I

\*\*\*\*\*

FACULTE DES SCIENCES

\*\*\*\*\*

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

\*\*\*\*\*

UNITE DE RECHERCHE ET DE  
FORMATION DOCTORALE PHYSIQUE  
ET APPLICATIONS

\*\*\*\*\*

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

\*\*\*\*\*

B.P. : 812 Yaoundé



REPUBLIC OF CAMEROON

Peace-Work-Fatherland

\*\*\*\*\*

UNIVERSITY OF YAOUNDE I

\*\*\*\*\*

FACULTY OF SCIENCES

\*\*\*\*\*

POSGRADUATE SCHOOL OF  
SCIENCES, TECHNOLOGIES AND  
GEOSCIENCES

\*\*\*\*\*

RESEARCH AND POSTGRADUATE  
TRAINING UNIT FOR PHYSICS AND  
APPLICATIONS

\*\*\*\*\*

DEPARTMENT OF PHYSICS

\*\*\*\*\*

P.O. Box : 812 Yaoundé

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

LABORATOIRE DE SCIENCES DES MATERIAUX

**ETUDE AB INITIO ET DFT DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE,  
DES PROPRIETES OPTOELECTRONIQUES, OPTIQUES LINEAIRES  
ET NON LINEAIRES DU BIS (8-HYDROXYQUINOLINE) ZINC-ZnQ2  
ET DU BIS (8-HYDROXYQUINOLINE) CUIVRE II-CuQ2**

Mémoire rédigé et présenté en vue de l'obtention du Master of Science en Physique

Spécialité : Physique

Option : Sciences des Matériaux

Par :

**KAMGA ARAULD ROOSEVELLE**

*Matricule : 16K2650*

*Licence en Physique*

Sous la direction de :

**Pr GEH WILSON EJUH, Université de Dschang**

**Dr FOUEJIO DAVID, Université de Yaoundé I**

**Année 2022**

---

## **DEDICACE**

---

A ma famille

---

## REMERCIEMENTS

---

Tout d'abord, je tiens à rendre grâce à Dieu qui m'a guidé et soutenu jusqu'à présent et m'a donné la sagesse et l'intelligence nécessaire pour mieux aborder ce travail.

Dans les lignes suivantes, je tiens à remercier des personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

A Monsieur le Recteur de l'Université de Yaoundé I de m'avoir autorisé à faire le Master recherche au sein de son institut.

A Monsieur le doyen de la Faculté des Sciences pour le suivi du bon déroulement de mon parcours académique.

Au Docteur Fouejio David pour le suivi de ces travaux de recherche, pour sa compréhension, ses différentes remarques, et ses conseils apportés au quotidien. Je suis vraiment très honoré d'avoir bénéficié de votre encadrement.

Au Docteur GEH Wilson Ejuh pour tous ses efforts, sa disponibilité qu'il a su nous donner tout au cours de nos recherches

À tous les enseignants du Département de Physique de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I : le Professeur NDJAKA Jean-Marie Bienvenu Chef de Département de Physique et Chef du Laboratoire de Sciences des Matériaux de l'Université de Yaoundé I, le Pr BEN-BOLIE Germain, Pr NJANDJOCK NOUCK Philippe, Pr DJUIDJE Germaine, Pr KOFANE TIMOLEON Crépin, Pr HONA Jacques, Pr PEMHA Elkana, Pr TCHAWOUA Clément, Pr WOAFO Paul, Pr SAIDOU, Pr SIMO Elie. Aux enseignants du laboratoire de Sciences des Matériaux, notamment Pr ZEKENG Serge, Pr NDOP Joseph, Pr WAKATA Annie, Dr TCHOFFO Fidèle, Dr EDONGUE Hervais, Fouejio, Dr TEYOU Ariel, Dr Ottou Abbe, Dr ETINDELE Anne de l'École Normale Supérieure de Yaoundé I, pour avoir contribué à notre formation reçue ; Nous vous remercions énormément.

Aux Dr (Dr YOSSA KAMSI Richard Arnaud, Dr TADJOUTEU ASSATSE Yanick), vous avez rendu notre apprentissage facile dans ce domaine avec bon cœur et vos soutiens intellectuels. Mes sincères remerciements. Que vos vœux les plus chers soient réalisés.

Aux membres du jury, pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de faire partie du jury d'examen de mon mémoire.

A tous mes frères et sœurs, Kamga Bopda D. Romaric, Kamga Guiffo Darius, Kamga Djuidje Gemima

A mes oncles et tantes, je vous remercie énormément

A mes cousins et cousines, Diofang Ezechiel, Eddy Mbopda. Ivan, Willy, Vellilla, Marius, Devis, Larissa, Imelda...

A mes amis et camarades de promotion, Sop Leonel, Kong Ngue P. G. D., Osse Magloire, Moulioum Pagna M. A., Ngoumé Cedrick N. F., Bissi Nyandou P. F., Mba Hilaire, Ndang Amassa K., Taguieke Samuel., Assanga Regis L., Kowa Hybrahim, Tamokoué Djilo L. R., Zebaze Makou G. A., Anefo Patricia O., Owono Meba J. P., Yonta Elvis J., Noudji Emile, Bomba Richard B., Kamgang Youmbi A.

A tous mes amis Giresse, Arnold, Raoul, Russel, Landry, Brondon, Kon FON Yvan, Cabrel, Steve, Wilson, Bikoun...

A tous mes camarades de la filière GAM

À tous ceux qui me sont chers de près ou de loin et dont les noms ne figurent pas ici, sachez que je ne vous ai pas oublié, sentez-vous remercier.

---

## TABLE DES MATIERES

---

DEDICACE.....	1
REMERCIEMENTS .....	ii
TABLE DES MATIERES .....	iv
LISTE DES ABREVIATIONS .....	vii
LISTE DES FIGURES .....	ix
LISTE DES TABLEAUX.....	xi
RESUME.....	xii
ABSTRACT .....	xiii
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE 1 : REVUE DE LITTERATURE .....	3
Introduction .....	3
I.1. Semi-conducteurs organiques .....	3
I.1.1. Bref résumé .....	3
I.1.2. Composés organométalliques.....	4
I.2. Composés organométalliques issus de l'hydroxyquinoléine : cas du Bis (8-hydroxyquinoléine) zinc-ZnQ <sub>2</sub> et du Bis (8-hydroxyquinoléine) cuivre(II)-CuQ <sub>2</sub> .....	5
I.2.1. Généralité sur l' hydroxyquinoléine .....	5
I.2.2. Généralités et Structures chimiques des molécules.....	5
I.2.3. Matériels et méthodes.....	6
a. Préparation de films minces.....	6
b. Spectres d'absorptions UV-Vis.....	6
c. Microscopie à force atomique (AFM).....	7
d. Structures électroniques des molécules .....	8
I.3. Molécules ZnQ <sub>2</sub> et CuQ <sub>2</sub> utilisées comme nano-ruban.....	9
I.3.1. ZnQ <sub>2</sub> utilisés comme nano-ruban .....	9
a. Préparation de ZnQ <sub>2</sub> nano-ruban .....	9
b. Analyses SEM, et diffraction par rayon X .....	9
c. Photoluminescence du ZnQ <sub>2</sub> .....	11
I.3.2. CuQ <sub>2</sub> utilisés comme nano-ruban .....	13
a. Préparation de CuQ <sub>2</sub> nano-ruban .....	13
b. Analyses SEM, et diffraction par rayon X .....	13
c. Photoluminescence du CuQ <sub>2</sub> .....	14

I.4. Molécules de ZnQ2 hybrides .....	15
I.4.1. Matériaux .....	15
I.4.2. Synthèse .....	15
a. Adsorption du complexe ZnQ <sub>2</sub> revêtu de CTA dans les smectites .....	15
b. Préparation du complexe Znq <sub>2</sub> dans les CTA-smectites .....	16
I.4.3. Résultats .....	16
CONCLUSION .....	17
CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES .....	19
II.1. Méthodes ab-initio .....	19
II.1.1. Fondement théorique du calcul ab initio en mécanique quantique.....	20
II.1.2. L'Approximation Born-Oppenheimer .....	21
II.1.3. Approximation de Hartree .....	23
II.1.4. L'Approximation Hartree-Fock .....	24
II.1.5. La Corrélacion Electronique.....	28
II.1.6. Les Méthodes Post-Hartree-Fock .....	28
II.2. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) .....	29
II.2.1. Premier théorème de Hohenberg-Kohn .....	30
II.2.2. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn.....	31
II.2.3. Le Modèle de Thomas-Fermi.....	31
II.2.4. Equations de Kohn-Sham : Approche orbitalaire .....	32
II.2.5. La Fonctionnelle d'échange-corrélacion .....	34
a. L'approximation de la densité locale .....	34
b. L'approximation du gradient généralisé (GGA) .....	35
c. Les fonctionnelles M-GGA (Meta Generalized Gradient Approximation) .....	36
d. Les fonctionnelles hybrides.....	36
II.2.6. Algorithme générale de la DFT .....	38
II.3. Le code Gaussian9 .....	38
Conclusion .....	40
CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS .....	41
INTRODUCTION .....	41
III.1. Cas de la molécule C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> ZnO <sub>2</sub> (ZnQ <sub>2</sub> ).....	41
III.1.1. Géométrie de la molécule .....	41
a. Structure optimisée de la molécule .....	41
b. Longueurs des liaisons .....	42
c. Angle de liaison.....	44

III.1.2. Les propriétés d'optique linéaire et non linéaire .....	48
a. Les propriétés microscopiques : la polarisabilité moyenne, l'anisotropie de polarisabilité et le moment dipolaire .....	48
b. Les composantes de l'hyper-polarisabilité et l'hyper-polarisabilité moléculaire de premier ordre .....	50
III.1.3. Analyse des énergies .....	51
a. Propriétés thermochimiques .....	51
b. Gap d'énergie .....	52
c. Diagramme d'orbitale moléculaire HOMO-LUMO .....	55
III.1.4. Propriétés optoélectroniques.....	57
III.2. Cas de la molécule $C_{18}H_{12}N_2CuO_2$ (CuQ2).....	58
III.2.1. Géométrie de la molécule .....	58
a. Structure optimisée de la molécule .....	58
b. Longueurs des liaisons .....	59
c. Angle de liaison.....	60
III.2.2. Les propriétés optiques non linéaires .....	64
a. Les propriétés microscopiques : la polarisabilité moyenne, l'anisotropie de polarisabilité et le moment dipolaire .....	64
b. Les composantes de l'hyper-polarisabilité et hyper-polarisabilité moléculaire de premier ordre .....	65
III.2.3. Analyse des énergies .....	66
a. Propriétés thermochimiques .....	66
b. Gap d'énergie .....	67
c. Diagramme d'orbital moléculaire homo-lumo.....	68
III.2.4. Propriétés optoélectroniques.....	69
Conclusion .....	70
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES .....	71
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>

---

## LISTE DES ABREVIATIONS

---

AE : Affinité Electronique  
AFM : Atomic Force Microscopy  
Au : or  
BC : Bande de Conduction  
BO : Born-Oppenheimer  
BV : Bande de Valence  
B3LYP: Becke-(3 Parameter-) Lee-Yang-Paar  
C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NO: 8- hydroxquinoléine  
DFT: Density Functional Theory  
CAPTn: Completed Active Space Pertubation Theory  
CI: Configuration Interaction  
CTA : cétyltriméthylammonium (C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>N)  
CTAB (C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>NBr) : bromure de cétyltriméthylammonium  
CuQ<sub>2</sub> : Bis (8-hydroxyquinoléine) cuivre(II)  
GGA: Generalised Gradient Approximation  
HF: Hartree-Fock  
HK: Hohenberg et Kohn  
HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital  
ICT : Transfert de Charge Intramoléculaire  
IP : Potentiel d'ionisation  
KS: Kohn et Sham  
LCD: Liquid Crystal Display  
LDA: Local Density Approximation  
LED: Light Emitting Diode  
LSDA: Local Spin Density Approximation  
LMCT : Transfert de charge du Lingand au Métal  
LRC : Long Range Correction  
LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital  
MCSCF: Multi-Configurational Self-Consistent Field  
MRCI: Multi-Reference Configuration Interaction

MOSFET: Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor  
NEVPT: n-Electron Valence State Perturbation Theory  
OFET: Organic Field Effect Transistor  
OLED: organic Light Emitting Diode  
OLEFET: Organic Light Emitting Field Effect Transistor  
OM: orbitales moléculaires  
OPV: organic photovoltaic  
PVD: Physical Vapor Deposition  
RHF: Restricted Hartree-Fock  
SCO: semiconducteur Organique  
SCF: Self Consistent Field  
SEM: scanning electron microscope  
TF: Thomas-Fermi  
UHF: Unrestricted Hartree Fock  
XRD : diffraction des rayons X sur poudre  
ZnQ<sub>2</sub> : Bis (8-hydroxyquinoléine) Zinc(II)

---

## LISTE DES FIGURES

---

- Fig1.1** : Schéma simple de bandes électroniques dans un semi-conducteur organique
- Fig1.2** : Structure de la 8-hydroxyquinoléine
- Fig1.3** : structures chimiques des molécules : (a) 8-Hydroxyquinoléine cuivre (II), (b) 8-Hydroxyquinoléine Zinc
- Fig1.4** : Spectres d'absorption UV-Vis des molécules étudiées (ZnQ2, CuQ2)
- Fig1.5** : Topographie Images de microscopie à force atomique (AFM) de films minces de complexes organométalliques étudiés : ZnQ2 (a) 2D et (b) 3D, CuQ2 (c) 2D et (d) 3D
- Fig1.6** : Structures optimisées des molécules étudiées : (a) Znq2, (b) Cuq2
- Fig1.7** : courbes 3D des orbitales moléculaires frontières : (a) HOMO ZnQ2, (b) LUMO ZnQ2, (c) HOMO CuQ2 et (d) LUMO CuQ2
- Fig1.8** : Images MEB de ZnQ2 avec une morphologie en forme de ruban : (a) à faible grossissement et (b) à fort grossissement, et l'encart est l'image MET correspondante
- Fig1.9** : Images MEB du processus de préparation du ZnQ2 lorsque le temps de la réaction est : (a)  $t=2h$  et (b)  $t=6h$  ; et lorsque la température est : (c)  $T=120C$  et (d)  $T=180C$
- Fig1.10** : Spectres de diffraction des rayons X du ZnQ2
- Fig1.11a** : courbes d'une fibre de ZnQ2 nanorubans mesurés dans l'obscurité (courbe I) et sous éclairage à l'aide d'une lampe à incandescence (12V, 10W) (courbe II), et l'image d'un paquet de ZnQ2 nanorubans entre deux électrodes Au d'un microscope optique (en médaillon).
- Fig1.11. b** : caractéristiques de photoréponse du dispositif pendant l'allumage/l'extinction de la lumière
- Fig1.12** : Images SEM des produits a) à faible grossissement b) à fort grossissement
- Fig1.13** : Spectres de diffraction des rayons X du CuQ2
- Fig1.14** : Caractéristiques de photoréponse d'un lot de produits lors de l'allumage/extinction de la lumière et image d'un lot de produits entre deux électrodes Au à partir d'un microscope optique. [17]
- Fig1.15** : Couleurs de : (a) Znq2@CTA-saponite, (b) Znq2CTA@saponite, (c) Znq2@CTA-montmorillonite et (d) Znq2CTA@montmorillonite
- Fig1.16** : Modèles XRD d Spectres de diffraction des rayons X de (a) ZnQ2@CTA-saponite, (b) ZnQ2CTA@saponite, (c) ZnQ2@CTA-montmorillonite et (d) Znq2CTA@montmorillonite
- Fig2.1** : Schéma générale de la procédure d'auto-cohérence du calcul de la densité de charge de l'état fondamentale

**Fig2.2** : Menu graphique des outils disponibles avec le logiciel Gaussian09 (gaussview05)

**Fig2.3** : Représentation graphique du menu de calcul du logiciel Gaussian09

**Figure 3.1** : Structure géométrie de la molécule  $C_{18}H_{12}N_2ZnO_2$  (ZnQ2)

**Figure 3.2.a** : Courbes 3D HOMO et LUMO des orbitales moléculaires obtenues en utilisant la méthode HF du ZnQ2.

**Figure 3.2.b** : Courbes 3D HOMO et LUMO des orbitales moléculaires obtenues en utilisant les méthodes DFT/B3LYP et DFT/WB97XD du ZnQ2.

**Figure 3.3** : Structure géométrie de la molécule  $C_{18}H_{12}N_2CuO_2$

**Figure 3.4** : Courbes 3D HOMO et LUMO des orbitales moléculaires obtenues en utilisant les méthodes DFT/B3LYP et DFT/WB97XD du CuQ2.

---

## LISTE DES TABLEAUX

---

**Tableau 3.1 :** Longueurs de liaison (en Å) de la structure optimisée de la molécule  $C_{18}H_{12}N_2ZnO_2$

**Tableau 3.2 :** Angle de liaison (en °) de la structure optimisée de la molécule  $C_{18}H_{12}N_2ZnO_2$

**Tableau 3.3 :** Moment dipolaire, composantes du tenseur de polarisabilité, polarisabilité moyenne et anisotropie de polarisabilité du  $ZmQ_2$

**Tableau 3.4 :** Les composantes du tenseur d'hyper-polarisabilité et hyper-polarisabilité moléculaire de premier ordre

**Tableau 3.5 :** Propriétés thermodynamiques, les énergies sont exprimées en kcal/mol

**Tableau 3.6 :** Gap d'énergie, potentiel d'ionisation, affinité électronique, potentiel chimique, mollesse, électronégativité, indice d'électrophile

**Tableau 3.7 :** Paramètres optoélectroniques

**Tableau 3.8 :** Longueurs de liaison (en Å) de la structure optimisée de la molécule  $C_{18}H_{12}N_2CuO_2$

**Tableau 3.9 :** Angle de liaison (en °) de la structure optimisée de la molécule  $C_{18}H_{12}N_2CuO_2$

**Tableau 3.10 :** Moment dipolaire, composantes du tenseur de polarisabilité, polarisabilité moyenne et anisotropie de polarisabilité du  $CuQ_2$

**Tableau 3.11 :** Les composantes du tenseur d'hyper-polarisabilité et hyper-polarisabilité moléculaire de premier ordre de la molécule  $CuQ_2$

**Tableau 3.12 :** Propriétés thermodynamiques du  $CuQ_2$

**Tableau 3.13 :** Gap d'énergie, potentiel d'ionisation, affinité électronique, potentiel chimique, mollesse, électronégativité, indice d'électrophile du  $CuQ_2$

**Tableau 3.14 :** champ moyen ( $E$ ), la densité de polarisabilité ( $P$ ), la susceptibilité électrique ( $\chi$ ), la constante diélectrique relative ( $\epsilon_r$ ), le vecteur déplacement ( $D$ ), l'indice de réfraction ( $n$ ), la constante diélectrique ( $\epsilon$ ) de la molécule  $CuQ_2$

---

## RESUME

---

Dans ce travail, nous présentons une étude théorique et numérique de la structure électronique, des propriétés optiques linéaires et non-linéaires, optoélectroniques et thermochimiques des composés de bis(8-hydroxyquinoléine) zinc- $Znq_2(C_{18}H_{12}N_2O_2Zn)$  et du bis(8-hydroxyquinoléine) cuivre (II)- $Cuq_2(C_{18}H_{12}N_2O_2Cu)$  en utilisant les méthodes ab initio et les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentées dans le code Gaussian 09.

Nos calculs ont été effectués en utilisant les fonctionnelles B3LYP et WB97XD et les bases 6-311G(d) et cc – PVDZ. Après optimisation de nos molécules, il en ressort que la DFT/B3LYP produit la bonne stabilité. D'un point de vue électronique, les valeurs de l'énergie gap obtenues avec les méthodes DFT/B3LYP montrent que toutes nos molécules sont de bons semi-conducteurs organiques. L'étude des grandeurs optoélectroniques montrent que la molécule  $C_{18}H_{12}N_2O_2Cu$  possède le champ électrique le plus élevé ; de plus, quel que soit la fonctionnelle utilisée, la polarisation (P) et le vecteur déplacement (D) sont très grand dans la base 6-311G(d) contrairement à la molécule  $C_{18}H_{12}N_2O_2Zn$ . La susceptibilité électrique ( $\chi$ ), le coefficient diélectrique ( $\epsilon_r$ ) et l'indice de réfraction (n) de la molécule  $C_{18}H_{12}N_2O_2Cu$  possèdent quant à eux, des valeurs maximales en utilisant la DFT/wB97XD dans la base cc-pVDZ.

**Mots clés :** Hydroxyquinoléine, semi-conducteur organique, structure électronique, propriétés optoélectroniques, polarisation, wB97XD.

---

## ABSTRACT

---

In this work, we present a theoretical and numerical study of the electronic structure, linear and non-linear optical, optoelectronic and thermochemical properties of compounds Bis(8-Hydroxyquinoline) zinc-Znq<sub>2</sub> (C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Zn) and bis (8-Hydroxyquinoline) copper (II)-Cuq<sub>2</sub> (C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cu) using ab initio methods and density functional theory methods (DFT) implemented in the code Gaussian 09.

Our calculations were performed using the functional B3LYP and WB97XD and the bases 6-311G (d) and cc-pVDZ. After optimization of our molecules, it appears that DFT/B3LYP produces good stability. From an electronic point of view, the energy gap values obtained with the DFT/B3LYP methods show that all our molecules are good organic semiconductors. The study of optoelectronic quantities show that the C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cu molecule has the highest electric field; moreover, whatever the functional used, the polarization (P) and the displacement vector (D) are very large in the 6-311G(d) base, unlike the C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Zn molecule. The electrical susceptibility ( $\chi$ ), the dielectric coefficient ( $\epsilon_r$ ) and the refractive index (n) of the C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cu molecule have meanwhile, maximum values using the DFT/wB97XD in the cc-pVDZ base.

Keywords: Hydroxyinoline, organic semiconductor, electronic structure, optoelectronic properties, polarization, wB97XD.

---

## INTRODUCTION GENERALE

---

Le développement des nouvelles technologies n'a jamais été aussi lumineux qu'au XXI<sup>e</sup> siècle. Au cours des dernières années, les nanostructures de matériaux organiques et complexes ont suscité beaucoup d'enthousiasme en raison des interactions intermoléculaires non covalentes telles que la liaison hydrogène, la force de Van der Waal et l'empilement, qui leur ont permis d'être largement utilisées pour des produits bon marché et novateurs, nano dispositifs optoélectroniques [1, 2, 3, 4, 5]. Un grand nombre de chercheurs s'intéressent aux complexes métalliques qui représentent des candidats prometteurs pour l'optique non linéaire (NLO) [6]. Ce type de composés a attiré énormément d'attention en raison de leurs applications dans différents domaines, tels que la médecine [7], diodes électroluminescentes organiques (OLED) [8, 9], photovoltaïque [10], et la photonique et l'optoélectronique [11, 12].

Tang a signalé pour la première fois les diodes électroluminescentes organiques à basse tension efficaces à base de tris(8-hydroxyquinoléine) aluminium en 1987 [13], dès lors, la 8-hydroxyquinoléine et ses dérivés complexes métalliques sont intensivement étudiés, en raison de leurs excellentes propriétés électroniques et optiques [14, 15, 16]. Parmi eux, nous avons la bis(8-hydroxyquinoléine) zinc ( $ZnQ_2$ ) et bis(8-hydroxyquinoléine) cuivre ( $CuQ_2$ ). Ces types de composés combinent les avantages des matériaux organiques et inorganiques, tels qu'une facilité de fabrication, une flexibilité architecturale, et une haute résistance à la lumière laser. C'est ainsi que plusieurs autres chercheurs se sont penchés sur l'étude de ces complexes.

Nous nous sommes intéressés ici pour mener à bien notre travail sur les propriétés suivantes à savoir :

- Propriétés électroniques,
- Propriétés optiques (linéaires et non linéaires),
- Propriétés optoélectroniques
- Propriétés thermochimiques

Pour y parvenir, nous allons tout premièrement modéliser les structures des molécules à l'aide du logiciel de visualisation GaussView 5.0, ensuite les différents calculs vont être effectués en utilisant le code de simulation numérique Gaussian 09W ; les calculs seront effectués en utilisant la méthode de Hartree Fock (HF), et les méthodes DFT (B3LYP et WB97XD) en utilisant les bases 6311G(d) et cc-pVDZ, enfin, les résultats obtenus seront discutés.

Notre travail est divisé en trois chapitres :

- Le chapitre 1 qui est basé sur les travaux antérieurs menés sur nos molécules
- Dans le deuxième chapitre, nous présenterons le matériel et les méthodes utilisées à savoir les méthodes ab-initio, et les méthodes DFT (Théorie de la Fonctionnelle de Densité). Par la suite nous parlerons du matériel utilisé qui est le logiciel de calcul en chimie quantique appelé Gaussian 09.
- Le dernier chapitre portera essentiellement sur l'interprétation des résultats obtenus par simulations avec les méthodes Ab-initio (HF) et la DFT (B3LYP et WB97XD).

Nous terminerons cette étude par une conclusion générale et ainsi, nous présenterons les différentes perspectives.

---

# CHAPITRE 1 : REVUE DE LITTERATURE

---

## Introduction

Les complexes organométalliques sont des composants qui combinent les avantages des matériaux organiques et inorganiques ; ils peuvent possiblement remplacer leurs homologues inorganiques conventionnels car, ils ont une facilité de fabrication, une flexibilité architecturale, et une haute résistance à la lumière laser [17, 18, 19]. En dehors de la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ , ces composés diffèrent des SCO par : un transfert de charge intramoléculaire (ICT), du ligand au métal (LMCT), du métal au ligand (MLCT) et des transitions d-d [20]. Ils ont presque les mêmes avantages que les SCO (sont largement utilisés dans les diodes électroluminescentes organiques (OLED), transistors organiques à effet de champ (OFET) et les cellules photovoltaïques (OPV), en médecine), à la seule différence que, le métal présent dans ces composants augmente leurs capacités de conduction.

Dans cette partie, nous présenterons les différentes molécules (fabrication, structure électronique...), ensuite nous présenterons quelques utilisations de ces molécules.

## I.1. Semi-conducteurs organiques

### I.1.1. Bref résumé

Un semi-conducteur organique (SCO) est un composé organique, sous forme cristal ou polymère, qui montre des propriétés analogues aux semi-conducteurs inorganique. Par organique, on entend que les composés sont à bases de carbone.

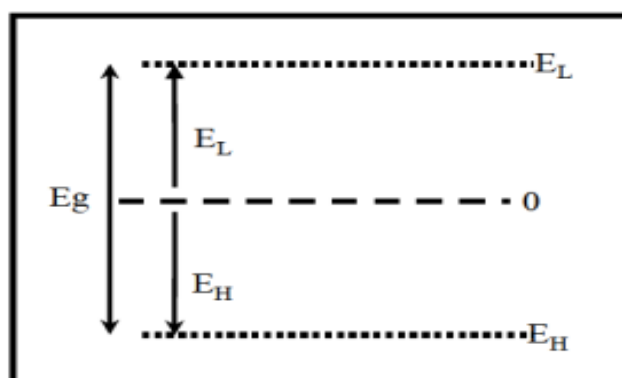
Les atomes de carbone d'un SCO sont hybridés dans la configuration  $sp^2$  ; Les liaisons  $\sigma$ , formées par le chevauchement des orbitales  $sp^2$  de deux atomes de carbone adjacents composent le squelette de la molécule. D'autre part, les liaisons  $\pi$  résultent du chevauchement des orbitales  $p_z$  de deux atomes de carbone adjacents et sont plus faibles que les liaisons  $\sigma$ .

La conductivité ici est assure par les porteurs de charges, dont on connait bien deux sortes : les électrons (électrons  $\pi^*$ ) et les trous (électrons  $\pi$ ). Cependant, dans les SCO contenant des liens conjugués  $\pi$ , les électrons peuvent circuler librement dans les recouvrements des nuages d'électrons  $\pi$ , ce qui permet ici la conduction d'électricité.

Une analogie est faite avec les semi-conducteurs inorganiques :

- La bande de valence qui correspond à l'énergie HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) ;  $E_{HOMO}$ . Elle correspond à l'orbitale anti-liante
- La bande de conduction qui correspond à l'énergie LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) ;  $E_{LUMO}$ . Elle correspond à l'orbitale liante
- La bande interdite (bande gap) qui correspond à l'énergie GAP ; c'est l'écart entre ces deux niveaux d'énergie.  $E_{GAP}$

L'écart énergétique d'un SCO est très important (de l'ordre de 2-3eV) entre les énergies de deux orbitales moléculaires, l'Orbitale Moléculaire Occupée la plus élevée (HOMO) et l'Orbitale Moléculaire Inoccupée la plus basse (LUMO) [21].



*Fig1.1 : Schéma simple de bandes électroniques dans un semi-conducteur organique [22].*

Ils peuvent être dopés c'est-à-dire en introduisant les électrons en excès (dopage N), ou des trous (dopage P). La technique recommandée est d'exposer le film à une vapeur d'un oxydant ou d'un réducteur, qui aura comme effet d'arracher ou d'ajouter des électrons au film. On peut aussi les dopés avec des métaux pour augmenter leurs conductivités.

### **I.1.2. Composés organométalliques**

Ce sont les composés chimiques qui comporte au moins une liaison entre un atome de carbone et un métal (y compris les métaux de transitions). Ils sont aussi considérés comme les SCO organiques dopés.

L'atome de carbone lié au métal appartient plus souvent à un groupe hydrocarbure, groupement éthyle, propyle et butyle.

Les composés organométalliques sont souvent plus toxiques que leur métal pur ; c'est pour cette raison que, de nombreux composés ont été utilisés (et d'autre le sont encore) comme : biocides, pesticides, etc.

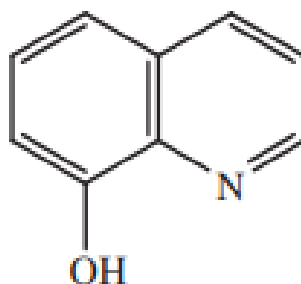
D'autres usages ont été trouvés pour ces composés à savoir :

- Comme additif d'essence. Exemple, nous avons le tétraéthyle de plomb qui est encore utilisés de nos jours par beaucoup de pays, mais est interdit aux USA et en Europe.
- Dans le domaine de l'optique non-linéaire ; ils sont utilisés comme catalyseur.
- En médecine, ces composés sont utilisés comme médicament...

## I.2. Composés organométalliques issus de l'hydroxyquinoléine : cas du Bis (8-hydroxyquinoléine) zinc-ZnQ<sub>2</sub> et du Bis (8-hydroxyquinoléine) cuivre(II)-CuQ<sub>2</sub>

### I.2.1. Généralité sur l'hydroxyquinoléine

Le 8-hydroxyquinoléine est un composé organique dérivant de la quinoléine, ayant pour formule brute C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NO, se présentant sous forme solide à cristaux incolore.



*Fig1.2 : Structure de la 8-hydroxyquinoléine*

En 1987, Tang a signalé pour la première fois les diodes électroluminescentes organiques à basse tension efficaces à base de tris(8-hydroxyquinoléine) aluminium [23] ; c'est depuis ce temps que la ,8-hydroxyquinoléine et ses dérivés complexes métalliques sont intensivement été étudiés en raison de leurs excellentes propriétés électroniques et optiques [24, 25, 26]

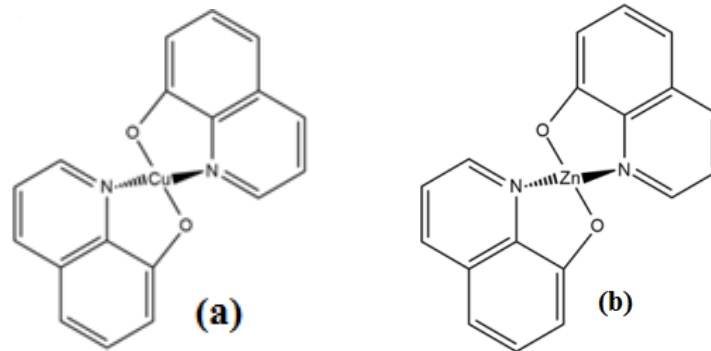
Sa réaction avec le zinc et le cuivre, conduit respectivement au Bis (8-hydroxyquinoléine) zinc (ZnQ<sub>2</sub>) et au Bis (8-hydroxyquinoléine) cuivre(II) (CuQ<sub>2</sub>) qui sont des complexes organométalliques étudiés dans notre travail.

### I.2.2. Généralités et Structures chimiques des molécules

Le Bis (8-hydroxyquinoléine) cuivre(II) (CuQ<sub>2</sub>) et Le Bis (8-hydroxyquinoléine) Zinc (ZnQ<sub>2</sub>), sont des composés chimiques de formule brutes respectives C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cu et C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Zn. Ces composés organométalliques (COM) sont constitués de quatre noyaux benzéniques fusionnés linéairement deux à deux (ligands 8-hydroxyquinoléine), et séparés

respectivement de façon symétrique symétriquement par un atome de cuivre (pour le CuQ<sub>2</sub>) et du zinc (ZnQ<sub>2</sub>) situé au centre des deux ligands.

- Le Cuq<sub>2</sub> a une structure monoclinique de paramètres de maille :  $a=10.90$ ,  $b=8.61$ ,  $c= 18.16 \text{ \AA}$  ;  $\beta= 102.0^\circ$ ,  $\alpha=\gamma=90^\circ$  ; son groupe d'espace est P2<sub>1</sub>/c [27].



**Fig1.3** : structures chimiques des molécules : (a) 8-Hydroxyquinoléine cuivre (II), (b) 8-Hydroxyquinoléine Zinc [28]

### I.2.3. Matériels et méthodes

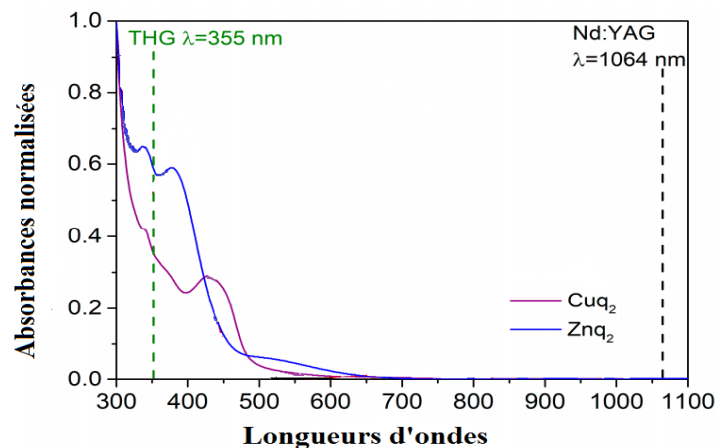
#### a. Préparation de films minces

Le Znq<sub>2</sub> et le Cuq<sub>2</sub> ont été obtenus commercialement auprès de Sigma Aldrich Chemical Company (99% pour le ZnQ<sub>2</sub>, 98% for CuQ<sub>2</sub>, St. Louis, MO, USA) [28]. Ils ont été fabriqués par la technique de dépôt physique en phase vapeur (PVD) en utilisant This Film Deposition System (le système de dépôt de couches minces) —NANO 36™ (Kurt J. Lesker Company, Jefferson Hills, PA, USA) dans une chambre à vide sous une pression de  $2 \times 10^{-6}$ . Ils ont été évaporés de la cellule d'effusion en céramique avec le matériau source et déposés avec succès sur des substrats de verre BK7 maintenus à température ambiante pendant le processus de dépôt. Le paramètre de formation des couches minces le plus important était la vitesse de dépôt, qui a une valeur de  $0.1 \text{ \AA/s}$ . La puissance nécessaire pour atteindre le taux souhaité d'évaporation du matériau source dépend des propriétés du matériau source : la masse moléculaire, la densité et la température de la sublimation. Pour fixer  $0.1 \text{ \AA/s}$  les puissances initiales étaient respectivement, 280 W pour le (ZnQ<sub>2</sub>) et 220 W pour le (CuQ<sub>2</sub>). La vitesse de dépôt et l'épaisseur du film final étaient contrôlées par le contrôleur piézoélectrique [28].

#### b. Spectres d'absorptions UV-Vis

Le spectrophotomètre Lambda 950 UV/Vis/NIR (Perkin Elmer, Waltham, MA, USA) a été utilisé pour mesurer, à température ambiante les spectres d'absorption du ZnQ<sub>2</sub>, CuQ<sub>2</sub> [28]. Il est sorti de la, d'après la figure 1.4, ces deux composées dévoilent une absorption dans la

gamme de la lumière bleue, avec des maxima positionnés à  $\lambda_{\max}=380$  nm pour le  $\text{ZnQ}_2$ , et  $\lambda_{\max}=428$  nm pour  $\text{CuQ}_2$ . Ces bandes pourraient être octroyées à la combinaison d'intra-ligand, la transition ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) et le transfert de charge du ligand au métal (TCLM). Une importante observation de cette mesure est le fait qu'aucun des composés n'absorbe des longueurs d'ondes de 1064 nm, ce qui a été utilisé pour étudier les troisièmes propriétés optiques non linéaires (réponse THG). D'après ces résultats, l'utilisation du modèle comparatif de Kuboder-Kobayashi est justifiée pour le calcul de la susceptibilité non linéaire de troisième ordre, en raison de la forte absorption de la longueur d'onde de troisième harmonique générée (355 nm) [28].

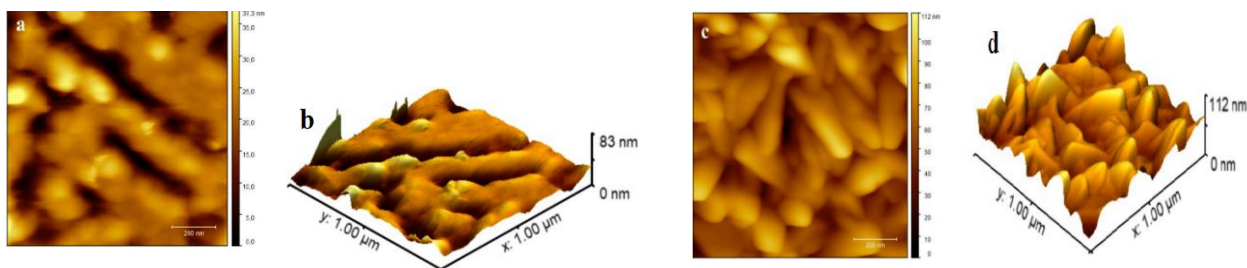


*Fig1.4 Spectres d'absorption UV-Vis des molécules étudiées ( $\text{ZnQ}_2$ ,  $\text{CuQ}_2$ ) [28]*

### c. Microscopie à force atomique (AFM)

Les images AFM ont été obtenues en utilisant un microscope à force atomique Agilent 5500 équipé d'un cantilever MSNL-D Bruker ; Les mesures ont été exécutées dans une chambre isolée insonorisée et antivibratoire à une température égale à 16°C [28]. Les images 2D et 3D des complexes ont été obtenues à l'aide du logiciel Gwyddion. La structure des films contenait des collines clairement visibles de nano cristallites et des vallées entre eux [28].

Ces images ont étalé que les différents dérivés de la 8-hydroxyquinoléine forment différents films minces nanocristallins malgré le fait que le processus de dépôt a été effectué sous des conditions identiques (conditions de vide et taux de dépôt) [28]. Cependant, le remplacement de l'atome de métal dans la molécule  $\text{MQ}_2$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cu}$ ) modifie à peine la structure des films. [12]



**Fig1.5 :** Topographie Images de microscopie à force atomique (AFM) de films minces de complexes organométalliques étudiés :  $ZnQ_2$  (a) 2D et (b) 3D,  $CuQ_2$  (c) 2D et (d) 3D [28]

#### d. Structures électroniques des molécules

Les géométries des molécules ont été optimisées en phase gazeuse, en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnelle hybride B3LYP, dans la base 6-31G(d) implémenté dans le logiciel GAUSSIAN09.

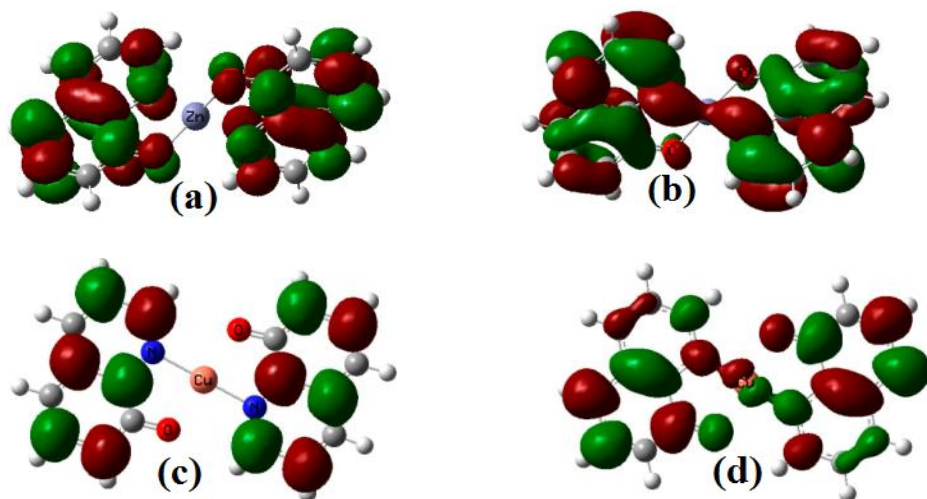


**Fig1.6** Structures optimisées des molécules étudiées : (a)  $Znq_2$ , (b)  $Cuq_2$  [28]

Les énergies GAP ont aussi été calculées, et vaut 3.36eV pour le  $ZnQ_2$ , et 2.97eV pour les  $CuQ_2$  [28]. Nous constatons que l'écart HOMO-LUMO (GAP) du  $ZnQ_2$  est plus élevé que celui du  $CuQ_2$  ; cela suggère que le  $ZnQ_2$  est moins réactif que le  $CuQ_2$ , car plus le gap est petit, plus le transfert des charges au sein des particules augmente [28]. Les gaps inférieurs préviennent habituellement de meilleures propriétés non linéaires qui sont également visibles dans ces complexes [28].

Les orbitales moléculaires homo et Lumo ont été visualisées, et nous montre la population d'électrons sur leurs orbitales. On constate que le HOMO est localisé sur les deux ligands nitrophénylquinoxaline, alors que le LUMO est localisé aussi bien sur les deux ligands mais aussi sur les atomes de zinc et de cuivre. Cette délocalisation des électrons peut être attribuée à la forte nature électroattractrice de ce groupe et est définie comme un transfert de charge ligand-métal (TCLM) conduisant à une stabilité élevée du complexe [28]. La figure suivante nous montre les orbitales moléculaires frontières ; à gauche nous avons les orbitales moléculaires qui sont occupées dans l'état fondamental, avec l'orbitale la plus basse énergie au sommet (HOMO), à droite nous avons des orbitales moléculaires virtuelles qui peuvent être

occupées dans des états excités (LUMO). Les zones rouges représentent les zones où la fonction d'onde orbitale est positive (fortes densités) alors que dans les zones vertes elle est négative (faibles densités) [28].



*Fig1.7* courbes 3D des orbitales moléculaires frontières : (a) HOMO  $ZnQ_2$ , (b) LUMO  $ZnQ_2$ , (c) HOMO  $CuQ_2$  et (d) LUMO  $CuQ_2$  [28].

### I.3. Molécules $ZnQ_2$ et $CuQ_2$ utilisées comme nano-ruban

#### I.3.1. $ZnQ_2$ utilisés comme nano-ruban

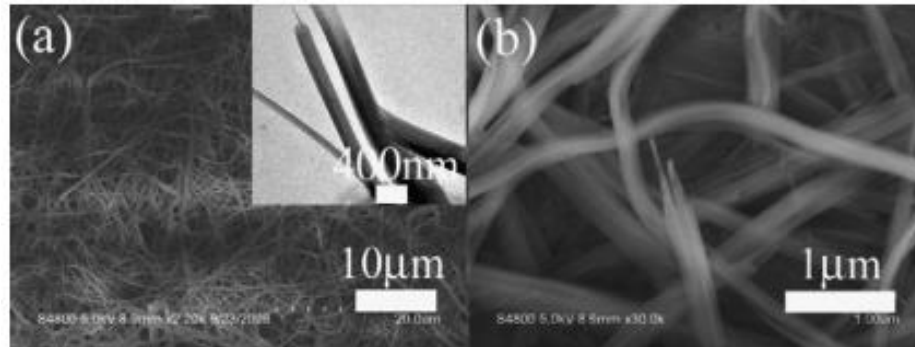
##### a. Préparation de $ZnQ_2$ nano-ruban

Dans un système typique, 0,5 mmol de  $ZnCl_2$  et 1 mmol de 8-hydroxyquinoléine sont dissous dans 40 ml de méthanol sous agitation, et transféré dans un autoclave revêtu de téflon d'une capacité de 60 ml et chauffé à  $150^\circ C$  et pendant 8h et refroidi à température ambiante. Ultérieurement, de l'eau ultra pure a été ajoutée goutte à goutte dans la solution résultante sous agitation violente. La suspension résultante a été séparée par centrifugation, lavée à l'eau ultra pure plusieurs fois, puis séchée sous vide à  $60^\circ C$  pendant 12h. Tous les réagents chimiques utilisés étaient de qualité analytique et sans autre purification [29].

##### b. Analyses SEM, et diffraction par rayon X

La morphologie et la taille des produits ont été étudiées en utilisant un microscope électronique à balayage (MEB) Hitachi S-4800, un microscope électronique à transmission (MET) JEOL-2010 [15]. Plusieurs séries d'expériences ont été faites pour connaître les facteurs qui affectent la morphologie de  $ZnQ_2$ ; ces différentes morphologies dépendent fortement du temps de réaction et de la température de chauffage. [29]

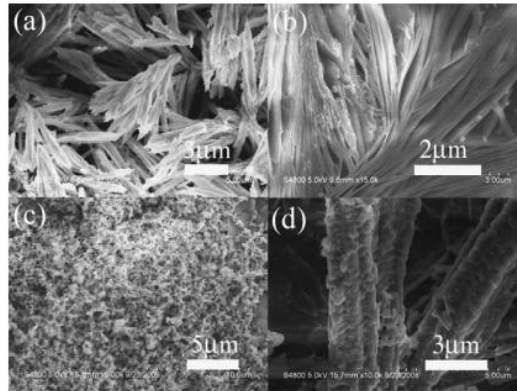
L'image MEB montrée dans la figure **1.8(b)** révèle que les produits synthétisés ont une morphologie de type ruban avec une largeur moyenne de 150 nm et une épaisseur de 50 nm. L'image MET correspondante certifie également que les produits ont une morphologie en forme de ruban comme l'encart de la figure **1.8(a)**. [29]



**Fig1.8** Images MEB de  $ZnQ_2$  avec une morphologie en forme de ruban : (a) à faible grossissement et (b) à fort grossissement, et l'encart est l'image MET correspondante [29]

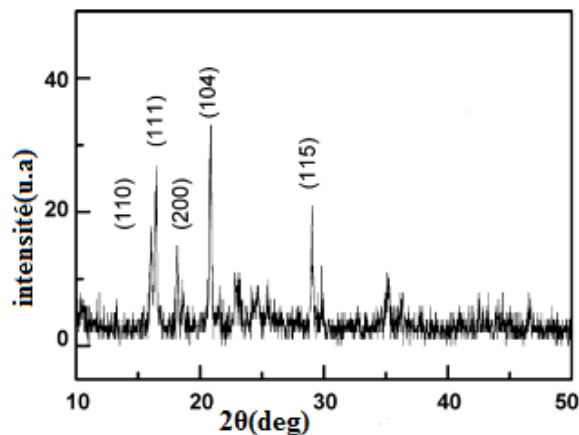
L'image MEB obtenue après 2h de temps a montrée des structures en forme d'aiguille avec un diamètre moyen et une longueur de 300 nm et 5 µm (Fig1.9 (a)). Après 6h de temps, les aiguilles deviennent plus longues le long de leur axe longitudinal (Fig1.9 (b)). Ensuite, le produit évolue en nano rubans purs avec des diamètres uniformes et une longueur allant jusqu'à des centaines de micromètres. La température de chauffage de la réaction jouant un rôle important dans le contrôle de la morphologie du  $Znq_2$  nano rubans, lorsqu'elle est à 120°C, avec les autres conditions de réaction inchangées, exclusivement certaines structures semblables à des particules sont obtenues comme indiqué dans (Fig1.9 (c)) ; lorsqu'elle est à 180°C, la morphologie des produits finals était en forme de tige (Fig1.9 (d)), et un nano ruban a pu être observé [29].

On obtient donc après une série d'expériences, les conditions optimales pour synthétiser le  $Znq_2$  de haute qualité (les nano rubans) sont à 150°C pendant 8h [29].



**Fig1.9 :** Images MEB du processus de préparation du  $ZnQ_2$  lorsque le temps de la réaction est : (a)  $t=2h$  et (b)  $t=6h$  ; et lorsque la température est : (c)  $T=12^\circ C$  et (d)  $T=180^\circ C$  [29]

L'analyse par RX du produit préparé est donnée par la figure 1.10. Il révèle que, les produits préparés sont bien les  $ZnQ_2$  car, les pics de diffraction peuvent être indexés comme étant du zinc bis(8-hydroxyquinoléine) (carte JCPDS n° 48-2116) [30]. Le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre (XRD) a été enregistré sur un diffractomètre à rayons X Shimadzu XRD-6000 équipé d'un rayonnement  $Cu K\alpha$  ( $\lambda=0,15406$  nm); un taux de balayage de  $0,05^\circ s^{-1}$  a été appliqué pour enregistrer le motif dans la plage 2 de 5 à  $50^\circ$  [30].

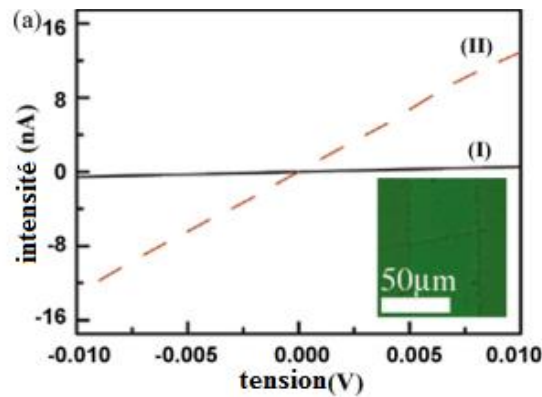


**Fig1.10 :** Spectres de diffraction des rayons X du  $ZnQ_2$

### c. Photoluminescence du $ZnQ_2$

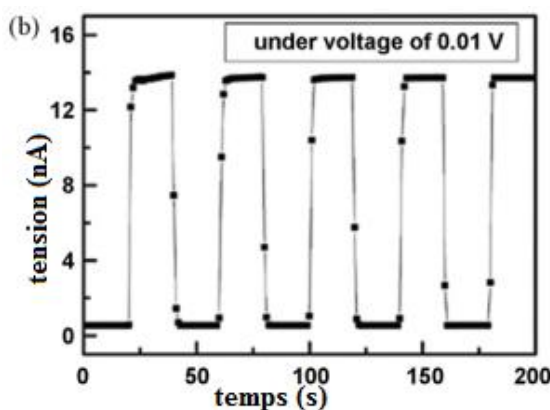
Les figures ci-dessous nous montre la photoréponse du  $ZnQ_2$  sous éclairage et obscurité. La figure 1.11a est la courbe tension- intensité, mesurée dans l'obscurité (courbe I), et sous éclairage (courbe II) en utilisant une lampe à incandescence (avec une densité de puissance de  $2,5mW/cm^2$ ) [30]. On observe un bon comportement linéaire, qui prouve une bonne résistance ohmique entre le  $ZnQ_2$  nano rubans et électrodes Au. L'intensité des nano rubans augmente brusquement sous illumination avec une lampe à incandescence ; l'énergie de la lumière excite

les électrons dans le semi-conducteur ZnQ<sub>2</sub> de la bande de valence à la bande de conduction, augmentant la concentration et la création directe de paires électron-trou et ainsi l'amélioration du courant des nano rubans [30].



**Fig1.11a :** courbes d'une fibre de ZnQ<sub>2</sub> nano rubans mesurés dans l'obscurité (courbe I) et sous éclairage à l'aide d'une lampe à incandescence (12V, 10W) (courbe II), et l'image d'un paquet de ZnQ<sub>2</sub> nano rubans entre deux électrodes Au d'un microscope optique (en médaillon).

La figure 1.11b est la courbe temps-intensité mesurée sous éclairage, elle présente la photoréponse réversible du ZnQ<sub>2</sub> lors de l'allumage/extinction de la lumière. On applique une tension 0.01 V aux électrodes, et on enregistre le courant lorsque la lumière était alternativement allumée et éteinte pendant un intervalle de temps de 20 s. Le courant à travers le ZnQ<sub>2</sub> augmente (allumé) ou diminue (éteint) rapidement selon l'éclairage allumé/éteint. On observe donc que le courant de ZnQ<sub>2</sub> nano rubans sous éclairage est largement augmenté d'environ 24 fois par rapport au courant dans l'obscurité, ce qui montre une haute sensibilité du ZnQ<sub>2</sub> nano-ruban [30].



**Fig1.11.b :** caractéristiques de photoréponse du dispositif pendant l'allumage/l'extinction de la lumière

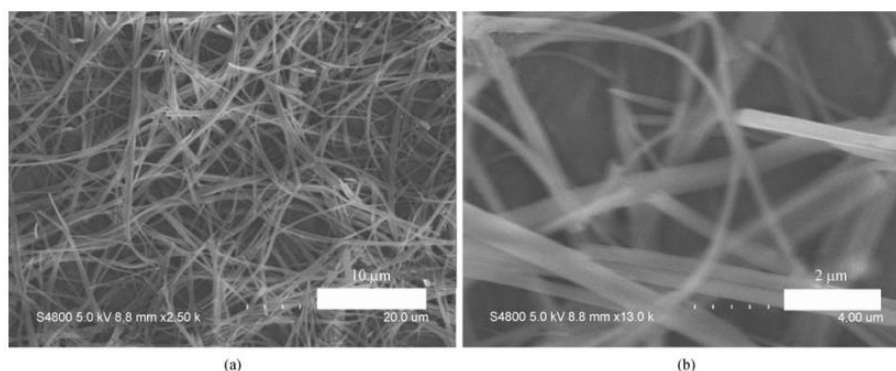
### I.3.2. CuQ<sub>2</sub> utilisés comme nano-ruban

#### a. Préparation de CuQ<sub>2</sub> nano-ruban

Les réagents chimiques utilisés étant de qualité analytique et sans autre purification, une synthèse de CuCl<sub>2</sub> (de 0,5 mmol) et de 8hydroxyquinoléine (1mmol) ont été dissous dans 40 ml de méthanol sous agitation puis, transféré dans un autoclave de téflon d'une capacité de 60 mL chauffé à 140°C pendant 10 h et refroidi à température ambiante. Après, de l'eau ultra pure a été ajoutée goutte à goutte à la solution résultante sous agitation violente. La suspension résultante a été séparée par centrifugation, lavée avec de l'eau ultra pure plusieurs fois, puis séchée sous vide à 60°C pendant 12 h [31].

#### b. Analyses SEM, et diffraction par rayon X

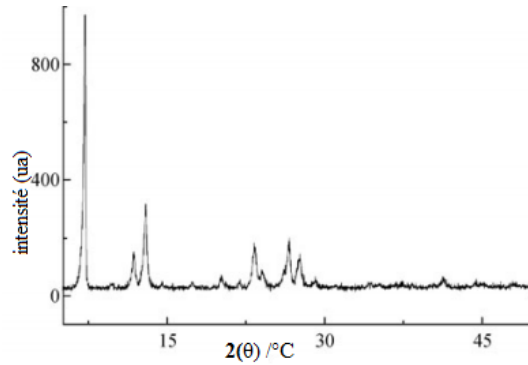
On a obtenu la morphologie et la taille des produits en utilisant un microscope électronique à balayage (MEB) Hitachi S-4800 [31]. L'image SEM obtenu dans la figure1.12(a) révèle la morphologie de type ruban ayant des longueurs allant jusqu'à des dizaines de micromètres du produit préparé. La figure1.12(b) quant à elle présente les rubans de largeurs moyennes 400nm et d'épaisseurs 70nm [31].



**Fig1.12** Images SEM des produits **a)** à faible grossissement **b)** à fort grossissement [31]

L'analyse par RX du produit préparé est donnée par la figure1.13. Il révèle que les produits préparés sont bien les CuQ<sub>2</sub> car, les pics de diffraction peuvent être indexés comme étant du cuivre bis(8-hydroxyquinoléine). Le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre (XRD) a été enregistré sur un diffractomètre à rayons X **Shimadzu XRD-6000** équipé d'un rayonnement Cu K $\alpha$  de radiation ( $\lambda=0,15406\text{nm}$ ); un taux de balayage de  $0,05^\circ \text{s}^{-1}$  a été appliqué pour enregistrer le motif dans la plage 2 de 5 à  $50^\circ$  [31].

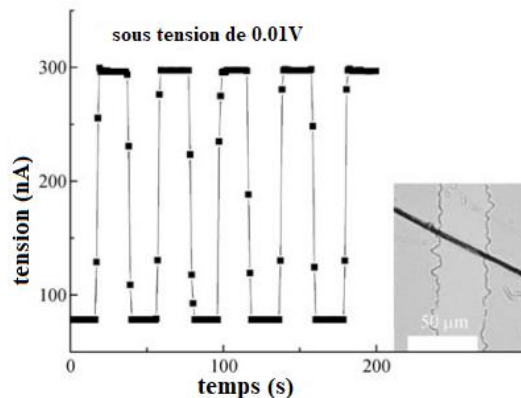
La figure suivante nous montre le modèle XRD du CuQ<sub>2</sub> nano-ruban préparé. On observe des pics forts pour des angles de :  $2\theta= 8,18^\circ, 16,44^\circ, 24,78^\circ, 33,22^\circ$  et  $41,90^\circ$  [31].



**Fig1.13** Spectres de diffraction des rayons X du CuQ<sub>2</sub> [31]

**c. Photoluminescence du CuQ<sub>2</sub>**

Pour mesurer la conductivité des produits, du verre recouvert d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) avec une distance des électrodes de 25 μm a été utilisé comme substrat. Un paquet de CuQ<sub>2</sub> nano rubans ont été répandus et pontés sur l'électrode avec une longueur effective d'environ 35 μm, comme indiqué dans l'encart de la Fig1.14. Pour accroître l'injection du dispositif, des électrodes à intervalle d'or ont été fabriquées sur le substrat par évaporation thermique avec un fil d'au de la taille d'un micromètre comme masque ; avec un léger mouvement du masque au fil d'au, des électrodes de gap Au-Au ont été déposées [32]. Ensuite, la conductivité a été mesurée dans une boîte noire ou sous éclairage avec une lampe à incandescence (12 V, 10W) afin de diminuer l'effet thermique, la puissance de la lampe à incandescence n'était que de 10 W et la distance de l'appareil à la source lumineuse était de 10 cm [31].



**Fig1.14** Caractéristiques de photoréponse d'un lot de produits lors de l'allumage/extinction de la lumière et image d'un lot de produits entre deux électrodes Au à partir d'un microscope optique [31].

La figure1.14 montre la caractéristique de photoréponse de CuQ<sub>2</sub> avec lumière allumée/éteinte. Une tension de 0,01 V a été appliquée aux deux électrodes et le courant

enregistré pendant la lumière était alternativement allumé et éteint à des intervalles de 20 s. On constate clairement que la conductivité du CuQ<sub>2</sub> nano rubans augmente ou diminue rapidement avec l'éclairage allumé/éteint, ce qui montre que les produits ont une excellente photoréponse. Sous éclairage, l'énergie de la lumière excite les électrons dans le semi-conducteur CuQ<sub>2</sub> sautant de la bande de valence dans la bande de conduction, laissant des trous dans la bande de valence et augmenter la concentration de porteurs de charge via la création directe de paires électron-trou, et ainsi améliorer le courant des nano rubans [33]. Le photocourant d'un faisceau de CuQ<sub>2</sub> a présenté une réponse de photocommutation unique, rapide et réversible.

## **I.4. Molécules de ZnQ<sub>2</sub> hybrides**

### **I.4.1. Matériaux**

Deux types de smectites, la montmorillonite de sodium (l'argile de référence échantillon de la Clay Science Society of Japon, JCSS-3101, Kunipia F [34], obtenu de la mine Tsukinuno, Japon) et de la saponite de sodium (l'échantillon d'argile de référence de la Clay Science Society of Japon, JCSS-3501, Sumecton SA, synthétisé hydrothermalement par Kunimine Industries Co., Japon) ont été utilisés comme matériaux hôtes. Les capacités d'échange cationique (CEC) des minéraux argileux étaient de 1,19 et 0,70 meq/g pour la montmorillonite et la saponite synthétique. Du chlorure de zinc(II) (ZnCl<sub>2</sub>) a été acheté par Carlo Erba Reagenti SpA. La 8-hydroxyquinoléine (C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NO) et le bromure de cetyltriméthylammonium (CTA) (C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>NBr, CTAB) ont été fournis de Junsei Chemical Co., Ltd, et Sigma-Aldrich Co., Ltd., respectivement. Tous les produits chimiques sont de qualités réactives et ont été utilisés sans autre purification [34].

### **I.4.2. Synthèse**

Les hybrides ont été obtenus par deux procédés différents.

#### **a. Adsorption du complexe ZnQ<sub>2</sub> revêtu de CTA dans les smectites**

Le complexe ZnQ<sub>2</sub> revêtu de CTA a été préparé en mélangeant rigoureusement une solution aqueuse de chlorure de zinc(II) et de CTAB avec une solution d'acétone de 8-hydroxyquinoléine et de CTAB à température ambiante pendant 24 h. Le total le rapport molaire de Zn(II):8-hydroxyquinoléine: CTA dans le mélange était de 1:2:2. Après la réaction, le mélange est versé dans une suspension aqueuse de smectite (une montmorillonite naturelle ou une saponite synthétique, 0,1000 g) et agité en continu à température ambiante pendant 24h. Le rapport molaire des cations Zn(II) et CTA était égal à la CEC de chaque smectite [34].

Les précipités ont été séparés par centrifugation et lavés avec de l'eau désionisée à

plusieurs reprises. Les solides résultants ont ensuite été lavés par une solution d'éthanol: acétone (2:1 v/v) pendant 15 min, centrifugés et séché à 60 °C pendant 1 jour. Les produits ont été nommés ZnQ<sub>2</sub>CTA@smectites (ZnQ<sub>2</sub>CTA@montmorillonite et ZnQ<sub>2</sub>CTA@saponite) [34].

#### **b. Préparation du complexe Znq<sub>2</sub> dans les CTA-smectites**

Les smectites échangées par CTA ont été synthétisées par un ion conventionnel réaction d'échange comme suit : Na-smectite (0,1000 g) (une montmorillonite naturelle ou une saponite synthétique) a été dispersée dans une solution aqueuse solution de CTAB et agitée à 70 °C pendant 24 h, puis par la suite mélangé avec une solution acétonique de 8-hydroxyquinoléine ainsi qu'une solution aqueuse de chlorure de zinc(II) à température ambiante pendant 24 h.

Le rapport molaire de Zn(II):8-hydroxyquinoléine: CTA était de 1:2:2 et que du cation CTA était juste égal à la CEC des smectites. Après la réaction, les solides résultants ont été recueillis par centrifugation, ainsi que lavé avec de l'eau déminéralisée pour se débarrasser des ions chlorure et bromure puis suivie d'une solution d'éthanol: acétone (2:1 v/v). Pour terminer, ZnQ<sub>2</sub>@CTA-smectites ont été obtenues [34].

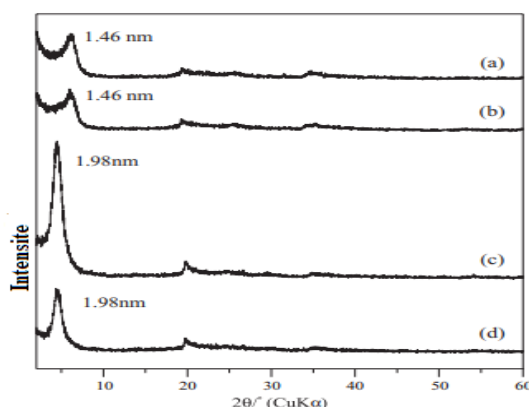
#### **I.4.3. Résultats**

Après la réaction entre le complexe Znq<sub>2</sub> revêtu de CTA (abrégé en Znq<sub>2</sub>CTA) et des smectites (une montmorillonite naturelle et une saponite synthétique), les couleurs des smectites ont été modifiées, ainsi que l'espacement basal des produits ont été observés à 1,98 nm pour Znq<sub>2</sub>CTA montmorillonite (orange foncé ; Fig. 1d et 2d) et Znq<sub>2</sub> CTA-montmorillonite (orange ; Fig. 1c et 2c) et à 1,46 nm pour Znq<sub>2</sub>CTA saponite (jaune-orange ; Fig. 1b et 2b) et Znq<sub>2</sub> CTA-saponite (jaune-vert ; Fig. 1a et 2a). Aucune réflexion due à 8-hydroxyquinoléine et le CTAB, ainsi que le complexe Znq<sub>2</sub> ont été observés dans Modèles XRD des produits (Fig. 2), impliquant que le complexe Znq<sub>2</sub> s'est formé dans les espaces intercalaires et/ou une autre possibilité est tout simplement très faible quantité du complexe qui n'ont pas pu être détectées par la technique XRD de poudre contenue sur la surface externe des smectites. Les hybrides préparés par différentes méthodes ont montré les mêmes valeurs d'espacement basal (1,98 nm pour les systèmes de montmorillonite et 1,46 nm pour systèmes de saponite), indiquant que le changement dans la préparation les processus peuvent ne pas affecter l'arrangement du cation CTA, ainsi que nanostructure et/ou tassement du complexe dans l'espace intercalaire. La hauteur de la galerie des hybrides actuels était supérieure à celle rapportée pour les produits préparés par des réactions solide-solide (Khaorapapong et Ogawa, 2008, 2011 [35]), suggérant l'intercalation de cations CTA. Le cation CTA peut adapter la structure moléculaire et/ou le garnissage du complexe Znq<sub>2</sub> intercalé. Cependant, les reflets

001 des hybrides préparés en montmorillonite (1,98 nm) étaient plus grands que ceux des systèmes de saponite (1,46 nm) en raison de la différence de CEC qui a affecté l'arrangement de cations CTA. Il est bien connu que les cations CTA forment des pseudo-couches trimoléculaires dans l'espace intercalaire de la montmorillonite, tandis que l'arrangement latéral-monocouche dans la saponite, respectivement (Lagaly et al., 2006 ; van Olphen, 1977) [36, 37]). Les couleurs distinctives des hybrides (Fig.I.15) ont également soutenu la différence dans la structure moléculaire du ZnQ<sub>2</sub> complexe formé dans les espaces intercalaires.



**Fig1.15** Couleurs de : (a) Znq<sub>2</sub>@CTA-saponite, (b) Znq<sub>2</sub>CTA@saponite, (c) Znq<sub>2</sub>@CTA-montmorillonite et (d) Znq<sub>2</sub>CTA@montmorillonite



**Fig1.16** Modèles XRD d Spectres de diffraction des rayons X de (a) ZnQ<sub>2</sub>@CTA-saponite, (b) ZnQ<sub>2</sub>CTA@saponite, (c) ZnQ<sub>2</sub>@CTA-montmorillonite et (d) Znq<sub>2</sub>CTA@montmorillonite

## CONCLUSION

Au terme de ce chapitre, il était question pour nous de parler de manière générale semi-conducteurs organiques et des complexes organométalliques. Par la suite, nous avons parlé des molécules MQ<sub>2</sub>(M=Zn, Cu) en particulier. Nous avons pour cela parlé des composés organométalliques issus de l'hydroxyquinoline leurs utilisations en tant que nano-ruban, pour finir nous avons parlé des molécules hybrides issues du ZnQ<sub>2</sub>. Au regard de ce que nous venons de faire, on peut se demander quelles méthodes pouvons-nous utiliser dans le but de retrouver ces propriétés et si possible d'autres propriétés qui n'ont pas encore été déterminé.



---

## CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES

---

Au début du XX<sup>ième</sup> siècle, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne décrivent pas le comportement des petites particules (comme les électrons) [38], noyaux ou molécules atomiques. Celles-ci sont en effet régies par les lois de la mécanique quantique, cela permettra de calculer et de prédire les propriétés physiques et chimiques du système atomique et moléculaires. Ces attributs proviennent des électrons présents dans de tels systèmes et peuvent être évalués à l'aide des calculs suivants : Dynamique moléculaire, calculs de mécanique statistique et calculs de structures électroniques. Ces derniers utilisent diverses formes mathématiques pour résoudre les équations de base de la mécanique quantique décrites dans la section suivante. Dans les deux parties suivantes, nous présenterons d'abord les traitements quantiques non relativistes d'un système composé de plusieurs particules puis nous parlerons des deux principales familles de calculs quantiques : l'approximation de Hartree-Fock, et le traitement de la corrélation électronique d'une part et la théorie fonctionnelle de la densité d'autre part.

### II.1. Méthodes ab-initio

Les méthodes ab-initio encore appelées méthodes des premiers principes : mécanique quantique (les masses, la charge des électrons et le noyau atomique) ; la thermodynamique statistique et les valeurs des constantes physiques (vitesse de lumière ou constante de Planck). Ces méthodes sont des méthodes de chimie numérique basées sur la chimie quantique. Les calculs ab-initio génèrent beaucoup d'informations qui ne sont pas fournies par d'autres méthodes et sont utilisés dans les méthodes de simulation dynamique moléculaire empirique, telles que la densité électronique d'états ou d'autres propriétés électroniques. Elles ont l'avantage de pouvoir être conçues pour converger vers la solution exacte, lorsque toutes les approximations sont suffisamment faibles en intensité.

Les catégories les plus populaires de méthodes ab-initio dans les calculs de structures électroniques sont : Méthode Hartree-Fock (Hartree-Fock restreinte (Restricted Open-Shell Hartree-Fock, ROHF) et non restreinte (Unrestricted Hartree-Fock, UHF)) ; Méthodes post-Hartree-Fock (Théorie de la perturbation de Møller-Plesset (nombre plus probable) ; Interaction de configuration (CI), Interaction de configuration quadratique, Méthodes composites de chimie quantique et La méthode du cluster couplé) ; Méthodes multi références (Champ multi-configurationnel auto-cohérent (MCSCF), Interaction de configuration multi-référence (MRCI),

la Théorie de la perturbation de l'état valence à N-électrons(NEVPT) et Théorie de la perturbation de l'espace actif complet(CASPTn)). Dans notre travail nous utiliserons les méthodes RHF et UHF

### II.1.1. Fondement théorique du calcul ab initio en mécanique quantique

La prédiction des propriétés des systèmes atomiques et moléculaires s'intéresse à la théorie orbitale moléculaire ab-initio. Cette dernière repose sur les lois fondamentales de la mécanique quantique et met en jeu une variété de techniques mathématiques de transformation et d'approximation pour résoudre les équations fondamentales. Le système atomique est constitué des électrons qui interagissent non seulement entre eux, mais également avec les noyaux stationnaires, via l'interaction coulombienne. La théorie quantique décrit les deux aspects de l'électron (onde et particule), alors que l'équation de Schrödinger quant à lui décrit s'intéresse uniquement à la fonction d'onde dans un système. La résolution de l'équation de Schrödinger pour la fonction d'onde  $\Psi$  permet d'obtenir de nombreuses propriétés des particules et aussi l'énergie électronique en utilisant des conditions aux limites appropriées. L'état d'un système à N noyaux et n électrons est décrit en mécanique quantique par une fonction d'onde  $\phi$  satisfaisant à l'équation de Schrödinger [39].

$$H\phi = i\hbar \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (2.1)$$

Dans la plupart des cas, l'hamiltonien  $H$  n'a pas de dépendance explicite en temps et la fonction d'onde peut alors s'écrire comme le produit de deux fonctions : l'une dépend des coordonnées  $\mathbf{R}$  des noyaux,  $\mathbf{r}$  et des électrons, et l'autre dépend uniquement du temps :

$$\phi = \psi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)\theta(t) \quad (2.2)$$

Nous sommes donc, dans ce cas, amenés à résoudre une équation stationnaire (indépendant du temps) établit en 1925 par Erwin Schrödinger :

$$H\psi = E\psi \quad (2.3)$$

L'opérateur hamiltonien tiens en compte la somme de toutes les interactions existant au sein d'une molécule ; c'est la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel. Il se décompose de la manière suivante :

$$H_{tot} = T_e + T_N + V_{EN} + V_{EE} + V_{NN} \quad (2.4)$$

Où :

$T_N(\mathbf{R}) = -\hbar^2 \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2M_i}$  : Représente l'énergie cinétique des N noyaux

$T_e(\mathbf{r}) = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2$  : représente l'énergie cinétique des n électrons

$V_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = -\sum_{ij} \frac{Z_j e^2}{R_{ij}}$  : représente l'énergie d'attraction électrons- noyaux

$V_{ee}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}}$  : représente l'énergie de répulsion électron- électron

$V_{NN}(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{R_{IJ}}$  : représente l'énergie de répulsion noyau- noyau

La solution à l'équation de Schrödinger stationnaire (2.3) dépend des coordonnées spatiales et de spin des électrons et des noyaux tels que définis ci-dessous

$\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{Ne}\} \equiv (\mathbf{X}_1, \sigma_1, \mathbf{X}_2, \sigma_2, \dots, \mathbf{X}_{Ne}, \sigma_{Ne})$  Représente l'ensemble des coordonnées électroniques ;

$\psi = \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{Ne}, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{Ne})$  Étant La fonction d'onde de ce système à plusieurs particules. La solution exacte à cette équation étant une tâche difficile à trouver compte tenu de la mémoire limitée des outils informatique, d'où la nécessité de mettre en œuvre des procédures simplificatrices associées à quelques astuces mathématiques afin de rendre possible l'obtention d'une solution approchée.

### II.1.2. L'Approximation Born-Oppenheimer

Elaboré en 1927, cette approche est aujourd'hui à la base de beaucoup de calculs en physique de la matière [40] ; elle est la première approximation employée pour simplifier la solution de l'équation de Schrödinger. Partant du simple constat que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux on peut déduire que leur mouvement est bien plus rapide. Par conséquent, on considère que les électrons évoluent dans un potentiel créé par des atomes fixes. La fonction d'onde électronique  $\psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  dépend explicitement alors des coordonnées  $\mathbf{r}$  et paramétriquement des  $\mathbf{R}$ . L'équation de Schrödinger est résolue en deux étapes : premièrement, on résout l'équation électronique en posant les noyaux fixes, ensuite on résout l'équation nucléaire dans le potentiel créé par les électrons [41].

Elle n'est valable que lorsque les couplages des mouvements électroniques et nucléaires sont négligeables, c'est-à-dire quand la fonction d'onde  $\psi_e$  ne subit pas de variations brusques lorsque les noyaux varient. La fonction d'onde s'écrit alors comme le produit de deux fonctions

découplées dont l'une dépend uniquement des coordonnées nucléaires tandis que l'autre dépend des coordonnées électroniques et de manière paramétrée, des coordonnées nucléaires :

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_n(\mathbf{R})\psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.5)$$

En le substituant dans l'équation (2.4), on obtient :

$$\begin{aligned} & [(T_N(R) + V_{NN}(R)) + (T_e(\mathbf{r}) + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R}))]\psi_N(R)\psi_e(\mathbf{r}, R) \\ = & (T_N(R) + V_{NN}(R))\psi_N(R)\psi_e(\mathbf{r}, R) + (T_e(\mathbf{r}) + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R}))\psi_N(R)\psi_e(\mathbf{r}, R) \\ & = E\psi_N(R)\psi_e(\mathbf{r}, R) \end{aligned} \quad (2.6)$$

Après simplification de l'équation précédente on obtient :

$$\frac{(T_e(\mathbf{r}) + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R}))\psi_e(\mathbf{r}, R)}{\psi_e(\mathbf{r}, R)} = E - \frac{(T_N(R) + V_{NN}(R))\psi_N(R)}{\psi_N(R)} \quad (2.7)$$

Le membre de droite ne dépendant pas des coordonnées électroniques, on doit donc résoudre le problème suivant :

$$\frac{(T_e(\mathbf{r}) + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R}))\psi_e(\mathbf{r}, R)}{\psi_e(\mathbf{r}, R)} = E_e(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

L'équation de Schrödinger décrivant l'ensemble électronique devient :

$$(T_e(\mathbf{r}) + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R}))\psi_e(\mathbf{r}, R) = E_e(\mathbf{r})\psi_e(\mathbf{r}, R) \quad (2.9)$$

La dépendance de  $\psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  sur les coordonnées nucléaires se fait uniquement via l'interaction coulombienne entre les noyaux et les électrons. Le potentiel créé par tous les noyaux sur un électron situé en  $\mathbf{r}$  peut se définir par :  $V(\mathbf{r}) = -\sum_{J=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_J e^2}{|\mathbf{R}_J - \mathbf{r}|}$

L'énergie totale du système devient donc :

$$E = \frac{(T_N + V_{NN})\psi_N(R)}{\psi_N(R)} + E_e(R) \quad (2.10)$$

En négligeant l'énergie cinétique des noyaux, on obtient :

$$E = \frac{V_{NN}\psi_N(\mathbf{R})}{\psi_N(\mathbf{R})} + E_e(R) \quad (2.11)$$

Elle atteint ses limites lorsque l'on traite par exemple des problèmes de collisions ou bien des problèmes de croisements de surfaces d'énergie potentielle. Néanmoins, une grande partie des

études des agrégats se font dans le cadre de cette approximation et ce cadre constituera le point de départ du travail présenté au sein de ce manuscrit [41].

### II.1.3. Approximation de Hartree

La résolution de l'équation (2.11) se heurte à de nombreuses difficultés dues au fait que les interactions entre électrons empêchent la séparation de cette équation en  $n$  équations électroniques. L'approximation de Hartree décrit donc la fonction d'onde multiélectronique comme produit de fonction d'onde mono-électronique de sorte que :

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2) \dots \varphi_N(\mathbf{r}_N) = \prod_{i=1}^N \varphi_i(\mathbf{r}_i) \quad \text{où } \langle \frac{\varphi_i}{\varphi_j} \rangle = \delta_{ij} \quad (2.12)$$

La densité au point  $\mathbf{r}$  est définie par :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \varphi_i^*(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.13)$$

La valeur moyenne du hamiltonien dans l'état  $\psi$  est égale à :

$$\begin{aligned} \langle \psi / \hat{H} / \psi \rangle &= \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \int d^3r_1 \varphi_1^*(\mathbf{r}_1)\varphi_1(\mathbf{r}_1) \dots \int d^3r_i \varphi_i^*(\mathbf{r}_i)\varphi_i(\mathbf{r}_i) \dots \int d^3r_N \varphi_N^*(\mathbf{r}_N)\varphi_N(\mathbf{r}_N) \\ &+ \int d^3r \sum_{i=1}^N \varphi_i^*(\mathbf{r}_i)\varphi_i(\mathbf{r}_i) \sum_{J=1}^{N_n} \frac{(-e^2)Z_J}{|\mathbf{R}_J - \mathbf{r}|} \\ &+ \frac{1}{2} \int d^3r \sum_{i=1}^N \varphi_i^*(\mathbf{r}_i)\varphi_i(\mathbf{r}_i) (e^2) \int d^3r' \sum_{j \neq i} \frac{\varphi_j^*(\mathbf{r}')\varphi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \end{aligned}$$

Qui est encore égale à :

$$\langle \psi / \hat{H} / \psi \rangle = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \int d^3r \varphi_i^*(\mathbf{r})\nabla^2\varphi_i(\mathbf{r}) + \int d^3r n(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d^3r n_i(\mathbf{r})V_H^i(\mathbf{r}) \quad (2.14)$$

Avec

$$V_{ext}(\mathbf{r}) = \sum_{J=1}^{N_n} \frac{(-e^2)Z_J}{|\mathbf{R}_J - \mathbf{r}|} ; n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \varphi_i^*(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r}) ; V_H^i(\mathbf{r}) = (e^2) \int d^3r' \frac{\varphi_j^*(\mathbf{r}')\varphi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{R}_J - \mathbf{r}|} \quad (2.15)$$

$V_H^i(\mathbf{r})$ , étant le potentiel effectif. Par la suite, on minimise l'énergie en maintenant comme contrainte l'orthogonalité des fonctions d'ondes individuelles  $\varphi_i$ . Pour ce faire, les multiplicateurs de Lagrange  $\varepsilon_l$  sont introduits dans la fonctionnelle de la manière ci-après :

$$E = \langle \psi / \hat{H} / \psi \rangle - \sum_{l=1}^N \varepsilon_l \langle \varphi_l / \varphi_l \rangle \quad (2.16)$$

La minimisation de E requiert  $\delta E = 0$ , soit :

$$\frac{\partial E}{\partial \varphi_l^*(\mathbf{r})} = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H^l(\mathbf{r}) \right) \varphi_l(\mathbf{r}) - \varepsilon_l \varphi_l(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.17)$$

l'équation de Hartree, valable pour toutes les fonctions d'ondes individuelles  $\varphi_l$  est :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H^l(\mathbf{r}) \right) \varphi_l(\mathbf{r}) = \varepsilon_l \varphi_l(\mathbf{r}) \quad (2.18)$$

#### II.1.4. L'Approximation Hartree-Fock

Cette approximation est très importante car elle est à la base de presque toutes les méthodes *ab initio* (basées sur la fonction d'onde). Il n'existe de solutions exactes à l'équation (2.3) que pour des systèmes triviaux tel que l'atome d'hydrogène. Ceci est lié à la complexité intrinsèque des systèmes polyélectroniques et notamment à la présence de termes de répulsion coulombienne, termes de la forme  $(1/r_{ij})$  qui couplent le mouvement des électrons entre eux. Afin de contourner cette difficulté, une première approximation consiste à ramener le problème à une seule particule se déplaçant au sein d'un potentiel moyen causé par la présence de ses autres partenaires. La répulsion électron-électron se voit donc incluse comme un effet moyen. Cette approximation est nommée principe du champ moyen. La méthode Hartree-Fock (HF) tire avantage de cette simplification en l'appliquant aux électrons d'une molécule [41].

Afin de tenir compte du principe d'antisymétrie imposant à la fonction d'onde  $\psi$  de changer de signe au cours de la permutation de deux électrons, une bonne approximation de celle-ci est obtenue sous la forme d'un déterminant de Slater [42]. Ce déterminant est constitué de fonctions mono électroniques nommées spin-orbitales et s'applique aux systèmes à couches dites "fermées" correspondant au cas où tous les électrons sont appariés. Chaque spin-orbitale est le produit d'une fonction d'espace  $\psi_i$  (orbitale) dépendant des coordonnées spatiales de l'électron et d'une fonction de spin pouvant prendre deux valeurs opposées :  $\alpha(S) = 1/2$  et  $\beta(S) = -1/2$ . La densité de spin étant nulle pour un système à couches fermées, le système est ainsi symétrique par rapport à ces deux valeurs ce qui rend possible la description d'une paire d'électrons en fonction d'un même orbitale. De cette manière, le déterminant polyélectronique associé au système à  $n$  électrons est constitué de  $n/2$  orbitales  $\{\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_{n/2}\}$  sachant que

deux spin-orbitales du déterminant comportant la même fonction spatiale possèdent des fonctions de spins différentes. Ceci permet donc de vérifier le principe de Pauli [43] qui postule que deux électrons de même état de spin ne peuvent se trouver dans une même région de l'espace.

La fonction d'onde s'écrit donc :

$$\psi(\mathbf{1} \dots \mathbf{n}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(1) & \Phi_1(\mathbf{r}_1)\beta(1) & \Phi_2(\mathbf{r}_1)\alpha(1) & \Phi_2(\mathbf{r}_1)\beta(1) & \dots & \Phi_{\frac{n}{2}}(\mathbf{r}_1)\alpha(1) & \Phi_{\frac{n}{2}}(\mathbf{r}_1)\beta(1) \\ \Phi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(2) & \Phi_1(\mathbf{r}_2)\beta(2) & \Phi_2(\mathbf{r}_2)\alpha(2) & \Phi_2(\mathbf{r}_2)\beta(2) & \dots & \Phi_{\frac{n}{2}}(\mathbf{r}_2)\alpha(2) & \Phi_{\frac{n}{2}}(\mathbf{r}_2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \Phi_1(\mathbf{r}_n)\alpha(n) & \Phi_1(\mathbf{r}_n)\beta(n) & \Phi_2(\mathbf{r}_n)\alpha(n) & \Phi_2(\mathbf{r}_n)\beta(n) & \dots & \Phi_{\frac{n}{2}}(\mathbf{r}_n)\alpha(n) & \Phi_{\frac{n}{2}}(\mathbf{r}_n)\beta(n) \end{vmatrix} \quad (2.19)$$

Le formalisme basé sur une telle fonction d'onde  $\Psi$  est appelé Hartree-Fock Restreint [44, 45]. Le modèle HF fournit un point de départ, soit pour faire des approximations supplémentaires comme dans le cas des méthodes semi-empiriques, soit pour ajouter des déterminants supplémentaires générant des solutions qui convergent vers une solution aussi proche que possible de la solution exacte de l'équation de Schrödinger électronique.

La théorie Hartree-Fock utilise le principe vibrationnel [46] permettant d'affirmer que, pour l'état fondamental, la valeur de l'énergie associée à n'importe quelle fonction d'onde normalisée et antisymétrique  $\Psi$  sera toujours supérieure ou égale à l'énergie associée à la fonction d'onde exacte  $\psi$  d'où  $\langle \psi/H/\psi \rangle \geq E_0$ ,  $E_0$  représentant la plus basse valeur propre associée à la fonction propre exacte.

A partir de la fonction d'onde définie en (2.19), on aboutit pour les orbitales à des équations mono électroniques de la forme :

$$\begin{cases} f(1)\phi_i(1) = \varepsilon_i\phi_i(1) \\ f(1) = h(1) + V_{eff} = h(1) + \sum_a^{\frac{N}{2}} 2J_a(1) - K_a(1) \end{cases} \quad (2.20)$$

L'index 1 renvoi à la position d'un électron et insiste sur le caractère mono électronique des différents opérateurs. Le terme  $V_{eff}$  représente le potentiel moyen dans lequel se déplacent les électrons. Il est constitué d'une somme d'opérateurs de Coulomb  $J_a$  et d'échange  $K_a$  définis comme suit :

$$\begin{cases} J_a(1) = \int dr_2 \phi_a^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_a(2) \\ K_a(1)\phi_i(1) = \left[ \int dr_2 \phi_a^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_a(2) \right] \phi_a(1) \end{cases} \quad (2.21)$$

L'opérateur de Coulomb  $J_a(i)$  représente le potentiel lié à la distribution de charge moyenne des électrons. L'opérateur d'échange  $K_a(i)$  n'a pas d'interprétation physique au sens classique

du terme mais il est présent car les particules élémentaires, telles que les électrons, ne sont pas discernables. De plus, une partie importante de l'opérateur d'échange sera une correction à l'erreur d'auto-interaction présente dans le terme de Coulomb. D'après ce qui précède on peut écrire l'équation électronique en fonction de  $h$ ,  $J$  et  $K$  comme suit :

$$E^{RHF} \langle \frac{\psi}{\psi} | \frac{H}{\psi} | \psi \rangle = 2 \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} h_{ii} + \sum_{i,j=1}^{\frac{N}{2}} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.22)$$

Les équations (2.22) étant très complexes, pour une résolution directe par des techniques d'analyse numérique, d'où une transformation supplémentaire adaptée sera nécessaire. Pour cela, on considèrera l'approximation LCAO (en anglais Linear Combinaison of Atomic Orbitals) qui consiste à exprimer les orbitales moléculaires (OM) comme des combinaisons linéaires de jeux prédéfinis de fonctions mono électroniques ( $\chi_\mu$ ). Ces fonctions de base sont en général centrées sur les noyaux des différents atomes de la molécule. Ainsi, les orbitales moléculaires peuvent s'écrire sous la forme :

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \chi_\mu \quad (2.23)$$

Les orbitales atomiques  $\chi_\mu$ , pour des soucis informatiques sont habituellement exprimées comme des fonctions orbitales de type Gaussiennes de base, comme utilisées dans le Code de simulation Gaussian 09W. Le calcul des OM se ramène donc à la détermination des coefficients  $c_{\mu i}$

En employant une fonction d'onde de la forme précédente l'équation de Schrödinger indépendant du temps non relativiste se rapporte à un problème généralisé de valeur propre, On aboutit ainsi aux équations de Roothaan et Hall [47, 48] qui s'écrivent comme suit :

$$\sum_{\vartheta=1}^K (F_{\mu\vartheta} - \varepsilon_i S_{\mu\vartheta}) C_{\vartheta i} = 0 \quad (2.24)$$

Ou :

$$\begin{cases} F_{\mu\vartheta} = \int \chi_{\mu}^*(1) f(1) \chi_{\vartheta}(1) dr_1 \\ S_{\mu\vartheta} = \int \chi_{\mu}^*(1) \chi_{\vartheta}(1) dr_1 \end{cases} \quad (2.25)$$

La forme matricielle de l'expression (2.24) devient donc :

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon} \quad (2.26)$$

$\boldsymbol{\varepsilon}$  est une matrice diagonale des énergies orbitales : chacun de ces éléments  $\varepsilon_i$  représente l'énergie orbitale d'un électron de l'OM  $\varphi$   $\mathbf{F}$  est la matrice de Fock représentant l'effet moyen du champ créé par tous les électrons sur chaque orbitale.

$\mathbf{S}$  est la matrice recouvrement représentant le recouvrement entre chaque orbitale.

$\mathbf{C}$  : est la matrice constituée des coefficients des orbitales moléculaires sur les fonctions de base.

Comme la matrice de Fock  $\mathbf{F}$  dépend des coefficients de la matrice  $\mathbf{C}$ , l'équation (2.26) n'est pas linéaire et doit être résolue de manière itérative à l'aide de la procédure nommée champ auto-cohérent ou Méthode SCF (en anglais Self-Consistent Field). Lorsque cette procédure converge, l'énergie est minimale et les orbitales engendrent un champ produisant les mêmes orbitales d'où le nom de la technique. Les solutions produisent une composition d'orbitales qui sont, soit occupées, soient vides et le nombre total d'orbitales est égal au nombre de fonctions de base utilisées.

La méthode HF possède deux variantes : l'approche Hartree-Fock restreint ou RHF (en anglais Restricted Hartee-Fock) et l'approche Hartree-Fock non restreint ou UHF(en anglais Unrestricted Hartee-Fock) [49, 50]. Le premier formalisme est celui qui a été abordé tout au long de ce paragraphe et qui concerne les systèmes à couches dites "fermées". Ce formalisme contraint les spin-orbitales appariées de spins différents à avoir la même partie spatiale. Le second formalisme concerne les systèmes à couches dites « ouvertes » et consiste à traiter indépendamment les orbitales de spin  $\alpha$  et  $\beta$ . Cette approche est plus coûteuse en temps de calcul car elle double le nombre d'intégrales à calculer, les orbitales n'étant plus doublement occupées.

On remarque également que, dans le cadre de la méthode HF, les électrons sont considérés comme indépendants les uns des autres et se déplacent chacun dans un potentiel moyen créé par l'ensemble des noyaux et des autres électrons. Il n'y a donc pas d'interaction instantanée électron-électron d'où le développement de certaines méthodes pour tenter de remédier à ce problème de manque de corrélation.

### II.1.5. La Corrélation Electronique

La solution approchée des équations de Hartree-Fock n'est pas exacte car elle ne tient pas compte de tous les effets de corrélation entre les mouvements des électrons au sein d'un système moléculaire. Cela signifie donc que la quantité  $E_{HF}$  est nécessairement supérieure à l'énergie exacte de l'état fondamental. La corrélation entre deux électrons de spins parallèles dite **Fermi** est en partie décrite dans les méthodes Hartree-Fock. En plus de cette corrélation de Fermi, il existe, par ailleurs, la corrélation de Coulomb due à la répulsion électrostatique entre les électrons.

L'énergie de corrélation est donc la différence entre l'énergie de Hartree-Fock et l'énergie exacte du niveau fondamental ; elle est donnée par :

$$E_{cor} = E_0 - E_{HF} \quad (2.27)$$

$E_{cor}$  est une mesure de l'erreur introduite par l'approximation HF et elle est principalement due à la répulsion quasi instantanée des électrons dont ne tient pas compte le potentiel effectif  $V_{eff}$  de HF. Elles sont très faibles, mais elles représentent une fraction vitale de l'énergie totale des systèmes.

Le terme de corrélation dynamique est employé pour évoquer la répulsion entre deux électrons lors de leurs déplacements respectifs

### II.1.6. Les Méthodes Post-Hartree-Fock

Ces méthodes permettent de traiter les effets de corrélation qui ne sont pas pris en compte dans une approche de type HF. Elles se partagent en deux catégories : les méthodes perturbatives et les méthodes multi-configurationnelles. Selon la méthode, une partie plus ou moins grande de la corrélation pourra être atteinte. Ces méthodes font appel à une fonction d'onde corrélée, solution du problème à N électrons, qui est décrite sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants de Slater.

La méthode Post-HF la plus économique est la théorie perturbative de Møller-Plesset au second ordre (MP2). Cette méthode peut-être également utilisée à des ordres supérieurs

(MP3, MP4, etc.) qui requièrent davantage de ressources informatiques. Il n'est, par ailleurs, pas possible d'affirmer que les résultats soient améliorés avec l'augmentation de l'ordre de la perturbation. Parmi les méthodes multi-configurationnelles, nous pouvons citer la méthode d'Interaction de Configurations ou CI de l'anglais *Configuration Interaction* en anglais et MCSCF de l'anglais *Multi-Configuration Self-Consistent Field*.

Hormis les méthodes précédentes utilisées pour résoudre le problème de corrélation de la méthode HF nous avons aussi Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

## II.2. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

L'étude détaillée des propriétés électroniques d'un système moléculaire nécessite la prise en compte des effets de corrélation électronique et ce, tout particulièrement, si celui-ci contient des métaux. Nous avons vu que les méthodes Post Hartree-Fock permettent d'intégrer ces effets mais sont souvent lourdes et limitantes quant à la taille de systèmes étudiés. C'est pourquoi, au cours de ces trente dernières années, la DFT (en anglais Density Functional Theory) a été amplement développée pour l'étude des systèmes chimiques et s'est imposée comme une alternative adéquate aux méthodes Post HF.

Originellement conçue et utilisée aux problèmes de l'état solide, plusieurs raisons ont participé à sa célébrité quant aux applications chimiques :

- Elle inclut dans son formalisme une grande part de corrélation électronique
- La méthode peut être appliquée à tout type de système : covalent, ionique ou métallique
- Les ressources informatiques utiles sont moins importantes que pour les calculs de type Post HF, rendant ainsi accessibles les études des systèmes moléculaires de plus grandes tailles.

La DFT a été très populaire pour des calculs de la physique du solide depuis les années 1970. Contrairement aux méthodes de type Hartree-Fock pour lesquelles l'énergie d'un système est déterminée à partir de sa fonction d'onde, la DFT propose de s'appuyer uniquement sur la densité électronique. Les premiers modèles de théorie basés sur cette quantité ont été proposés dès les années 1920 par Thomas, Fermi et Dirac mais leurs tentatives ont conduits à des résultats mitigés [51].

Cette théorie trouve ses fondements dans deux théorèmes établis par Hohenberg et Kohn qui ont montré que l'énergie de l'état d'un système peut être calculée à partir de la seule connaissance de sa densité électronique [52]. Ces théorèmes visent à faire de la DFT une théorie exacte pour les systèmes à plusieurs corps.

### II.2.1. Premier théorème de Hohenberg-Kohn

Pour un système à  $N$  électrons, le potentiel externe  $V_{ext}(\mathbf{r})$  fixe complètement l'hamiltonien  $H_{el}$ . Ceci signifie que si nous connaissons le nombre d'électrons  $N$  du système ainsi que le potentiel externe  $V_{ext}(\mathbf{r})$ , nous pouvons déterminer de façon unique l'hamiltonien et donc accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental. Ce théorème consiste à donner une justification théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique. « Le potentiel  $V_{ext}(\mathbf{r})$  est, en effet, déterminé, à une constante près, par la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  ». On peut donc conclure qu'à partir de la connaissance de la densité électronique, on peut retrouver l'Hamiltonien et la fonction d'onde du système.

L'énergie totale du niveau fondamental étant une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental, il en est de même de ses composantes et l'on peut écrire :

$$E_0[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] + E_{ext}[\rho] = E_{ext}[\rho] + F_{HK}[\rho] \quad (2.28)$$

$$\text{Avec : } E_{ext}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad \text{et} \quad F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = T_e[\rho(\mathbf{r})] + E_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$$

On peut donc réécrire :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T_e[\rho(\mathbf{r})] + E_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.29)$$

$F_{HK}$  est la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn et est la somme de l'énergie cinétique électronique et  $T_e[\rho]$ , et de l'énergie potentielle due à l'interaction entre électrons  $E_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ . Toutefois, La forme explicite de ses deux composantes  $T[\rho(\mathbf{r})]$  et  $E_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$  n'étant pas connues. Par contre on peut de  $E_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$  l'expression classique de l'interaction coulombienne :

$$E_{ee}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{ncl}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.30)$$

Avec :  $\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' = J[\rho(\mathbf{r})] = E_{ee}^{clas}[\rho(\mathbf{r})]$  qui est le terme de l'expression classique de l'interaction coulombienne.  $E_{ncl}$  est la contribution non classique à l'interaction électron-électron constituée de tous les effets relatifs à la correction de l'auto-interaction, à l'échange et aux corrélations coulombiennes décrits précédemment. Le défi majeur de la DFT est de déterminer les expressions explicites de  $E_{ncl}$  et  $T[\rho(\mathbf{r})]$ .

### II.2.2. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn

Le second théorème de HK stipule que : « Il existe une fonctionnelle universelle exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique, valable pour un tel potentiel externe. Pour chaque potentiel externe particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle et la densité qui lui est associée est la densité exacte de l'état fondamental » [52].

De manière analogue à la méthode Hartree-Fock, pour un système électronique décrit par l'hamiltonien  $H_{el}$ , l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental obéissent au principe variationnel ; Ainsi, plus on minimise l'énergie  $E$ , plus on s'approche de la solution exacte  $E_0$  et plus on approche la densité exacte de l'état.

On conclut donc que toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe  $V_{ext}$  peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système  $E(\rho)$  atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. L'utilisation de cette approche variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental et, pour être plus précis, ce raisonnement est limité à l'état fondamental pour une symétrie donnée [41].

### II.2.3. Le Modèle de Thomas-Fermi

Etant considéré comme l'origine de la DFT et élaboré en 1927 par Thomas, Fermi et Dirac [51], ils considèrent que les électrons ont un système statistique quantique dont seulement l'énergie cinétique est prise en compte, tout en traitant les contributions de l'interaction électron-noyau et de l'interaction électron-électron sous une forme classique. Thomas et Fermi trouvent à une expression élémentaire pour l'énergie cinétique, celle d'un gaz d'électrons libre uniforme (un modèle fictif d'un système ayant une densité constante  $\rho$ ) définie par :

$$T = V \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{3}{5} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3} \quad (2.31)$$

Et on trouve l'énergie cinétique pour une fonctionnelle de la densité pour une densité non uniforme :

$$T_{TF}[\rho] = \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{3}{5} (3\pi^2)^{2/3} \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})^{5/3} \quad (2.32)$$

Il s'agit en fait d'une approximation locale de la densité. Celle-ci continue d'être considérée comme homogène dans des micro-domaines. Si on rajoute à cette expression la

forme classique du potentiel attractif électron-noyau et le potentiel répulsif électron-électron, on obtient la fameuse expression de Thomas-Fermi pour l'énergie :

$$T_{TF}[\rho] = \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{3}{5} (3\pi^2)^{2/3} \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})^{5/3} + \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.33)$$

Compte tenu de l'approximation inexacte sur l'énergie exacte cinétique et la négligence des effets d'échange corrélation ce modèle n'a pas eu de succès [51]. Dirac en 1930 compléta l'énergie d'échange sur ce modèle mais n'ont pas toujours résolu le problème.

#### II.2.4. Equations de Kohn-Sham : Approche orbitale

En demeurant dans l'approximation de Born-Oppenheimer, l'énergie est scindée en trois constituantes qui sont l'énergie cinétique des électrons, l'interaction noyaux-électrons et la répulsion électron-électron. Malgré cela, la détermination de l'énergie cinétique dans un formalisme libre de toutes considérations orbitales n'a conduit qu'à des résultats inadéquats. Kohn et Sham [53] ont entrevu ce problème sous un autre angle. De la même manière que l'expression exacte de l'énergie potentielle classique est connue (énergie de Hartree), ils ont pensé qu'il était fondamental d'avoir une expression aussi précise que possible pour le terme d'énergie cinétique. La fonctionnelle  $E[\rho(\mathbf{r})]$  exprimant l'énergie en fonction de la densité se décompose de la manière suivante

$$\begin{aligned} E[\rho(\mathbf{r})] &= T[\rho(\mathbf{r})] + E_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + E_{ext}[\rho(\mathbf{r})] \\ &= T[\rho(\mathbf{r})] + E_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{ncl}[\rho(\mathbf{r})] \end{aligned} \quad (2.34)$$

Pour ce faire, ils ont introduit le concept de système fictif d'électrons sans interaction de même densité  $\rho(\mathbf{r})$  que le système d'électrons en interaction se déplaçant dans un potentiel effectif.

En s'appuyant sur ce système de référence, il est alors possible de donner une expression certaine à l'énergie cinétique d'un système de N électrons non interagissant comme une fonctionnelle de la densité  $\rho(\mathbf{r})$ . Cette correspondance entre systèmes d'électrons en interaction et sans interaction a, en réalité, de nombreuses conséquences :

- Passage d'une description basée sur la fonction d'onde à N électrons ( $\Psi$ ) à N fonctions d'ondes à un électron ( $\phi_i$ ) ;
- Détermination de la densité électronique à travers la sommation de  $|\phi_i|^2$  sur tous les états occupés au lieu de considérer l'intégrale de  $|\Psi|^2$  sur toutes les variables de l'espace à l'exception d'une seule, définie par  $\mathbf{r}$  ;

➤ L'énergie cinétique  $T[\rho]$  est subdivisée en deux parties que nous pouvons nommer classique et non classique.

On peut donc écrire :

$$T[\rho(\mathbf{r})] = T_C[\rho(\mathbf{r})] + T_{NC}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.35)$$

Avec

$$T_C[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (2.36)$$

Le reste des énergies non nucléaires (cinétiques et potentielles) forment l'**énergie d'échange corrélation** ( $E_{XC}$ ) :

$$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = T_{NC}[\rho(\mathbf{r})] + E_{ncl}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.37)$$

$J[\rho(\mathbf{r})]$  et  $E_{ext}[\rho(\mathbf{r})]$  étant défini ci haut, en remplaçant chaque terme par sa valeur, l'énergie en fonction de la densité devient :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] + E_{ext}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.38)$$

On peut définir le potentiel effectif de la sorte :  $V_{eff}[\rho(\mathbf{r})]$

$$V_{eff}[\rho(\mathbf{r})] = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{XC}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.39)$$

L'énergie d'échange corrélation n'étant pas connu, on l'exprime en fonction de  $V_{xc}$  défini par :

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho} \quad (2.40)$$

En appliquant le principe variationnel on obtient :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right) \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.41)$$

De même que la méthode de Hatree-Fock, la procédure de résolution de KOHN et SHAM se fait de façon itérative :

- Connaissant la densité  $\rho(\mathbf{r})$  on trouve le potentiel effectif :

$$V_{eff}[\rho(\mathbf{r})] = V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.42)$$

• Ensuite, en remplaçant le potentiel effectif dans l'équation de Schrödinger, on trouve les fonctions d'ondes mono électroniques  $\varphi_i(\mathbf{r})$  :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right) \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.43)$$

• Enfin, on accède à la densité à partir des N fonctions d'onde mono électronique :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.44)$$

Ces trois dernières équations sont résolues de façon auto-cohérente.

Le souci majeur de la DFT est de déterminer l'énergie d'échange-corrélation ; c'est pour cela que la communauté croissante des théoriciens de la DFT proposa plusieurs méthodes pour approcher l'énergie d'échange-corrélation.

## II.2.5. La Fonctionnelle d'échange-corrélation

Comme nous l'avons dit ci-dessus, plusieurs approximations permettent de résoudre le problème de la fonctionnelle d'échange-corrélation ; elles sont définies dans Gaussian par un groupe de lettres (souvent les initiales des auteurs) dont la première partie désigne la méthode de calcul de l'échange et la deuxième celle de la corrélation.

### a. L'approximation de la densité locale

Ce modèle repose sur le fait qu'on peut considérer un solide comme un gaz uniforme d'électron, élaboré en 1952 par Kohn et Sham. Pour cela on considère que les effets d'échange-corrélation ont un caractère local. Ils proposèrent donc d'utiliser une densité locale(LDA), qui est en effet la base de toutes les fonctionnelles d'échange-corrélation modernes et peut-être définie comme suit :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.45)$$

$\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$  peut être considéré comme la somme de deux contributions : une partie échange  $\varepsilon_x$  et une partie corrélation  $\varepsilon_c$ , d'où on peut écrire :

$$\varepsilon_{XC}\rho(\mathbf{r}) = \varepsilon_x \rho(\mathbf{r}) + \varepsilon_c \rho(\mathbf{r}) \quad (2.46)$$

Le terme d'échange a une expression analytique connue, et est connu sous le nom « d'échange de Dirac » [54]. Par contre, le terme de corrélation est calculé avec précision, en utilisant la technique de Monte Carlo, par Ceperley et Alder (CA) [55].

L'expression du terme d'échange est :

$$\varepsilon_x^S(\rho(\mathbf{r})) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Le symbole S dû au fait que cette expression fut reprise par Slater.

Dans un système sans contrainte de spin (unrestricted), on parle plutôt de la LSDA (Local Spin Density Approximation). La fonctionnelle d'échange-corrélation distingue les densités  $\alpha$  et  $\beta$  sous la forme :

$$E_X^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.48)$$

Cette approximation est raisonnable pour un système où la densité varie lentement mais cette condition n'est pas satisfaite en pratique.

### **b. L'approximation du gradient généralisé (GGA)**

La plus grande source d'erreur de la LDA provient de l'énergie d'échange qui est souvent sous-estimée tandis que l'énergie de corrélation est souvent surestimée même si, en valeur absolue, sa contribution à l'énergie totale est plus petite. Cette approximation est une amélioration éventuelle de l'approche antérieure, car considère le terme d'échange-corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité, mais de façon plus globale comme une fonction de la densité et de sa variation locale. L'approximation du gradient GEA (Gradient Expansion Approximation en anglais) est la première approche introduite par Kohn et Sham et ensuite utilisée par d'autres auteurs notamment dans les travaux de Herman et al.[54]. Toutefois, cette estimation n'a pu apporter les améliorations escomptées à la LDA, aboutissant à de mauvais résultats. Pour résoudre ces problèmes, la fonctionnelle de la GEA a été modifiée pour la contraindre à respecter les principales conditions aux limites. Nous obtenons alors l'approximation du gradient généralisé (GGA ou Generalized Gradient Approximation en anglais) à la base du succès de la DFT :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.49)$$

L'emploi du gradient de densité électronique  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  décrit mieux la non-homogénéité de la vraie densité électronique. Il existe plusieurs formes de fonctionnelles semi-locales, les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Becke (B88) [55], Perdew et Wang (PW91) [56] et Perdew, Burke et Ernzerhof [57], Lee, Yang et Parr (LYP) [58].

➤ **B** est une fonctionnelle d'échange développée par Becke [55]. C'est une correction

de gradient à l'énergie d'échange LSDA. Elle contient un paramètre empirique ajusté sur les énergies d'échange connues des six atomes de gaz rares.

➤ **LYP** est une fonctionnelle de corrélation développée par Lee, Yang et Parr [58] (1988). C'est la fonctionnelle de GGA la plus utilisée. Elle contient quatre paramètres empiriques ajustés à l'atome d'hélium.

À partir des fonctionnelles antérieures, une combinaison de fonctionnelles d'échange et de fonctionnelles de corrélation est établie afin de tenter de décrire complètement les systèmes. Certaines des combinaisons les plus courantes sont : BLYP, BP86 et BPW91.

### c. Les fonctionnelles M-GGA (Meta Generalized Gradient Approximation)

La GGA donnent des valeurs précises par rapport à la LDA pour les longueurs de liaison, les énergies de liaison et aussi les énergies atomiques. Mais elle ne décrit pas les effets à long terme. Cependant, les liaisons hydrogène sont généralement bien expliquées. Les fonctionnelles GGA n'excluent pas encore entièrement l'auto-interaction des électrons parasites. Les approches de gradient méta-généralisées (méta-GGA) qui vont au-delà de GGA, ont été suggérées pour surmonter les insuffisances des méthodes LDA et GGA. Ces fonctionnelles emploient, outre la densité et son gradient, soit le laplacien de densité ( $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ ) soit la densité d'énergie cinétique :

$$T(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha}^{occ} |\nabla\phi_{\alpha}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.50)$$

Les fonctionnelles méta-GGA de corrélation ont une erreur d'auto-interaction à un électron libre.

### d. Les fonctionnelles hybrides

Les fonctionnelles hybrides sont aujourd'hui les plus utilisées par la communauté des chimistes et en particulier la fonctionnelle d'échange-corrélation B3LYP [59, 60]. Leurs origines proviennent de l'idée de connexion adiabatique qui permet de relier l'énergie

d'échange-corrélation à l'énergie cinétique négligée en considérant des électrons non-interagissant. Pour corriger l'erreur induite par cette approximation, on fixe à l'aide d'un opérateur une échelle de répulsion inter-électron. Cette échelle est fixée entre 0 et 1. Ces chiffres indiquent respectivement une absence d'interaction inter-électron ou bien un système où les électrons sont totalement corrélés. On peut ainsi agir sur l'énergie de corrélation électronique. Becke a donc adopté d'utiliser différemment l'échange exact en impliquant seulement une partie de celui-ci dans l'énergie d'échange-corrélation [61]. Il a proposé à cet effet une expression à trois paramètres qui sera désignée par B3 [62] :

$$E_{XC} = E_{XC}^{LDA} + a_0(E_X^{exact} + E_X^{LDA}) + a_X \Delta E_X^{B88} + a_C \nabla E_C^{PW91} \quad (2.51)$$

Les coefficients  $a_0$ ,  $a_X$  et  $a_C$  sont des paramètres semi-empiriques déterminés par ajustement sur les données expérimentales.  $E_X^{exact}$  est l'énergie exacte obtenue lors d'un calcul Hartree-Fock. Dans le premier terme correctif, la valeur du coefficient  $a_0$  peut être reliée au caractère "particules indépendantes" du système. Les deux autres termes permettent d'optimiser des corrections de gradient, à la fois pour l'échange et pour la corrélation ; l'équation ci-dessus est donc la manière la plus simple de prendre en compte l'échange exact et de retrouver la limite du gaz d'électrons uniforme. Grâce à cette approximation, la précision sur les énergies est encore meilleure que lorsque l'on utilise les corrections de gradient généralisées.

Comme dit plus haut, la fonctionnelle hybride la plus populaire est la B3LYP, qui est une variante l'approche de Becke, faisant appel à l'approximation de Lee, Yang et Parr (LYP) plutôt qu'à celle de Perdew et Wang [63] ; elle sous la forme :

$$E_X^{B3LYP} = a_0 E_X^{LDA} + (1 - a_0) E_X^{exact} + a_1 \Delta E_X^{B88} + E_C^{LDA} + a_2 (E_C^{LYP} + E_C^{LDA}) \quad (2.52)$$

Les paramètres  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  sont des paramètres semi-empiriques ayant pour valeurs :

$$a_0 = 0.80, a_1 = 0.72 \text{ et } a_2 = 0.81.$$

Cette fonctionnelle donne des résultats remarquablement précis pour un grand nombre de systèmes [64]. Il été aussi prouvé qu'elle permet, contrairement aux GGA, de décrire convenablement les propriétés magnétiques de composés moléculaires de métaux de transition et de ligands. Cependant, elle est loin de mettre un point final aux problèmes liés à l'échange et à la corrélation en DFT [65, 66].

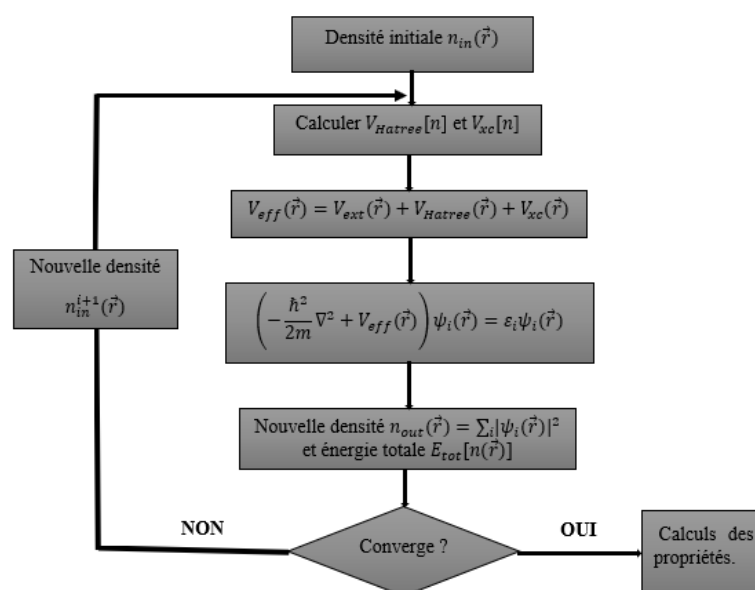
En dehors de la fonctionnelle B3LYP nous avons d'autres fonctionnelles hybrides parmi lesquelles la fonctionnelle WB97XD qui appartient à une nouvelle classe de DFT connu sous

le nom de fonctions séparées par la plage, qui est capable de capturer à la fois les interactions à courte et à longue distance tandis que B3LYP s'intéresse seulement aux interactions à courtes portées. Donc WB97XD décrit mieux le système de transfert de charge par rapport à la B3LYP.

La fonctionnelle WB97XD est élaboré en 2008, appartenant aux familles **LRC (Long Range Correction)** ayant pour terme d'échange et de corrélation B97. cette fonctionnelles sera aussi utilisée au cours de notre travail.

## II.2.6. Algorithme générale de la DFT

Elle est basée sur l'algorithme du champ auto cohérent (en anglais self consistent Fields)

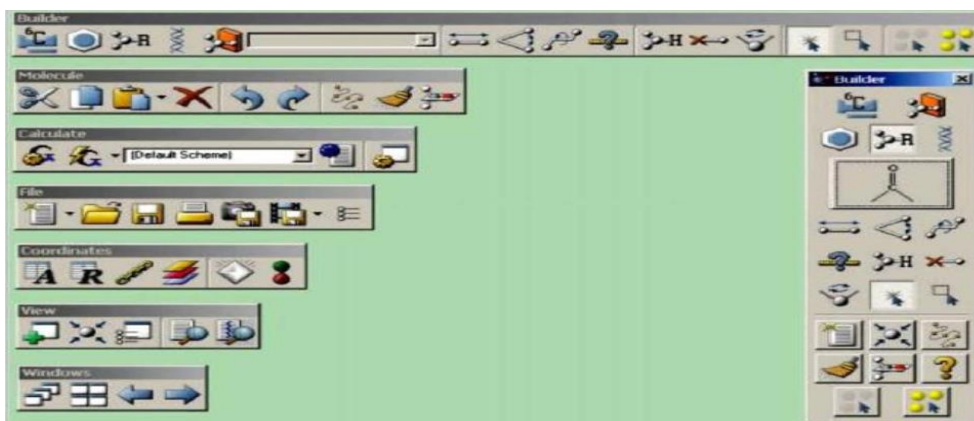


**Fig2.1** Schéma générale de la procédure d'auto-cohérence du calcul de la densité de charge de l'état fondamentale

## II.3. Le code Gaussian9

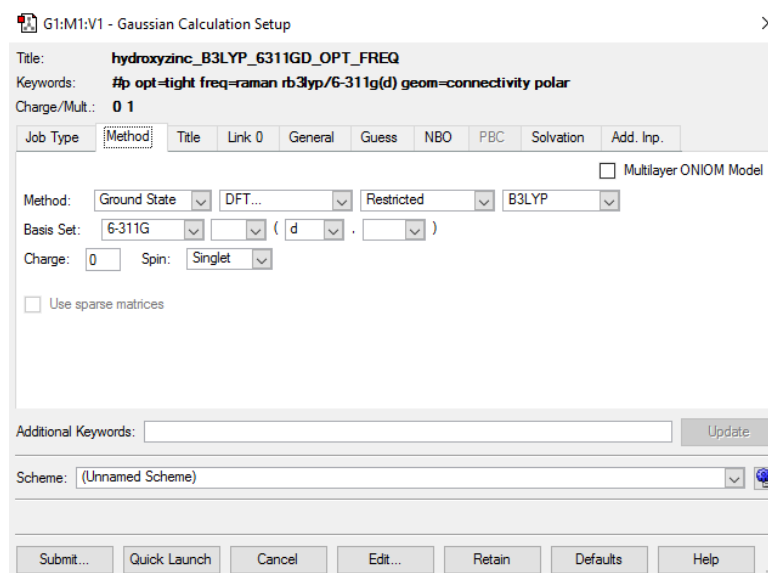
Gaussian 09 est la dernière version de la série gaussienne de logiciels de structure électronique, utilisée par les chimistes, biochimistes, physiciens et autres scientifiques à travers le monde. Elle offre des fonctionnalités de modélisation les plus avancées disponibles aujourd'hui, et comprend de nombreuses nouvelles fonctionnalités et améliorations qui étendent considérablement le champ des problèmes et des systèmes qui peuvent être étudiés. Avec **Gaussian 09**, vous pouvez modéliser des systèmes plus importants et des problèmes plus complexes que jamais, même sur du matériel informatique modeste. Grâce à ce logiciel, nous pouvons calculer (Les propriétés magnétiques, Des rotations optiques de la molécule, Les énergies et les spectres de vibrations). Ce code permet également d'étudier des composants et

des réactions en phase gazeuse, en solution et en phase solide. En utilisant l'interface graphique **Gaussview05**, le logiciel **Gaussian09** est plus simple à manipuler, pour commencer un calcul, il faut d'abord créer un fichier « in-put » ce fichier représente la structure spatiale de la molécule à étudier



*Fig2.2 Menu graphique des outils disponibles avec le logiciel **Gaussian09** (**gaussview05**)*

Après avoir créé le fichier « in-put » on peut sauvegarder en format PDB et avec l'interface graphique qu'on peut visualiser en trois dimensions (**3D**). Une fois la molécule est modélisée, on lance le calcul tout en choisissant la base et la méthode qu'on veut effectuer



*Fig2.3 : Représentation graphique du menu de calcul du logiciel **Gaussian09***

À la fin du calcul un fichier « out-put » qui renferme les informations du calcul est obtenu. Ces informations sont directement accessibles à la lecture et peuvent être recueillies en format texte.

## **Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons montré l'existence de multitudes méthodes mais nous nous sommes intéressés aux méthodes HF (RHF et URHF), POST HF et DFT (B3LYP, et WB97XD). Nous avons ressorti les approximations et les limites de ces méthodes. Nous avons utilisé le logiciel de calcul GAUSSIEN 09W pour notre étude car les méthodes HF et DFT sont incluses dans ce code. Dans la suite de notre travail, nous allons utiliser le code de visualisation Gauss View 05 pour la modélisation de nos molécules ensuite nous utiliserons GAUSSIEN 09W pour les calculs et enfin nous interpréterons ces résultats.

---

## CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

---

### INTRODUCTION

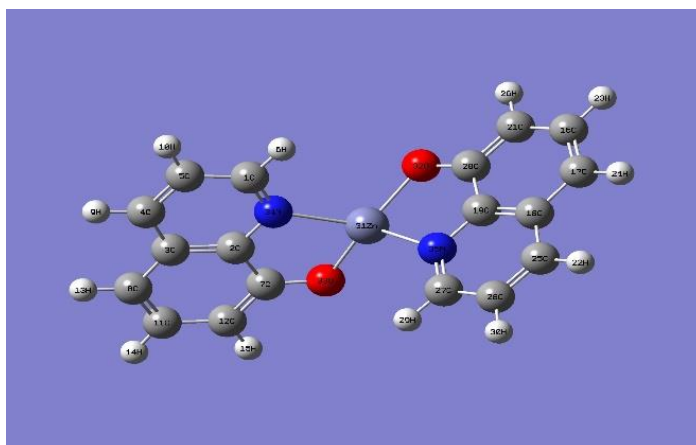
Nous avons pour la détermination de nos résultats utilisé les méthodes définies au chapitre précédent à savoir HF et la DFT. Les résultats sont obtenus à l'aide d'une simulation numérique en utilisant le code GAUSSIAN 09. Avant les calculs des structures électroniques, nous avons tout d'abord modélisé les molécules en utilisant le logiciel GAUSS VIEW 05. Les calculs ont été effectués par les méthodes ab-initio HF et DFT (B3LYP et WB97XD) en utilisant les bases 6-311G(d) et cc-PVDZ. Nous avons ainsi déterminé les propriétés structurales de nos différentes molécules (distances interatomiques, angles de liaison), les propriétés électroniques (le gap d'énergie  $E_{\text{gap}}$ , l'affinité électronique  $E_A$ , le potentiel d'ionisation  $IP$ ), les propriétés thermodynamiques (l'énergie vibratoire du point zéro ( $ZPVE$ ), l'enthalpie  $H$ , la correction d'énergie thermique électronique ( $W$ ), la correction d'enthalpie ( $E_H$ ), l'énergie électronique du point zéro ( $E_0$ ), l'énergie thermique  $E$ , la capacité calorifique ( $C_v$ ), l'entropie ( $S$ ), et l'énergie totale  $E_{\text{tot}}$ ), les propriétés d'optique linéaire et non linéaire (la polarisabilité moyenne  $\langle\alpha\rangle$ , l'anisotropie de polarisabilité  $\Delta\alpha$ , l'hyper-polarisabilité moléculaire de premier ordre  $\beta_{\text{mol}}$  et le moment dipolaire  $\mu$ ) et les propriétés optoélectroniques (le champ électrique moyen ( $E$ ), la densité de polarisation ( $P$ ), la susceptibilité électrique ( $\chi$ ), la constante diélectrique relative ( $\epsilon_r$ ), la constante diélectrique ( $\epsilon$ ), le déplacement électrique ( $D$ ) et l'indice de réfraction de la molécule ( $n$ )).

### III.1. Cas de la molécule $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{ZnO}_2$ ( $\text{ZnQ}_2$ )

#### III.1.1. Géométrie de la molécule

##### a. Structure optimisée de la molécule

La figure 3.1 ci-dessous montre la molécule optimisée obtenue en utilisant la méthode DFT/B3LYP. Les atomes blancs sont les hydrogènes, les atomes gris le carbone, les atomes rouges l'oxygène, les atomes bleu l'azote et enfin les atomes gris clair le zinc. La molécule la plus stable est obtenue par la méthode DFT/B3LYP car elle donne la plus petite valeur de l'énergie totale du système dans la base cc-pVDZ.



**Figure 3.1** – Structure géométrique de la molécule  $C_{18}H_{12}N_2ZnO_2$  ( $ZnQ_2$ )

### b. Longueurs des liaisons

Les paramètres géométriques optimisés de la molécule sont énumérés dans le tableau ci-dessous. Nous constatons que les liaisons entre les différents atomes dépendent de la fonctionnelle et de la base.

**Tableau 3.1** : Longueurs de liaison (en Å) de la structure optimisée de la molécule  $C_{18}H_{12}N_2ZnO_2$

Liaisons	HF		DFT/B3LYP		DFT/wB97XD	
	6-311G(d)	cc-pVDZ	6-311G(d)	cc-pVDZ	6-311G(d)	cc-pVDZ
R(C <sub>1</sub> ,C <sub>5</sub> )	1.409	1.411	1.4074	1.4111	1.4054	1.4086
R(C <sub>1</sub> ,H <sub>6</sub> )	1.075	1.082	1.0852	1.0928	1.0852	1.0921
R(C <sub>1</sub> ,N <sub>34</sub> )	1.296	1.301	1.3218	1.3275	1.3146	1.3201
R(C <sub>2</sub> ,C <sub>3</sub> )	1.399	1.404	1.4244	1.4301	1.4136	1.4194
R(C <sub>2</sub> ,C <sub>7</sub> )	1.442	1.443	1.4477	1.4494	1.4456	1.4475
R(C <sub>2</sub> ,N <sub>34</sub> )	1.359	1.361	1.3627	1.3663	1.3598	1.3637
R(C <sub>3</sub> ,C <sub>4</sub> )	1.417	1.419	1.4165	1.4197	1.4146	1.4178
R(C <sub>3</sub> ,C <sub>8</sub> )	1.4146	1.417	1.4135	1.4175	1.4121	1.4159
R(C <sub>4</sub> ,C <sub>5</sub> )	1.3599	1.364	1.3767	1.3814	1.3713	1.3757

R(C <sub>4</sub> ,H <sub>9</sub> )	1.0758	1.0824	1.0863	1.0933	1.0861	1.0925
R(C <sub>5</sub> ,H <sub>10</sub> )	1.0735	1.0802	1.0838	1.0909	1.0834	1.0898
R(C <sub>7</sub> ,C <sub>12</sub> )	1.3758	1.3796	1.3956	1.4008	1.3887	1.394
R(C <sub>7</sub> ,O <sub>33</sub> )	1.294	1.2976	1.3066	1.3117	1.3015	1.3055
R(C <sub>8</sub> ,C <sub>11</sub> )	1.363	1.3665	1.3813	1.386	1.3749	1.3795
R(C <sub>8</sub> ,H <sub>13</sub> )	1.0748	1.0809	1.0847	1.0914	1.0845	1.0906
R(C <sub>11</sub> ,C <sub>12</sub> )	1.409	1.4109	1.4065	1.4103	1.4058	1.409
R(C <sub>11</sub> ,H <sub>14</sub> )	1.0761	1.0828	1.0862	1.0933	1.0859	1.0925
R(C <sub>12</sub> ,H <sub>15</sub> )	1.0744	1.0807	1.0845	1.0914	1.0843	1.0905
R(C <sub>16</sub> ,C <sub>17</sub> )	1.363	1.3665	1.3813	1.386	1.3749	1.3795
R(C <sub>16</sub> ,C <sub>21</sub> )	1.409	1.4109	1.4065	1.4103	1.4058	1.409
R(C <sub>16</sub> ,C <sub>23</sub> )	1.0761	1.0828	1.0862	1.0933	1.0859	1.0925
R(C <sub>17</sub> ,C <sub>18</sub> )	1.4146	1.4171	1.4135	1.4175	1.4121	1.4159
R(C <sub>17</sub> ,H <sub>24</sub> )	1.0748	1.0809	1.0847	1.0914	1.0845	1.0906
R(C <sub>18</sub> ,C <sub>19</sub> )	1.3998	1.4045	1.4244	1.4301	1.4136	1.4194
R(C <sub>18</sub> ,C <sub>25</sub> )	1.4167	1.4186	1.4165	1.4197	1.4146	1.4178
R(C <sub>19</sub> ,C <sub>20</sub> )	1.4415	1.4427	1.4477	1.4494	1.4456	1.4475
R(C <sub>19</sub> ,N <sub>35</sub> )	1.3595	1.3611	1.3627	1.3663	1.3598	1.3637
R(C <sub>20</sub> ,C <sub>21</sub> )	1.3758	1.3796	1.3956	1.4008	1.3887	1.394
R(C <sub>20</sub> ,O <sub>32</sub> )	1.294	1.2976	1.3066	1.3117	1.3015	1.3055
R(C <sub>21</sub> ,H <sub>26</sub> )	1.0744	1.0807	1.0845	1.0914	1.0843	1.0905
R(C <sub>25</sub> ,H <sub>22</sub> )	1.0758	1.0824	1.0863	1.0933	1.0861	1.0925
R(C <sub>25</sub> ,C <sub>28</sub> )	1.3599	1.3636	1.3767	1.3814	1.3713	1.3757

R(C <sub>27</sub> ,C <sub>28</sub> )	1.409	1.4106	1.4074	1.4111	1.4054	1.4086
R(C <sub>27</sub> ,H <sub>29</sub> )	1.0754	1.0824	1.0852	1.0928	1.0852	1.0921
R(C <sub>27</sub> ,N <sub>35</sub> )	1.2964	1.301	1.3218	1.3275	1.3146	1.3201
R(C <sub>28</sub> ,H <sub>30</sub> )	1.0735	1.0802	1.0838	1.0909	1.0834	1.0898
R(Zn <sub>31</sub> ,O <sub>32</sub> )	1.9122	1.9228	1.933	1.9399	1.9182	1.9289
R(Zn <sub>31</sub> ,O <sub>33</sub> )	1.9122	1.9228	1.933	1.9399	1.9182	1.9289
R(Zn <sub>31</sub> ,N <sub>34</sub> )	2.1174	2.1434	2.0629	2.0956	2.0477	2.0734
R(Zn <sub>31</sub> ,N <sub>35</sub> )	2.1174	2.1434	2.0629	2.0956	2.0477	2.0734

Les longueurs des liaisons C-N, C-O, C-H, Zn-O, C-C, obtenues augmentent quand on quitte de la base 6-311G(d) à la base cc-pVDZ. Ces valeurs augmentent quand on quitte de HF à DFT/B3LYP et à DFT/wB97XD. La méthode HF donne les plus petites valeurs des liaisons, tandis que DFT/B3LYP donne les plus grandes valeurs. Pour la liaison C-N les valeurs obtenues dans la base 6-311G(d) en utilisant les méthodes HF et DFT/wB97XD sont presque égales à  $10^{-3}$  près ; tandis que pour la liaison Zn-O les valeurs obtenues sont à  $10^{-2}$  près égales dans la base 6-311G(d) en utilisant les méthodes HF et DFT/wB97XD. Ceci est dû aux fonctions de corrélations des électrons sur les méthodes DFT

Dans le cas des liaisons Zn-N la méthode DFT/wB97XD donne les plus petites valeurs des liaisons, tandis que la méthode HF donne les plus grandes valeurs. Les longueurs des liaisons croient quand on quitte de la base 6-311G(d) à la base cc-pVDZ.

### c. Angle de liaison

Les angles de liaison sont les angles entres trois atomes. Elles sont données dans le tableau ci-dessous.

**Tableau 3.2** : Angle de liaison (en °) de la structure optimisée de la molécule C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>ZnO<sub>2</sub>

Angles	HF		DFT/B3LYP		DFT/wB97XD	
	6-311G(d)	cc-pVDZ	6-311G(d)	cc-pVDZ	6-311G(d)	cc-pVDZ
A(C <sub>5</sub> ,C <sub>1</sub> ,H <sub>6</sub> )	120.7921	120.498	121.603	121.1777	121.7217	121.3006

A(C <sub>5</sub> ,C <sub>1</sub> ,N <sub>34</sub> )	122.3437	122.4271	121.882	122.0028	121.8782	122.0012
A(H <sub>6</sub> ,C <sub>1</sub> ,N <sub>34</sub> )	116.864	117.0748	116.5144	116.8193	116.4	116.698
A(C <sub>3</sub> ,C <sub>2</sub> ,C <sub>7</sub> )	121.8845	121.7046	122.0636	121.8117	122.1944	122.0013
A(C <sub>3</sub> ,C <sub>2</sub> ,N <sub>34</sub> )	122.0648	121.9906	121.9669	121.8865	122.0058	121.9262
A(C <sub>7</sub> ,C <sub>2</sub> ,N <sub>34</sub> )	116.0495	116.3042	115.9677	116.3016	115.799	116.0723
A(C <sub>2</sub> ,C <sub>3</sub> ,C <sub>4</sub> )	116.5305	116.6265	116.3568	116.52	116.4455	116.5524
A(C <sub>2</sub> ,C <sub>3</sub> ,C <sub>8</sub> )	119.3129	119.4236	118.8803	119.0131	118.98	119.0844
A(C <sub>4</sub> ,C <sub>3</sub> ,C <sub>8</sub> )	124.1564	123.9496	124.7627	124.4668	124.5744	124.3631
A(C <sub>3</sub> ,C <sub>4</sub> ,C <sub>5</sub> )	120.3638	120.3223	120.5127	120.4307	120.4498	120.4244
A(C <sub>3</sub> ,C <sub>4</sub> ,H <sub>9</sub> )	119.2265	119.2042	119.1582	119.1141	119.1301	119.1067
A(C <sub>5</sub> ,C <sub>4</sub> ,H <sub>9</sub> )	120.4094	120.4732	120.3286	120.455	120.4196	120.4688
A(C <sub>1</sub> ,C <sub>5</sub> ,C <sub>4</sub> )	118.6695	118.6496	119.1408	119.1192	119.0452	119.0087
A(C <sub>1</sub> ,C <sub>5</sub> ,H <sub>10</sub> )	119.6763	119.6687	119.5759	119.5219	119.6102	119.5742
A(C <sub>4</sub> ,C <sub>5</sub> ,H <sub>10</sub> )	121.654	121.6816	121.2832	121.3588	121.3446	121.4171
A(C <sub>2</sub> ,C <sub>7</sub> ,C <sub>12</sub> )	116.5537	116.6592	116.2709	116.509	116.1942	116.3626
A(C <sub>2</sub> ,C <sub>7</sub> ,O <sub>33</sub> )	118.677	119.1637	119.5125	119.8968	119.361	119.7983
A(C <sub>12</sub> ,C <sub>7</sub> ,O <sub>33</sub> )	124.7692	124.177	124.2165	123.5941	124.4445	123.8391
A(C <sub>3</sub> ,C <sub>8</sub> ,C <sub>11</sub> )	118.5693	118.5628	118.8914	118.9224	118.7327	118.7386
A(C <sub>3</sub> ,C <sub>8</sub> ,H <sub>13</sub> )	120.001	119.9346	119.8995	119.7348	119.9527	119.8163
A(C <sub>11</sub> ,C <sub>8</sub> ,H <sub>13</sub> )	121.4294	121.5023	121.2088	121.3426	121.3144	121.445
A(C <sub>8</sub> ,C <sub>11</sub> ,C <sub>12</sub> )	122.457	122.3813	122.5748	122.4582	122.6313	122.5606
A(C <sub>8</sub> ,C <sub>11</sub> ,H <sub>14</sub> )	119.3188	119.3463	119.1403	119.1894	119.1426	119.143
A(C <sub>12</sub> ,C <sub>11</sub> ,H <sub>14</sub> )	118.2241	118.2723	118.2846	118.3523	118.2259	118.2963

A(C <sub>7</sub> ,C <sub>12</sub> ,C <sub>11</sub> )	121.2214	121.2675	121.3166	121.2849	121.2655	121.2521
A(C <sub>7</sub> ,C <sub>12</sub> ,H <sub>15</sub> )	118.4706	118.3704	118.1367	118.0838	118.2355	118.1672
A(C <sub>11</sub> ,C <sub>12</sub> ,H <sub>15</sub> )	120.3075	120.3617	120.5459	120.631	120.4985	120.5806
A(C <sub>17</sub> ,C <sub>16</sub> ,C <sub>21</sub> )	122.457	122.3813	122.5748	122.4582	122.6313	122.5606
A(C <sub>17</sub> ,C <sub>16</sub> ,C <sub>23</sub> )	119.3188	119.3463	119.1403	119.1894	119.1426	119.143
A(C <sub>21</sub> ,C <sub>16</sub> ,C <sub>23</sub> )	118.2241	118.2723	118.2846	118.3523	118.2259	118.2963
A(C <sub>16</sub> ,C <sub>17</sub> ,C <sub>18</sub> )	118.5693	118.5628	118.8914	118.9224	118.7327	118.7386
A(C <sub>16</sub> ,C <sub>17</sub> ,H <sub>24</sub> )	121.4294	121.5023	121.2088	121.3426	121.3144	121.445
A(C <sub>18</sub> ,C <sub>17</sub> ,H <sub>24</sub> )	120.001	119.9346	119.8995	119.7348	119.9527	119.8163
A(C <sub>17</sub> ,C <sub>18</sub> ,C <sub>19</sub> )	119.3129	119.4236	118.8803	119.0131	118.98	119.0844
A(C <sub>17</sub> ,C <sub>18</sub> ,C <sub>25</sub> )	124.1564	123.9496	124.7627	124.4668	124.5744	124.3631
A(C <sub>19</sub> ,C <sub>18</sub> ,C <sub>25</sub> )	116.5305	116.6265	116.3568	116.52	116.4455	116.5524
A(C <sub>18</sub> ,C <sub>19</sub> ,C <sub>20</sub> )	121.8845	121.7046	122.0636	121.8117	122.1944	122.0013
A(C <sub>18</sub> ,C <sub>19</sub> ,N <sub>35</sub> )	122.0648	121.9906	121.9669	121.8865	122.0058	121.9262
A(C <sub>20</sub> ,C <sub>19</sub> ,N <sub>35</sub> )	116.0495	116.3042	115.9677	116.3016	115.799	116.0723
A(C <sub>19</sub> ,C <sub>20</sub> ,C <sub>21</sub> )	116.5538	116.6592	116.2709	116.509	116.1942	116.3626
A(C <sub>19</sub> ,C <sub>20</sub> ,O <sub>32</sub> )	118.677	119.1637	119.5125	119.8968	119.361	119.7983
A(C <sub>21</sub> ,C <sub>20</sub> ,O <sub>32</sub> )	124.7692	124.177	124.2165	123.5941	124.4445	123.8391
A(C <sub>16</sub> ,C <sub>21</sub> ,C <sub>20</sub> )	121.2214	121.2675	121.3166	121.2849	121.2655	121.2521
A(C <sub>16</sub> ,C <sub>21</sub> ,H <sub>26</sub> )	120.3075	120.3617	120.5459	120.631	120.4985	120.5806
A(C <sub>20</sub> ,C <sub>21</sub> ,H <sub>26</sub> )	118.4706	118.3704	118.1367	118.0838	118.2355	118.1672
A(C <sub>18</sub> ,C <sub>25</sub> ,H <sub>22</sub> )	119.2265	119.2042	119.1582	119.1141	119.1301	119.1067
A(C <sub>18</sub> ,C <sub>25</sub> ,C <sub>28</sub> )	120.3638	120.3223	120.5127	120.4307	120.4498	120.4244

A(H <sub>22</sub> ,C <sub>25</sub> ,C <sub>28</sub> )	120.4094	120.4732	120.3286	120.455	120.4196	120.4688
A(C <sub>28</sub> ,C <sub>27</sub> ,H <sub>29</sub> )	120.7921	120.498	121.603	121.1777	121.7217	121.3006
A(C <sub>28</sub> ,C <sub>27</sub> ,N <sub>35</sub> )	122.3437	122.4271	121.882	122.0028	121.8782	122.0012
A(H <sub>29</sub> ,C <sub>27</sub> ,N <sub>35</sub> )	116.864	117.0748	116.5144	116.8193	116.4	116.698
A(C <sub>25</sub> ,C <sub>28</sub> ,C <sub>27</sub> )	118.6695	118.6496	119.1408	119.1192	119.0452	119.0087
A(C <sub>25</sub> ,C <sub>28</sub> ,H <sub>30</sub> )	121.654	121.6816	121.2832	121.3588	121.3446	121.4171
A(C <sub>27</sub> ,C <sub>28</sub> ,H <sub>30</sub> )	119.6763	119.6687	119.5759	119.5219	119.6102	119.5742
A(O <sub>32</sub> ,Zn <sub>31</sub> ,O <sub>33</sub> )	151.8975	143.0683	149.1921	135.5555	151.6435	136.0096
A(O <sub>32</sub> ,Zn <sub>31</sub> ,N <sub>34</sub> )	112.1884	117.3667	110.5941	118.752	110.4542	119.73
A(O <sub>32</sub> ,Zn <sub>31</sub> ,N <sub>35</sub> )	82.4828	82.2551	84.5432	84.2799	84.8425	84.6597
A(O <sub>33</sub> ,Zn <sub>31</sub> ,N <sub>34</sub> )	82.4828	82.2551	84.5432	84.2799	84.8425	84.6597
A(O <sub>33</sub> ,Zn <sub>31</sub> ,N <sub>35</sub> )	112.1883	117.3667	110.5941	118.752	110.454	119.73
A(N <sub>34</sub> ,Zn <sub>31</sub> ,N <sub>35</sub> )	118.8963	118.2836	122.2225	119.448	116.0095	114.9321
A(C <sub>20</sub> ,O <sub>32</sub> ,Zn <sub>31</sub> )	115.2595	115.1266	112.1399	112.2619	112.1439	112.0936
A(C <sub>7</sub> ,O <sub>33</sub> ,Zn <sub>31</sub> )	115.2595	115.1266	112.1399	112.2619	112.1438	112.0936
A(C <sub>1</sub> ,N <sub>34</sub> ,C <sub>2</sub> )	120.0246	119.9818	120.1372	120.0395	120.1728	120.0865
A(C <sub>1</sub> ,N <sub>34</sub> ,Zn <sub>31</sub> )	132.4425	132.8652	132.0216	132.6981	132.0519	132.542
A(C <sub>2</sub> ,N <sub>34</sub> ,Zn <sub>31</sub> )	107.5291	107.1492	107.8343	107.2596	107.7623	107.3706
A(C <sub>19</sub> ,N <sub>35</sub> ,C <sub>27</sub> )	120.0246	119.9818	120.1372	120.0395	120.1728	120.0865
A(C <sub>19</sub> ,N <sub>35</sub> ,Zn <sub>31</sub> )	107.5291	107.1492	107.8343	107.2596	107.7623	107.3706
A(C <sub>27</sub> ,N <sub>35</sub> ,Zn <sub>31</sub> )	132.4425	132.8652	132.0216	132.6981	132.0519	132.542

On constate que pour une majorité d'angles H-C-C, des noyaux aromatiques, les valeurs données par les différentes méthodes sont presque identiques et proches de 120°. La méthode DFT/wB97XD donne les plus petites valeurs des angles N-Zn-N, tandis que la

méthode DFT/B3LYP donne les plus grandes valeurs. Les valeurs des angles diminuent quand on quitte de la base 6-311G(d) à la base cc-pVDZ.

Pour les angles ( $O_{33}, Zn_{31}, N_{34}$ ) et ( $O_{32}, Zn_{31}, N_{35}$ ), les plus petites valeurs sont données par la méthode HF et les plus grandes par la méthode DFT/B3LYP. La valeur des angles diminue lorsque l'on passe de la base 6-311G(d) à la base cc-pVDZ. Pour les angles C-O-Zn la méthode DFT/wB97XD donne la plus petite valeur et la méthode HF donne les plus grandes valeurs. Lorsque l'on passe de la base 6-311G(d) à la base cc-pVDZ en utilisant les méthodes HF et DFT/wB97XD, la valeur des angles diminue, tandis que pour la méthode DFT/B3LYP elle augmente plutôt. Les valeurs obtenues par les méthodes DFT/wB97XD et DFT/B3LYP sont sensiblement égales à  $112^\circ$ , et elles passent  $115^\circ$  en utilisant la méthode HF. Nous constatons également que les valeurs des angles C-N-C données par les différentes méthodes sont presque identiques et proches de  $120^\circ$ . De même pour les angles  $C_{1-N_{34}-Zn_{31}}$  et  $C_{27-N_{35}-Zn_{31}}$  les valeurs sont presque identiques et proches de  $132^\circ$ . En outre pour les angles  $C_{2-N_{34}-Zn_{31}}$  et  $C_{19-N_{35}-Zn_{31}}$  ces valeurs sont de l'ordre de  $107^\circ$ .

### III.1.2. Les propriétés d'optique linéaire et non linéaire

#### a. Les propriétés microscopiques : la polarisabilité moyenne, l'anisotropie de polarisabilité et le moment dipolaire

La polarisabilité moyenne ou susceptibilité électrique moyenne est la facilité d'un matériau à se déformer sous l'action d'un champ électrique. Elle est notée  $\alpha$ , exprimée en  $C^2m^2J^{-1}$  ou en  $Cm^2v^{-1}$  et l'on a  $\alpha = 1,648777 \cdot 10^{-41} C^2m^2J^{-1}$ . Elle donne les informations sur la distribution des électrons dans la molécule. Elle est donnée par la formule [67] :

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (3.1)$$

Le moment dipolaire : est le produit d'une des charges d'un dipôle par la distance qui sépare ces deux charges. Il renseigne sur la polarité et la nature symétrique ou asymétrique d'une molécule. Il est noté  $\mu$  exprimé en (Cm), souvent en debyes (D) ( $1D = 3,33 \cdot 10^{-30} (Cm)$ ) et est donnée par la formule [67] :

$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2} \quad (3.2)$$

Un milieu est isotrope s'il garde les mêmes propriétés suivant une direction donnée.

L'Anisotropie de polarisabilité : est la propriété d'être dépendant de la direction ; elle présente les caractéristiques différentes selon son orientation, noté  $\Delta\alpha$  exprimé en  $C^2m^2J^{-1}$ .

$$\Delta\alpha = \frac{1}{2} [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{xx} - \alpha_{zz})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{yz}^2 + \alpha_{xz}^2)]^{1/2} \quad (3.3)$$

D'après le tableau 3.3, nous constatons que la polarisabilité moyenne et l'anisotropie de polarisabilité de notre molécule augmentent considérablement lorsqu'on passe de la méthode HF aux méthodes DFT quel que soit la base. Ceci est dû au fait que la méthode HF utilise uniquement les fonctions d'échange tandis que les méthodes DFT utilisent en plus les fonctions de corrélation. Nous constatons en outre que, les valeurs de la polarisabilité moyenne et de l'anisotropie de polarisabilité augmentent lorsqu'on passe de la base 6-311G(d) à la cc-pVDZ.

Dans le tableau 3.3, nous constatons que les composantes du moment dipolaire de la molécule suivant les axes Ox et Oy sont nulles quel que soit la méthode et la base utilisées, ceci nous montre que la molécule est une molécule symétrique suivant ces axes, et nous pouvons dire que la molécule est « non polaire » ou « apolaire » dans ces directions. Le moment dipolaire de la molécule n'est pas nul car il dépend aussi de sa composante suivant Oz qui n'est pas nulle mais qui décroît légèrement lorsqu'on passe des méthodes non corrélées (HF) aux méthodes corrélées (DFT). Quelque soit la méthode utilisée la valeur du moment dipolaire augmente quand on quitte de la base 6-311G(d) à la base cc-pVDZ. On conclut donc que cette molécule est polaire.

**Tableau 3.3 :** Moment dipolaire, composantes du tenseur de polarisabilité, polarisabilité moyenne et anisotropie de polarisabilité (la polarisabilité, l'anisotropie et la polarisabilité moyenne sont exprimées en  $C^2m^2J^{-1} \times 10^{-42}$  et le moment dipolaire en  $C.m \times 10^{-29}$ )

Paramètres	HF		DFT/B3LYP		DFT/wB97XD	
	6-311G(d)	cc-pVDZ	6-311G(d)	cc-pVDZ	6-311G(d)	cc-pVDZ
$\mu_x$	0	0	0	0	0	0
$\mu_y$	0	0	0	0	0	0
$\mu_z$	1.585	1.832	1.3170	1.632	1.444	1.799
$\alpha_{xx}$	4335.87	4615.18	5025.120	5408.630	4770.450	5185.290
$\alpha_{xy}$	591.504	562.281	569.960	524.852	659.858	562.676
$\alpha_{yy}$	3564.180	3373.120	3948.630	3540.190	3764.490	3337.850

$\alpha_{xz}$	0.00039	-0.00009	0.00029	0.00013	0.00176	0.00004
$\alpha_{yz}$	-0.00025	-0.00009	-0.00014	-0.00006	-0.00117	-0.00004
$\alpha_{zz}$	2348.048	2552.740	2447.660	2871.480	2495.760	2900.540
$\langle \alpha \rangle$	3416.035	3513.680	3807.140	3940.192	3676.904	3807.890
$\Delta\alpha$	1425.237	1446.230	1732.350	1733.960	1613.098	1637.370
$\mu$	1.585	1.832	1.317	1.632	1.444	1.799

### b. Les composantes de l'hyper-polarisabilité et l'hyper-polarisabilité moléculaire de premier ordre

L'hyper-polarisabilité caractérise la réponse non linéaire d'une unité élémentaire (liaison chimique, molécule) du matériau. Elle est très sensible à la structure moléculaire et dépend fortement du choix de la base utilisée. Dans le système international, hyper-polarisabilité moléculaire de premier ordre noté  $\beta$  est exprimée en  $C^3m^3J^{-2}$ , 1ua  $\beta = 3,206361 \cdot 10^{-53} C^3m^3J^{-2}$  et peut être calculée à partir des relations suivantes [67] :

$$\beta = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad (3.3)$$

Avec

$$\beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz}$$

$$\beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx}$$

$$\beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy}$$

La valeur des composantes du tenseur d'hyper-polarisabilité et de l'hyper-polarisabilité moléculaire de premier ordre de la molécule sont données dans le tableau 3.4.

**Tableau 3.4** : Les composantes du tenseur d'hyper-polarisabilité et hyper-polarisabilité moléculaire de premier ordre en  $C^3m^3J^{-2} \times 10^{-56}$

Paramètres	HF		DFT/B3LYP		DFT/wB97XD	
	6-311G(d)	cc-pVDZ	6-311G(d)	cc-pVDZ	6-311G(d)	cc-pVDZ

$\beta_{xxx}$	1.17	0.21	1.09	0.43	6.61	0.09
$\beta_{xxy}$	0.60	0.13	0.22	0.08	2.93	0.16
$\beta_{xyy}$	-0.08	-0.08	-0.02	-0.07	-0.58	-0.04
$\beta_{yyy}$	-0.14	-0.33	-0.12	0.12	-0.02	0.15
$\beta_{xxz}$	714382.7	653428.94	954601.28	963100.5	913208.7	904990.57
$\beta_{xyz}$	91804.84	62257.82	-69789.07	-117145	-74393.56	-67806.42
$\beta_{yyz}$	614556	605170.19	732552.24	705027	637935.75	631436.79
$\beta_{xzz}$	0.115	0.139	0.122	0.084	1.244	0.061
$\beta_{yzz}$	-0.265	0.048	-0.136	-0.183	-1.029	-0.107
$\beta_{zzz}$	341484.7	316177.58	356967.88	419493.5	378469.77	435109.71
$\beta_0$	1670423	1574776.72	2044121.4	2087621	1929614.2	1971537.08

Dans le tableau 3.4, nous remarquons que l'hyper-polarisabilité moléculaire de premier ordre  $\beta_0$  croît lorsqu'on va de la méthode HF aux méthodes DFT/B3LYP et DFT/wB97XD quel que soit la base considérée. Les plus grandes valeurs sont données par la méthode DFT/B3LYP et les petites par la méthode HF. Ceci est peut-être dû au fait que la méthode DFT/B3LYP utilise les fonctions d'échanges et corrélations tandis que la méthode DFT/wB97XD en plus de ces fonctions utilise les forces de dispersion (interactions de van der Waal). La méthode HF quant à elle utilise seulement les fonctions d'échanges.

Nous constatons également que pour la méthode HF lorsqu'on passe de la base 6-311G(d) à la base cc-pVDZ, la valeur de l'hyper-polarisabilité diminue tandis qu'elle augmente pour les méthodes DFT.

### III.1.3. Analyse des énergies

#### a. Propriétés thermochimiques

Les propriétés thermodynamiques de la molécule à savoir : l'énergie vibratoire du point zéro (ZPVE), la somme électronique avec correction d'énergie du point zéro ( $E_0$ ), la correction d'énergie thermique ( $W$ ), la correction d'énergie thermique d'enthalpie ( $E_H$ ), la somme

d'enthalpie électronique et thermique ( $H$ ), l'énergie thermique ( $E_{TH}$ ), la capacité calorifique ( $C_V$ ) et l'entropie ( $S$ ) sont données dans le tableau 3.5.

A partir du table 3.5, on constate une diminution de la valeur des énergies ZPVE,  $W$ ,  $E_H$  et  $E_{TH}$  en passant de la méthode HF aux méthodes DFT. La plus grande valeur est donnée par la méthode HF et la plus petite par la méthode DFT/B3LYP. En ce qui concerne la chaleur spécifique et l'entropie, leur valeur augmente quand on passe de la HF aux méthodes DFT ; les plus grandes valeurs étant données par la fonctionnelle B3LYP. Nous constatons également que la corrélation prise en compte par les méthodes DFT joue sur stabilité de la molécule car elle augmente considérablement la valeur de l'entropie qui est une grandeur qui caractérise les différents états d'un système.

**Tableau 3.5 : Propriétés thermodynamiques, les énergies sont exprimées en kcal/mol**

Paramètres	RHF		DFT/B3LYP		DFT/wB97XD	
	6-311G(d)	cc-pVDZ	6-311G(d)	cc-pVDZ	6-311G(d)	cc-pVDZ
ZPVE	174.1324	173.8719	162.5770	162.7493	164.5954	165.0005
W	184.5167	184.328435	173.67897	173.87099	175.600404	175.9511818
$E_H$	185.1097	184.9208	174.2720	174.4634	176.1928	176.5436
$E_0$	-1709924.34	-1709969.83	-1714652.440	-1714673.541	-1714443.6	-1714476.496
H	-1709913.36	-1709958.780	-1714640.740	-1714661.828	-1714432	-1714464.953
$E_{TH}$	184.5170	184.3280	173.6790	173.8710	175.6000	175.9510
$C_V$	65.7790	65.9710	71.0190	70.940	70.1680	69.9420
S	134.4920	135.7920	138.9670	139.5890	139.3790	137.8380

### b. Gap d'énergie

La notion de "GAP" apparait lorsqu'on considère la bande de valence (BV) (regroupant les états HOMO) complètement pleine et la bande de conduction (BC) (regroupant les états LUMO) vide tous à température nulle. Entre les deux bandes se trouve un intervalle d'énergie dans lequel un porteur de charge ne peut pas se retrouver, il s'agit d'une bande interdite. Cet intervalle est appelé **gap d'énergie**. Il est déterminé à l'aide des énergies LUMO et HOMO :

$$E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO}$$

**Le Potentiel d'ionisation** est l'énergie qu'il faut fournir à un atome neutre pour arracher un électron. Il est noté  $IP$  et est donné par :

$$IP = E_{cation} - E_0$$

où  $E_0$  est l'énergie de la molécule neutre, et d'après l'hypothèse de Koopmans par

$$IP = -E_{HOMO}$$

**L'Affinité électronique** est la quantité d'énergie dégagée à la suite de la capture d'un électron par un atome isolé. Plus elle est grande, plus la capture d'un électron par l'atome dégage de l'énergie et plus l'ion négatif résultant est stable. Elle est notée  $AE$  et donnée par la formule :

$$AE = E_0 - E_{anion}$$

Et dans l'hypothèse de Koopmans par

$$AE = -E_{LUMO}$$

**Le Potentiel chimique** est la variation d'énergie d'un système thermodynamique due à la variation de la quantité (nombre de moles) de cette espèce dans ce système, il est donné par la relation :

$$\mu_{CP} = -(IP + AE)/2$$

**La Dureté chimique** qui est la mesure de la résistance à la déformation plastique localisée, est définie par

$$\eta = \frac{IP - EA}{2}$$

**La Mollesse** est l'inverse de la **dureté** est donnée par

$$S = 1/\eta$$

**L'électronégativité** est la grandeur physique qui caractérise la capacité d'une molécule à attirer les électrons lors de la formation d'une liaison chimique avec une autre molécule. Elle est donnée par la relation

$$\chi = -\mu_{CP}$$

L'indice d'électrophile est basé sur la stabilisation énergétique maximale d'une espèce résultant de l'acceptation de charge. Il est défini par

$$\omega = \frac{\mu_{CP}^2}{2\eta} = \frac{\chi^2}{2\eta}$$

L'électronégativité et la Dureté sont utilisées pour expliquer une variété de phénomènes chimique. Nous avons regroupé la valeur de ces grandeurs dans le tableau 3.6.

A partir du tableau 3.6, nous remarquons que la valeur maximale de  $E_{\text{gap}}$  de la molécule est donnée par la méthode HF par contre la valeur minimale est donnée par la méthode DFT/B3LYP. Ceci peut être dû au fait que la méthode HF utilise uniquement les fonctions d'échanges tandis que la méthode DFT/B3LYP utilise les fonctions d'échanges et de corrélations et la méthode DFT/wB97XD utilise en plus des fonctions d'échanges et de corrélations, les forces de dispersion et les interactions de type van der Waal. La valeur de l'énergie gap obtenu en utilisant la méthode DFT/B3LYP est proche de celle trouvée dans la littérature (3,36 eV) [28].

Nous pouvons également constater au regard des méthodes HF et DFT/wB97XD que notre molécule est un isolant tandis qu'avec la méthode DFT/B3LYP, on peut conclure que notre molécule est un semi-conducteur organique. Le fait que la méthode DFT/wB97XD nous donne des valeurs très élevées est dû au fait que notre système est non lié et par conséquent elle n'est pas adaptée pour l'étude des propriétés électroniques de notre molécule. Nous savons que la méthode DFT/B3LYP permet d'obtenir les meilleurs résultats alors on peut simplement dire que notre molécule est un semi-conducteur organique. La méthode DFT/B3LYP donne aussi l'état la plus stable de la molécule c'est-à-dire la plus petite énergie dans la base cc-pVDZ soit (-74360.449 eV).

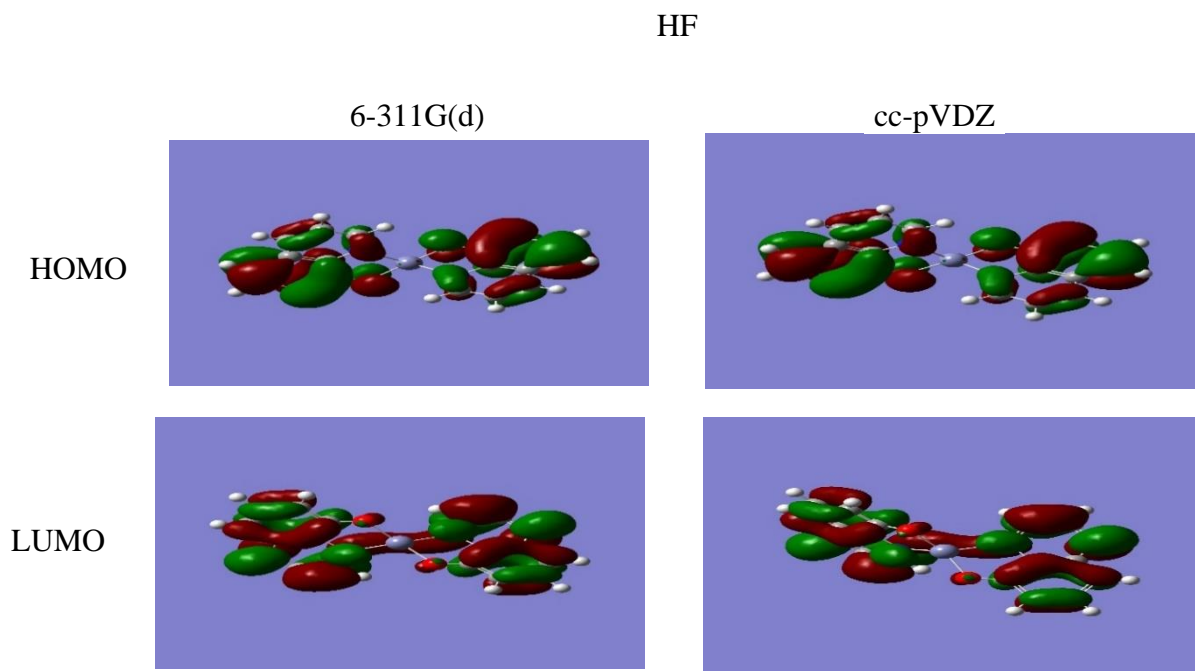
**Tableau 3.6 :** Gap d'énergie, potentiel d'ionisation, affinité électronique, potentiel chimique, mollesse, électronégativité, indice d'électrophile. Les énergies sont données en eV.

Paramètres	HF		DFT/B3LYP		DFT/wB97XD	
	6-311G(d)	cc-pVDZ	6-311G(d)	cc-pVDZ	6-311G(d)	cc-pVDZ
$E_{\text{LUMO}}$	1.899	1.843	-1.884	-1.899	-0.066	-0.102
$E_{\text{HOMO}}$	-7.418	-7.405	-5.393	-5.359	-7.191	-7.239

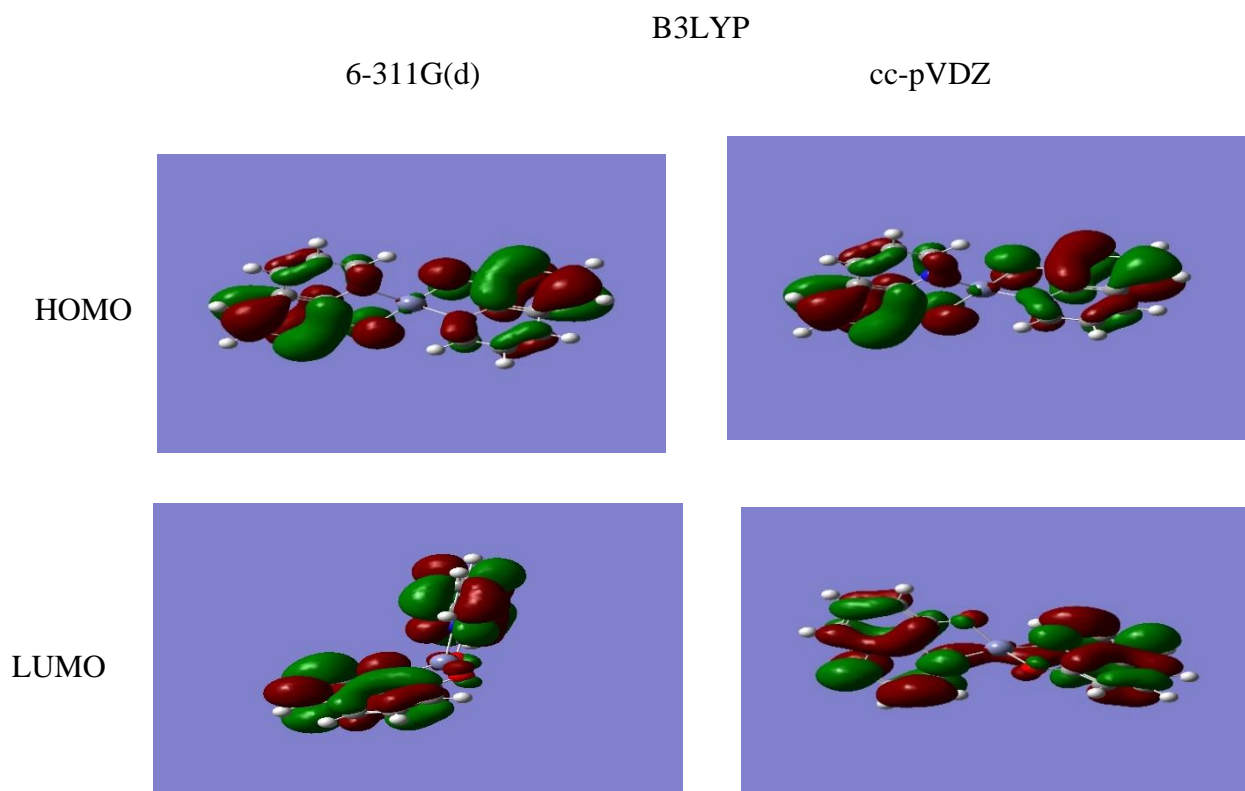
$E_{\text{gap}}$	9,317	9,248	3,509	3,46	7,125	7,137
$E_0$	-74155.003	-74156.965	-74359.527	-74360.449	-74350.559	-74352.003
$E_{\text{cation}}$	-74148.665	-74150.639	-74352.777	-74353.736	-74343.3001	-74344.788
$E_{\text{anion}}$	-74153.846	-74155.892	-74360.078	-74361.019	-74350.673	-74352.159
IP	6.338	6.326	6.75	6.713	7.259	7.215
AE	-1.157	-1.073	0.551	0.57	0.114	0.156
$\mu_{\text{CP}}$	-2.5905	-2.626	-3.651	-3.642	-3.686	-3.685
$\eta$	3.7475	0.5365	3.0995	3.0715	3.57245	3.5295
S	0.267	1.864	0.323	0.326	0.279	0.283
$\chi$	2.5905	-0.5365	3.6505	3.6415	3.68645	3.6855
$\omega$	0.895	0.268	2.149	2.158	1.902	1.924

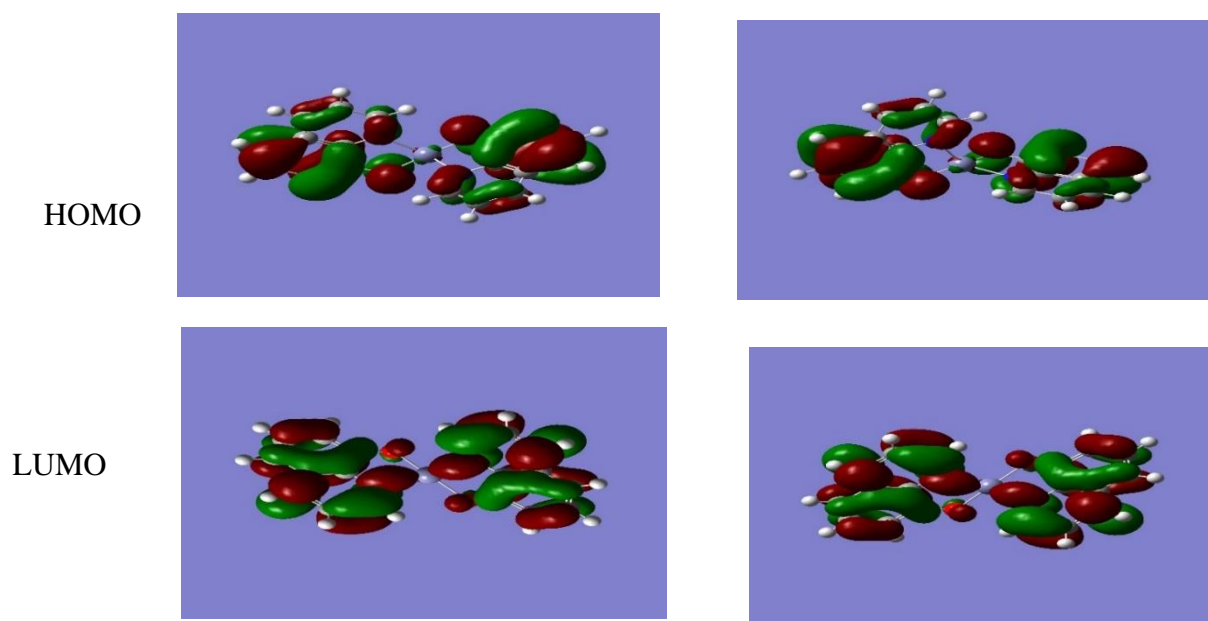
### c. Diagramme d'orbitale moléculaire HOMO-LUMO

Nous avons regroupé sur la figure 3.2 les orbitales moléculaires HOMO et LUMO de notre molécule. Nous constatons sur cette figure que pour la HF, les orbitales HOMO sont localisées sur les deux ligands quinoléines alors que les LUMO sont localisées aussi bien sur les deux ligands que sur l'atome de zinc. Pour les méthodes DFT, les orbitales HOMO et LUMO sont localisées sur tout le complexe aussi bien sur les deux ligands liés que sur les atomes de Zn. On peut conclure que la délocalisation des électrons peut être attribuée à la forte nature électroattractrice de ce groupe, conduisant à une stabilité élevée du complexe [28]. Les couleurs rouge et verte indiquent les orbitales positives (faible densité) et négatives (forte densité) respectivement [68].



*Figure 3.2.a : Courbes 3D HOMO et LUMO des orbitales moléculaires obtenues en utilisant la méthode HF.*





*Figure 3.2.b : Courbes 3D HOMO et LUMO des orbitales moléculaires obtenues en utilisant les méthodes DFT/B3LYP et DFT/WB97XD.*

### III.1.4. Propriétés optoélectroniques

La polarisabilité moyenne et le moment dipolaire totale jouent un rôle fondamental dans la détermination de la dynamique structurale, l'orientation et les propriétés thermodynamiques du système. Nous avons regroupé dans le tableau 3.7, les propriétés optoélectroniques tel que le champ électrique moyen ( $E$ ), la densité de polarisation ( $P$ ), le déplacement électrique ( $D$ ), la susceptibilité électrique moyenne ( $\chi_e$ ), le coefficient diélectrique relatif ( $\epsilon_r$ ), la constante diélectrique ( $\epsilon$ ) et l'indice de réfraction ( $n$ ).

Le déplacement électrique est donné par :

$$D = \epsilon_0 E + P \text{ avec } P = \epsilon_0 \chi E \quad (3.4)$$

$$D = \epsilon_0 E + \epsilon_0 \chi E = \epsilon_0 (1 + \chi) E \text{ avec } (1 + \chi) = \epsilon_r ; \epsilon_r \epsilon_r = \epsilon \text{ et } n = (1 + \chi)^{1/2} \quad (3.5)$$

Ici, nous avons utilisées les relations suivantes [69] :

$$P = \mu / V \quad \text{et} \quad E = \mu / \alpha_{tot} \quad (3.6)$$

avec  $\alpha_{tot}$  la polarisabilité moyenne

Pour le calcul de la densité de polarisation ( $P$ ) on a tout d'abord calculé le volume  $V$  à partir du rayon obtenu après optimisation de notre molécule.

Les valeurs du tableau 3.7 montrent qu'on a une forte valeur du champ électrique de l'ordre de  $10^9 \text{ V.m}^{-1}$ . On constate ici que le champ électrique moyen, la densité de polarisation et le déplacement électrique ont leurs valeurs maximales en utilisant la méthode HF dans la base cc-pVDZ. La susceptibilité électrique moyenne, le coefficient diélectrique relatif et l'indice de réfraction ont leurs valeurs maximales en utilisant la méthode DFT/wB97XD dans la base 6-311G(d) et leurs valeurs minimales en utilisant la méthode HF dans la base 6-311G(d).

**Tableau 3.7 : Paramètres optoélectroniques**

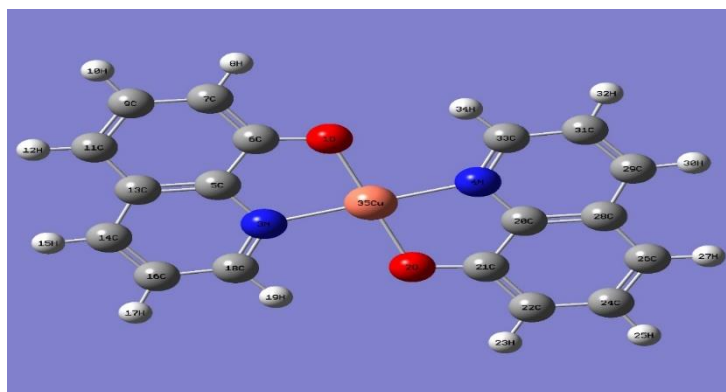
Paramètres	HF		DFT/B3LYP		DFT/wB97XD	
	6-311G(d)	cc-pVDZ	6-311G(d)	cc-pVDZ	6311G(d)	cc-pVDZ
$E \times 10^9 (\text{V.m}^{-1})$	4.642	5.216	3.459	4.143	3.928	4.720
$P \times 10^{-3} (\text{C.m}^{-2})$	82.553	129.629	87.992	110.546	110.841	93.475
$\chi_e$	2.008	2.807	2.873	3.014	3.187	2.237
$\epsilon_r$	3.008	3.807	3.873	4.014	4.187	3.237
$\epsilon \times 10^{-12} (\text{F.m}^{-1})$	26.638	33.706	34.293	35.537	37.072	28.658
$n$	1.735	1.951	1.968	2.003	2.046	1.799
$D \times 10^{-3} (\text{C.m}^{-2})$	123.653	175.811	118.618	147.228	145.619	133.266

## III.2. Cas de la molécule $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{CuO}_2$ (CuQ2)

### III.2.1. Géométrie de la molécule

#### a. Structure optimisée de la molécule

La molécule la plus optimisée est obtenu avec la méthode DFT/B3LYP dans la base 6-311G(d) car elle a la plus petite énergie



**Figure 3.3** – Structure géométrie de la molécule  $C_{18}H_{12}N_2CuO_2$

### b. Longueurs des liaisons

Nous constatons ici que les longueurs des liaisons C-N, C-O, C-H, Cu-O, C-C, obtenues augmentent quand on passe de la base 6-311G(d) à la base cc-pVDZ. Dans le cas des liaisons Cu-N la méthode DFT/wB97XD donne les plus petites valeurs des liaisons dans la base 6-311G(d), tandis que la méthode DFT/B3LYP donne les plus grandes valeurs dans la base cc-pVDZ.

Une autre remarque majeure est le fait qu'on n'a pas pu obtenir de résultats en utilisant les méthodes ab-initio HF. Ceci est dû au fait que bien que la molécule soit neutre, elle possède un nombre d'électrons impair (179 électrons), contrairement au  $ZnQ_2$  qui possède (180 électrons). Donc on peut conclure qu'il est causé par l'atome de cuivre car le cuivre et le zinc étant sur la même ligne ils ont le même nombre de couches occupées mais comme ils n'appartiennent pas à la même colonne, ils n'ont pas le même nombre d'électron dans leur couche externe ; on sait qu'un atome appartenant à la n-ième colonne contient n-électrons sur sa couche externe et comme le cuivre est à la onzième colonne et le zinc à la douzième, il possède un électron de moins que le zinc dans sa couche externe.

**Tableau 3.8** : Longueurs de liaison (en Å) de la structure optimisée de la molécule  $C_{18}H_{12}N_2CuO_2$ .

Liaisons	DFT/B3LYP		DFT/wB97XD		Liaisons	DFT/B3LYP		DFT/wB97XD	
	6-311G(d)	cc-pVDZ	6-311G(d)	cc-pVDZ		6-311G(d)	cc-pVDZ	6-311G(d)	cc-pVDZ
R(O <sub>1</sub> ,C <sub>6</sub> )	1.3069	1.3138	1.3007	1.3078	R(C <sub>14</sub> ,H <sub>15</sub> )	1.0863	1.0933	1.0861	1.0926
R(O <sub>1</sub> ,Cu <sub>35</sub> )	1.9337	1.9458	1.9198	1.9339	R(C <sub>14</sub> ,C <sub>16</sub> )	1.3775	1.3827	1.372	1.3769
R(O <sub>2</sub> ,C <sub>21</sub> )	1.3067	1.3139	1.3007	1.3078	R(C <sub>16</sub> ,H <sub>17</sub> )	1.0838	1.091	1.0833	1.0899
R(O <sub>2</sub> ,Cu <sub>35</sub> )	1.9346	1.9458	1.9195	1.9339	R(C <sub>16</sub> ,C <sub>18</sub> )	1.4087	1.4123	1.4066	1.4099

R(N <sub>3</sub> ,C <sub>5</sub> )	1.3631	1.3651	1.3601	1.362	R(C <sub>18</sub> ,H <sub>19</sub> )	1.0843	1.0923	1.0847	1.0921
R(N <sub>3</sub> ,C <sub>18</sub> )	1.3219	1.3265	1.3151	1.3195	R(C <sub>20</sub> ,C <sub>21</sub> )	1.4389	1.4406	1.4373	1.4391
R(N <sub>3</sub> ,Cu <sub>35</sub> )	1.9792	2.0041	1.969	1.9925	R(C <sub>20</sub> ,C <sub>28</sub> )	1.4208	1.4254	1.4104	1.4149
R(N <sub>4</sub> ,C <sub>20</sub> )	1.3631	1.3651	1.36	1.362	R(C <sub>21</sub> ,C <sub>22</sub> )	1.3952	1.3993	1.3884	1.3922
R(N <sub>4</sub> ,C <sub>33</sub> )	1.3219	1.3265	1.3151	1.3195	R(C <sub>22</sub> ,H <sub>23</sub> )	1.0845	1.0914	1.0842	1.0906
R(N <sub>4</sub> ,Cu <sub>35</sub> )	1.9795	2.0042	1.9694	1.9925	R(C <sub>22</sub> ,C <sub>24</sub> )	1.4083	1.413	1.4075	1.4118
R(C <sub>5</sub> ,C <sub>6</sub> )	1.439	1.4406	1.4373	1.4391	R(C <sub>24</sub> ,H <sub>25</sub> )	1.0862	1.0933	1.0858	1.0923
R(C <sub>5</sub> ,C <sub>13</sub> )	1.4208	1.4254	1.4104	1.415	R(C <sub>24</sub> ,C <sub>26</sub> )	1.3819	1.3862	1.3757	1.3798
R(C <sub>6</sub> ,C <sub>7</sub> )	1.3953	1.3993	1.3884	1.3922	R(C <sub>26</sub> ,H <sub>27</sub> )	1.0847	1.0914	1.0845	1.0906
R(C <sub>7</sub> ,H <sub>8</sub> )	1.0845	1.0914	1.0843	1.0906	R(C <sub>26</sub> ,C <sub>28</sub> )	1.4145	1.4191	1.413	1.4175
R(C <sub>7</sub> ,C <sub>9</sub> )	1.4083	1.413	1.4074	1.4118	R(C <sub>28</sub> ,C <sub>29</sub> )	1.417	1.4203	1.4149	1.4183
R(C <sub>9</sub> ,H <sub>10</sub> )	1.0862	1.0933	1.0858	1.0923	R(C <sub>29</sub> ,H <sub>30</sub> )	1.0863	1.0933	1.0861	1.0926
R(C <sub>9</sub> ,C <sub>11</sub> )	1.3819	1.3862	1.3758	1.3798	R(C <sub>29</sub> ,C <sub>31</sub> )	1.3775	1.3827	1.372	1.3769
R(C <sub>11</sub> ,H <sub>12</sub> )	1.0847	1.0914	1.0845	1.0906	R(C <sub>31</sub> ,H <sub>32</sub> )	1.0838	1.091	1.0833	1.0899
R(C <sub>11</sub> ,C <sub>13</sub> )	1.4145	1.4191	1.4129	1.4175	R(C <sub>31</sub> ,C <sub>33</sub> )	1.4087	1.4123	1.4066	1.4099
R(C <sub>13</sub> ,C <sub>14</sub> )	1.417	1.4202	1.415	1.4183	R(C <sub>33</sub> ,H <sub>34</sub> )	1.0843	1.0923	1.0846	1.0921

### c. Angle de liaison

**Tableau 3.9 :** Angle de liaison (en °) de la structure optimisée de la molécule  $C_{18}H_{12}N_2CuO_2$

Angles	DFT/B3LYP		DFT/wB97XD	
	6-311G(d)	cc-pVDZ	6-311G(d)	cc-pVDZ
A(C <sub>6</sub> ,O <sub>1</sub> ,Cu <sub>35</sub> )	112.2729	112.2024	112.5113	112.3005
A(C <sub>21</sub> ,O <sub>2</sub> ,Cu <sub>35</sub> )	112.3083	112.1969	112.5482	112.3016
A(C <sub>5</sub> ,N <sub>3</sub> ,C <sub>18</sub> )	120.4419	120.4238	120.4285	120.4765
A(C <sub>5</sub> ,N <sub>3</sub> ,Cu <sub>35</sub> )	110.2745	110.101	110.2641	110.1068
A(C <sub>18</sub> ,N <sub>3</sub> ,Cu <sub>35</sub> )	129.2834	129.4752	129.3064	129.4167
A(C <sub>20</sub> ,N <sub>4</sub> ,C <sub>33</sub> )	120.4319	120.4256	120.4261	120.4765
A(C <sub>20</sub> ,N <sub>4</sub> ,Cu <sub>35</sub> )	110.3128	110.0957	110.2679	110.108

A(C <sub>33</sub> ,N <sub>4</sub> ,Cu <sub>35</sub> )	129.2552	129.4787	129.3051	129.4155
A(N <sub>3</sub> ,C <sub>5</sub> ,C <sub>6</sub> )	114.9837	115.1652	114.7996	114.9887
A(N <sub>3</sub> ,C <sub>5</sub> ,C <sub>13</sub> )	122.2068	122.1888	122.2878	122.2346
A(C <sub>6</sub> ,C <sub>5</sub> ,C <sub>13</sub> )	122.8095	122.646	122.9126	122.7767
A(O <sub>1</sub> ,C <sub>6</sub> ,C <sub>5</sub> )	118.0167	118.3911	117.8517	118.2904
A(O <sub>1</sub> ,C <sub>6</sub> ,C <sub>7</sub> )	125.5959	124.9935	125.8357	125.2156
A(C <sub>5</sub> ,C <sub>6</sub> ,C <sub>7</sub> )	116.3873	116.6154	116.3126	116.494
A(C <sub>6</sub> ,C <sub>7</sub> ,H <sub>8</sub> )	118.7311	118.7002	118.8206	118.7908
A(C <sub>6</sub> ,C <sub>7</sub> ,C <sub>9</sub> )	120.7697	120.7194	120.7364	120.7082
A(H <sub>8</sub> ,C <sub>7</sub> ,C <sub>9</sub> )	120.4992	120.5805	120.4429	120.501
A(C <sub>7</sub> ,C <sub>9</sub> ,H <sub>10</sub> )	118.1588	118.2214	118.1298	118.1792
A(C <sub>7</sub> ,C <sub>9</sub> ,C <sub>11</sub> )	122.8267	122.7132	122.8759	122.7861
A(H <sub>10</sub> ,C <sub>9</sub> ,C <sub>11</sub> )	119.0145	119.0654	118.9943	119.0348
A(C <sub>9</sub> ,C <sub>11</sub> ,H <sub>12</sub> )	121.1244	121.2428	121.234	121.3138
A(C <sub>9</sub> ,C <sub>11</sub> ,C <sub>13</sub> )	118.9023	118.9313	118.7417	118.7574
A(H <sub>12</sub> ,C <sub>11</sub> ,C <sub>13</sub> )	119.9733	119.8258	120.0243	119.9288
A(C <sub>5</sub> ,C <sub>13</sub> ,C <sub>11</sub> )	118.3044	118.3748	118.4207	118.4776
A(C <sub>5</sub> ,C <sub>13</sub> ,C <sub>14</sub> )	116.1209	116.2107	116.1694	116.2352
A(C <sub>11</sub> ,C <sub>13</sub> ,C <sub>14</sub> )	125.5747	125.4146	125.4099	125.2872
A(C <sub>13</sub> ,C <sub>14</sub> ,H <sub>15</sub> )	119.2564	119.2217	119.2454	119.2241
A(C <sub>13</sub> ,C <sub>14</sub> ,C <sub>16</sub> )	120.4806	120.4146	120.4513	120.4189
A(H <sub>15</sub> ,C <sub>14</sub> ,C <sub>16</sub> )	120.263	120.3637	120.3033	120.357
A(C <sub>14</sub> ,C <sub>16</sub> ,H <sub>17</sub> )	121.1329	121.1745	121.2107	121.2483

A(C <sub>14</sub> ,C <sub>16</sub> ,C <sub>18</sub> )	119.5387	119.4867	119.4233	119.3728
A(H <sub>17</sub> ,C <sub>16</sub> ,C <sub>18</sub> )	119.3283	119.3389	119.366	119.3788
A(N <sub>3</sub> ,C <sub>18</sub> ,C <sub>16</sub> )	121.2111	121.2755	121.2396	121.262
A(N <sub>3</sub> ,C <sub>18</sub> ,H <sub>19</sub> )	116.0154	116.0661	115.9581	115.9577
A(C <sub>16</sub> ,C <sub>18</sub> ,H <sub>19</sub> )	122.7735	122.6585	122.8023	122.7803
A(N <sub>4</sub> ,C <sub>20</sub> ,C <sub>21</sub> )	114.9812	115.1669	114.7989	114.9882
A(N <sub>4</sub> ,C <sub>20</sub> ,C <sub>28</sub> )	122.211	122.1873	122.2933	122.2347
A(C <sub>21</sub> ,C <sub>20</sub> ,C <sub>28</sub> )	122.8078	122.6459	122.9078	122.7771
A(O <sub>2</sub> ,C <sub>21</sub> ,C <sub>20</sub> )	118.0004	118.3939	117.8294	118.2901
A(O <sub>2</sub> ,C <sub>21</sub> ,C <sub>22</sub> )	125.6018	124.9918	125.8465	125.2159
A(C <sub>20</sub> ,C <sub>21</sub> ,C <sub>22</sub> )	116.3977	116.6143	116.324	116.494
A(C <sub>21</sub> ,C <sub>22</sub> ,H <sub>23</sub> )	118.7345	118.6999	118.8304	118.7912
A(C <sub>21</sub> ,C <sub>22</sub> ,C <sub>24</sub> )	120.7629	120.7194	120.7265	120.7079
A(H <sub>23</sub> ,C <sub>22</sub> ,C <sub>24</sub> )	120.5026	120.5807	120.4431	120.5009
A(C <sub>22</sub> ,C <sub>24</sub> ,H <sub>25</sub> )	118.1594	118.2211	118.1315	118.1792
A(C <sub>22</sub> ,C <sub>24</sub> ,C <sub>26</sub> )	122.8264	122.714	122.8803	122.7864
A(H <sub>25</sub> ,C <sub>24</sub> ,C <sub>26</sub> )	119.0142	119.0649	118.9882	119.0344
A(C <sub>24</sub> ,C <sub>26</sub> ,H <sub>27</sub> )	121.1239	121.2425	121.2276	121.3134
A(C <sub>24</sub> ,C <sub>26</sub> ,C <sub>28</sub> )	118.9036	118.932	118.7445	118.7575
A(H <sub>27</sub> ,C <sub>26</sub> ,C <sub>28</sub> )	119.9724	119.8255	120.0279	119.9291
A(C <sub>20</sub> ,C <sub>28</sub> ,C <sub>26</sub> )	118.3016	118.3745	118.4168	118.4772
A(C <sub>20</sub> ,C <sub>28</sub> ,C <sub>29</sub> )	116.1224	116.2109	116.167	116.2351
A(C <sub>26</sub> ,C <sub>28</sub> ,C <sub>29</sub> )	125.576	125.4146	125.4162	125.2877

A(C <sub>28</sub> ,C <sub>29</sub> ,H <sub>30</sub> )	119.2588	119.2214	119.2487	119.2242
A(C <sub>28</sub> ,C <sub>29</sub> ,C <sub>31</sub> )	120.4777	120.4148	120.4492	120.4189
A(H <sub>30</sub> ,C <sub>29</sub> ,C <sub>31</sub> )	120.2636	120.3638	120.3021	120.3569
A(C <sub>29</sub> ,C <sub>31</sub> ,H <sub>32</sub> )	121.1347	121.1749	121.2065	121.2482
A(C <sub>29</sub> ,C <sub>31</sub> ,C <sub>33</sub> )	119.538	119.4868	119.4266	119.3729
A(H <sub>32</sub> ,C <sub>31</sub> ,C <sub>33</sub> )	119.3273	119.3383	119.3669	119.3789
A(N <sub>4</sub> ,C <sub>33</sub> ,C <sub>31</sub> )	121.219	121.2745	121.2378	121.2618
A(N <sub>4</sub> ,C <sub>33</sub> ,H <sub>34</sub> )	116.0137	116.0667	115.9641	115.9578
A(C <sub>31</sub> ,C <sub>33</sub> ,H <sub>34</sub> )	122.7673	122.6587	122.7982	122.7804
A(O <sub>1</sub> ,Cu <sub>35</sub> ,O <sub>2</sub> )	179.9991	179.9935	179.9557	179.993
A(O <sub>1</sub> ,Cu <sub>35</sub> ,N <sub>3</sub> )	84.4521	84.1404	84.573	84.3136
A(O <sub>1</sub> ,Cu <sub>35</sub> ,N <sub>4</sub> )	95.603	95.8571	95.4451	95.6869
A(O <sub>2</sub> ,Cu <sub>35</sub> ,N <sub>3</sub> )	95.5476	95.8558	95.4266	95.6873
A(O <sub>2</sub> ,Cu <sub>35</sub> ,N <sub>4</sub> )	84.3973	84.1467	84.5552	84.3121
A(N <sub>3</sub> ,Cu <sub>35</sub> ,N <sub>4</sub> )	179.5877	179.9786	179.8438	179.9951

On constate que la méthode DFT/wB97XD donne la plus grande valeur des angles N-Cu-N, tandis que la méthode DFT/B3LYP donne la plus petite. Les valeurs des angles augmentent quand on passe de la base 6-311G(d) à la base cc-pVDZ. Les angles (O<sub>1</sub>, Cu<sub>35</sub>, O<sub>2</sub>) et (O<sub>1</sub>, Cu<sub>35</sub>, N<sub>3</sub>) sont presque identiques et sensiblement égales à 180°.

Pour les angles (O<sub>1</sub>, Cu<sub>35</sub>, N<sub>3</sub>) et (O<sub>2</sub>, Cu<sub>35</sub>, N<sub>4</sub>), les plus petites valeurs sont données par la méthode DFT/B3LYP et les plus grandes par la méthode DFT/wB97XD. On peut aussi remarquer que ces angles presque égaux quand on considère la même base et la même fonctionnelle. Nous constatons également que les valeurs des angles C-N-C données par les différentes méthodes sont presque identiques et légèrement supérieur de 120°. De même pour les angles (C<sub>18</sub>, N<sub>3</sub>, Cu<sub>35</sub>) et les valeurs sont presque identiques et proche de 129°. En outre pour les angles (C<sub>5</sub>, N<sub>3</sub>, Cu<sub>35</sub>) ces valeurs sont de l'ordre de 110°.

### III.2.2. Les propriétés optiques non linéaires

#### a. Les propriétés microscopiques : la polarisabilité moyenne, l'anisotropie de polarisabilité et le moment dipolaire

Nous avons regroupé dans le tableau 3.10 le moment dipolaire et ses composantes, la valeur des composantes du tenseur de polarisabilité, polarisabilité moyenne et l'anisotropie de polarisabilité. On constate que la polarisabilité moyenne et l'anisotropie de polarisabilité de notre molécule augmentent considérablement lorsqu'on passe de la base 6-311G(d) à la base cc-pVDZ. En considérant la même base, ces paramètres diminuent lorsqu'on passe de la méthode DFT/B3LYP à la méthode DFT/wB97XD. Ceci est du fait que la méthode DFT/B3LYP utilise les fonctions d'échanges et de corrélations tandis que la méthode DFT/wB97XD utilise en plus les forces de dispersions et les interactions de type van der Waal.

Dans le tableau 3.10, nous constatons aussi que le moment dipolaire décroît fortement lorsqu'on passe de la base 6-311G(d) à la base cc-pVDZ. Mais en considérant la même base, il décroît lorsqu'on passe de la méthode DFT/B3LYP à la méthode DFT/wB97XD. On conclut donc que cette molécule est polaire.

*Tableau 3.10 : Moment dipolaire, composantes du tenseur de polarisabilité, polarisabilité moyenne et anisotropie de polarisabilité (la polarisabilité, l'anisotropie et la polarisabilité moyenne sont exprimées en  $C^2m^2J^{-1} \times 10^{-42}$  et le moment dipolaire en  $C.m \times 10^{-33}$ )*

Paramètres	DFT/B3LYP		DFT/wB97XD	
	6-311G(d)	cc-pVDZ	6-311G(d)	cc-pVDZ
$\mu_x$	-123.21	-13.32	-63.27	6.66
$\mu_y$	6.66	3.33	46.62	0
$\mu_z$	-955.71	43.29	945.72	-16.65
$\alpha_{xx}$	5778.135	6117.330	5446.784	5724.085
$\alpha_{xy}$	-269.736	277.977	-257.087	269.194
$\alpha_{yy}$	4886.603	4938.544	4736.979	4787.963
$\alpha_{xz}$	6.118	1.441	-0.765	0.505
$\alpha_{yz}$	-0.330	-0.023	0.423	0.186

$\alpha_{zz}$	1397.539	1405.086	1394.390	1397.204
$\langle \alpha \rangle$	4020.759	4153.653	3859.385	3969.751
$\Delta\alpha$	2854.582	3022.571	2669.044	2807.590
$\mu$	96.364	4.542	94.880	1.793

### b. Les composantes de l'hyper-polarisabilité et hyper-polarisabilité moléculaire de premier ordre

Le tableau 3.11 nous donne l'hyper-polarisabilité moléculaire de premier ordre de la molécule. On remarque que l'hyper-polarisabilité moléculaire de premier ordre  $\beta_{\text{mol}}$  décroît lorsqu'on va de la méthode DFT/B3LYP à la méthode DFT/wB97XD quel que soit la base considérée. On constate aussi que quand on passe de la base 6311G(d) à la base cc-pVDZ les valeurs de l'hyper-polarisabilité diminuent.

*Tableau 3.11 : Les composantes du tenseur d'hyper-polarisabilité et hyper-polarisabilité moléculaire de premier ordre de la molécule  $\text{CuQ}_2$  en  $\text{C}^3\text{m}^3\text{J}^2 \times 10^{-53}$*

PARAMETRES	DFT/B3LYP		DFT/wB97XD	
	6-311G(d)	cc-pVDZ	6-311G(d)	cc-pVDZ
$\beta_{xxx}$	8.21	-1.25	4.63	-0.06
$\beta_{xxy}$	-0.41	-0.08	-1.44	0.02
$\beta_{xyy}$	0.24	-0.04	-0.21	0.01
$\beta_{yyy}$	-0.43	0.04	-0.08	-0.001
$\beta_{xxz}$	10.13	0.25	8.25	-0.08
$\beta_{xyz}$	2.07	-0.02	2.88	-0.05
$\beta_{yyz}$	3.76	0.29	1.18	-0.19
$\beta_{xzz}$	-0.03	-0.03	0.003	0.004
$\beta_{yzz}$	0.0027	-0.0026	0.023	0.001
$\beta_{zzz}$	0.776	-0.186	0.735	-0.052

$\beta_{\text{mole}}$	16.93	1.37	11.19	0.33
-----------------------	-------	------	-------	------

### III.2.3. Analyse des énergies

#### a. Propriétés thermochimiques

*Tableau 3.12 : Propriétés thermodynamiques, les énergies sont exprimées en kcal/mol*

Paramètres	DFT/B3LYP		DFT/wB97XD	
	6-311G(d)	cc-pVDZ	6-311G(d)	cc-pVDZ
ZPVE	162.873	154.239	164.707	165.091
W	173.777	164.653	175.557	175.902
$E_H$	174.369	165.245	176.150	176.495
$E_0$	-1627519.808	-1627526.29	-1627305.135	-1627314.477
H	-1627508.311	-1627515.28	-1627293.692	-1627303.
$E_{TH}$	173.777	164.653	175.557	175.902
$C_V$	70.853	71.737	70.142	69.821
S	136.410	127.342	137.020	137.035

Le tableau 3.12 nous donne les propriétés thermodynamiques de la molécule  $\text{CuQ}_2$  calculées en utilisant les deux fonctionnelles DFT avec les bases considérées. Nous constatons une augmentation des valeurs des énergies ZPVE, W,  $E_H$  et  $E_{TH}$  de la B3LYP avec la méthode DFT/wB97XD. Les plus grandes valeurs sont données par la méthode DFT/wB97XD dans la base cc-pVDZ et les plus petites par la méthode DFT/B3LYP dans la base cc-pVDZ. On remarque aussi que pour la méthode DFT/B3LYP quand on passe de la base 6-311G(d) à la base cc-pVDZ les différentes valeurs diminuent, ce qui est tout le contraire pour la méthode DFT/wB97XD. Pour la chaleur spécifique et l'entropie, les valeurs croissent quand on passe de la DFT/B3LYP à la DFT/wB97XD ; les plus grandes valeurs étant données par la méthode DFT/wB97XD.

## b. Gap d'énergie

D'après le tableau 3.13, nous remarquons que la valeur maximale de  $E_{\text{gap}}$  de la molécule est donnée par la méthode DFT/wB97XD par contre la valeur minimale étant obtenue avec la méthode DFT/B3LYP. Ceci peut être dû au fait que la méthode DFT/wB97XD est capable de capturer à la fois les interactions à courte et à longue distance tandis que la méthode DFT/B3LYP s'intéresse seulement aux interactions à courtes portées. La valeur 3.313 eV du gap d'énergie obtenue en utilisant la méthode DFT/B3LYP dans la base cc-pVDZ est proche de celle 2.97 eV [2], trouvée dans la littérature.

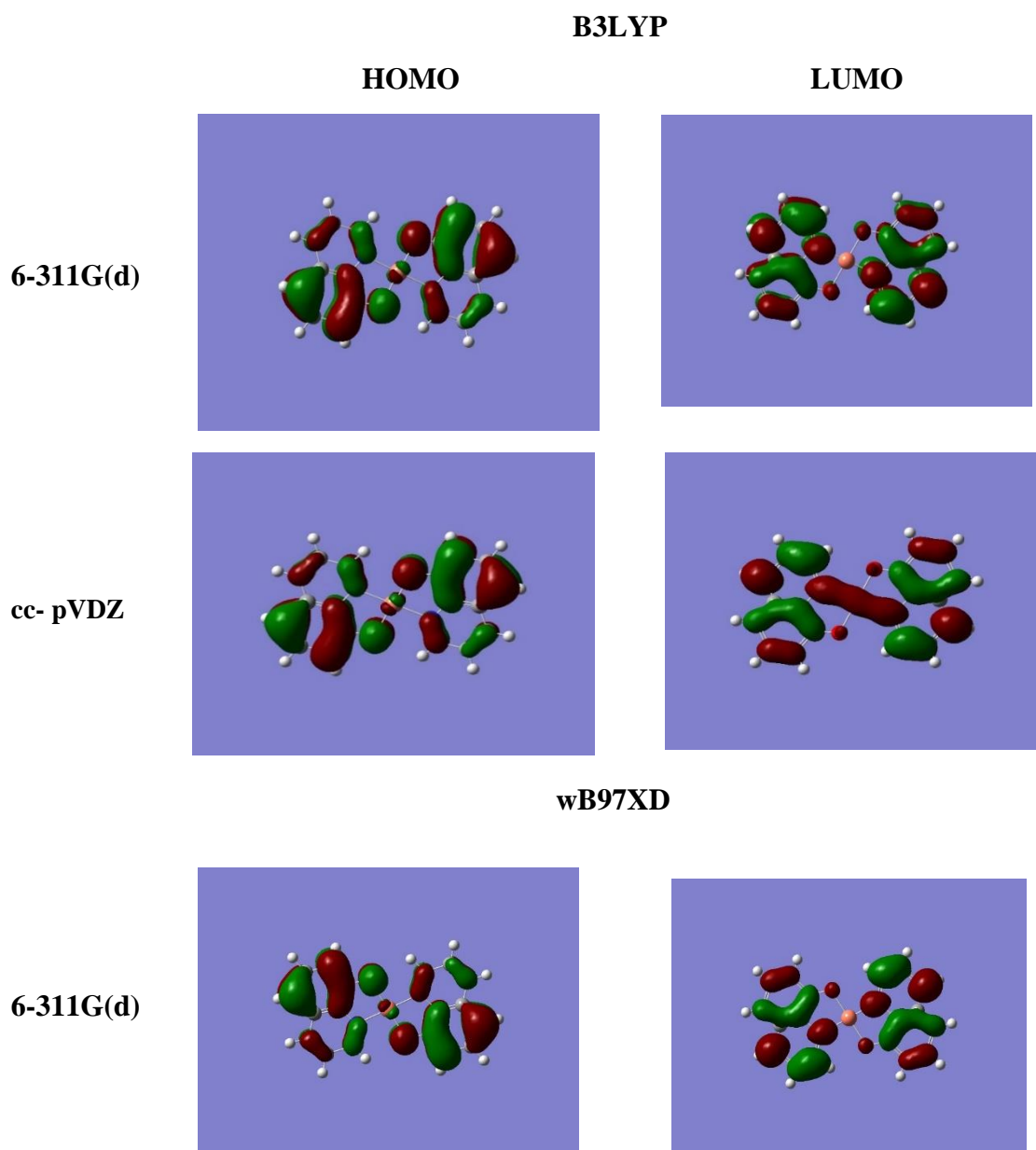
Nous pouvons également constater au regard de la méthode DFT/wB97XD que notre molécule est un isolant tandis que pour la méthode DFT/B3LYP, on peut conclure que notre molécule est un semi-conducteur organique dans ce cas. La méthode DFT/wB97XD décrit mieux le système de transfert de charge mais n'est pas adaptée pour l'étude des propriétés électroniques de notre molécule ; tandis que la méthode DFT/B3LYP permet d'obtenir les meilleurs résultats, pour les propriétés électroniques. La méthode DFT/B3LYP donne aussi l'état la plus stable de la molécule c'est-à-dire la plus petite énergie dans la base 6-311G(d) soit (-70581.207 eV).

**Tableau 3.13 :** Gap d'énergie, potentiel d'ionisation, affinité électronique, potentiel chimique, mollesse, électronégativité, indice d'électrophile. Les énergies sont données en eV.

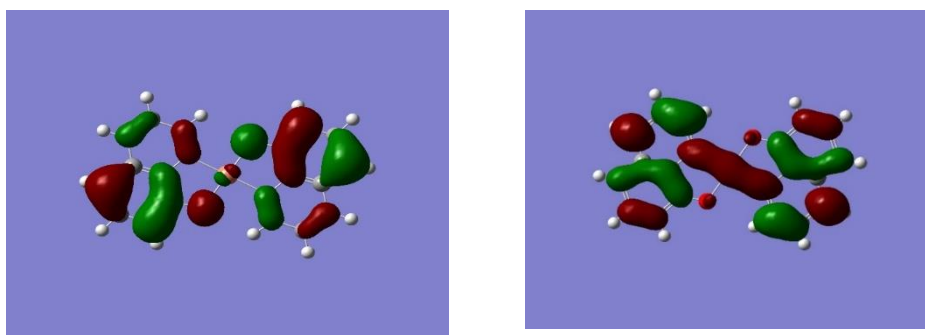
Paramètres	DFT/B3LYP		DFT/wB97XD	
	6-311G(d)	cc-pVDZ	6-311G(d)	cc-pVDZ
$E_{\text{LUMO}}$	-1.9001	-1.956	-0.075	-0.173
$E_{\text{HOMO}}$	-5.304	-5.269	-7.163	-7.137
$E_{\text{gap}}$	3.404	3.313	7.087	6.964
$E_0$	-70581.207	-70581.114	-70571.978	-70572.399
$E_{\text{cation}}$	-70573.715	-70573.623	-70563.965	-70562.990
$E_{\text{anion}}$	-70581.712	-70581.822	-70572.257	-70572.974
IP	7.492	7.4905	8.013	9.409
AE	0.505	0.708	0.279	0.575

$\mu_{CP}$	-3.998	-4.099	-4.146	-4.992
$\eta$	3.493	3.391	3.867	4.417
S	0.286	0.295	0.258	0.226
$\chi$	3.998	4.099	4.146	4.992
$\omega$	2.288	2.478	2.223	2.821

**c. Diagramme d'orbital moléculaire homo-lumo**



cc-pVDZ



**Figure 3.4** Courbes 3D HOMO et LUMO des orbitales moléculaires obtenues en utilisant les méthodes DFT/B3LYP et DFT/WB97XD.

Nous constatons que pour les deux méthodes DFT, le HOMO et le LUMO sont localisés sur tout le complexe aussi bien sur les deux ligands liés que sur les atomes de Cu. Dans ce cas on constate également une forte concentration sur l'atome de cuivre qui est sûrement due au fait que le cuivre est un excellent conducteur thermique et électrique.

### III.2.4. Propriétés optoélectroniques

**Tableau 3.14** champ moyen ( $E$ ), la densité de polarisabilité ( $P$ ), la susceptibilité électrique ( $\chi$ ), la constante diélectrique relative ( $\epsilon_r$ ), le vecteur déplacement ( $D$ ), l'indice de réfraction ( $n$ ), la constante diélectrique ( $\mathcal{E}$ ).

PARAMETRES	DFT/B3LYP		DFT/wB97XD	
	6-311G(d)	cc-pVDZ	6-311G(d)	cc-pVDZ
$E \cdot 10^{11} (V.m^{-1})$	2.397	0.109	2.459	0.0452
$P \cdot 10^{-5} (C.m^{-2})$	60.859	2.933	65.208	1.349
$\chi$	2.868	3.029	2.995	3.358
$\epsilon_r$	3.868	4.029	3.995	4.358
$\mathcal{E} \cdot 10^{-12} (F.m^{-1})$	34.247	35.678	35.374	38.588
$N$	1.967	2.007	1.999	2.088
$D \cdot 10^{-3} (C.m^{-2})$	0.821	0.039	0.869	0.017

On constate ici une forte valeur du champ de l'ordre de  $10^{11}(\text{V.m}^{-1})$ . Le champ moyen (E), la densité de polarisation (P) et le vecteur déplacement (D) sont très grand dans les bases 6-311G(d) quel que soit la fonctionnelle utilisée. La susceptibilité électrique ( $\chi$ ), le coefficient diélectrique ( $\epsilon_r$ ) et l'indice de réfraction (n) ont leurs valeurs maximales en utilisant la méthode DFT/wB97XD dans la base cc-pVDZ et leurs plus petites valeurs minimales en utilisant la B3LYP dans la base 6-311G(d).

## **Conclusion**

Parvenu au terme de ce chapitre, Il était question pour nous d'interpréter nos résultats obtenus après simulation avec le code Gaussian 09W. Nous avons utilisé les bases cc-pVDZ et 6-311G(d). Nous avons utilisé la méthode ab initio (RHF) pour la molécule  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{ZnO}_2$  et deux fonctionnelles DFT B3LYP, WB97XD pour les deux molécules. Il en ressort que ces différentes méthodes ou fonctionnelles modifient la structure électronique, les propriétés optoélectroniques, les propriétés thermodynamiques, le moment dipolaire, la polarisabilité moyenne et l'hyper-polarisabilité de toutes nos molécules car nous avons observé de grande variation au niveau de ces différentes.

---

## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

---

En conclusion, il était pour nous ici dans ce travail de déterminer les propriétés électroniques, d'optiques linéaires et non linéaire, propriétés optoélectroniques et thermodynamiques du bis 8-(hydroxyquinoleine) zinc et du bis 8-(hydroxyquinoleine) cuivre. Pour bien mené ce travail nous l'avons subdivisé en trois chapitres :

Le chapitre 1 nous renseigne sur la littérature disponible sur la molécule qui nous a parlé de la préparation de nos molécules, qui a révélé leurs caractères semi-conducteurs. Dans cette partie, nous avons aussi parlé des différentes utilisations de ces molécules (nano-rubans, nanotiges) et aussi les hybrides issus de ceux-ci.

Dans le chapitre 2 nous avons parlé des méthodes de calcul de structure électronique utilisées ici. Les approches utilisées sont ; ab-initio (HF) et DFT (B3LYP et WB97XD) avec les bases 6-311G(d) et cc-PVDZ qui sont implémentées dans le logiciel Gaussian 09W. Nous avons tout d'abord construit les molécules en utilisant le logiciel de construction et de visualisation GaussView 5.0, pour représenter les molécules et définir les paramètres d'entrées de nos calculs.

Enfin dans le dernier chapitre nous avons interprété les résultats obtenus. D'entrée de jeu, nous avons ressorti les paramètres géométriques des molécules qui sont pratiquement semblables à celles retrouvées dans la littérature [28]. Il est à noter que la structure stable est obtenue en utilisant par la méthode DFT/B3LYP dans la base cc-pVDZ pour le ZnQ<sub>2</sub> et par la méthode DFT/B3LYP dans la base 6-311G(d) pour le CuQ<sub>2</sub>. Ensuite, les propriétés d'optiques linéaires et non-linéaires et optoélectroniques sont aussi obtenues. L'écart énergétique HOMO-LUMO donne une valeur du gap énergétique élevée (<4eV) pour les deux molécules en utilisant la méthode DFT/B3LYP, ce qui suggère que les molécules peuvent être utilisée comme semi-conducteurs organiques dans les dispositifs électroniques. Les courbes 3D HOMO et LUMO ont été visualisées. Nous avons aussi constaté que le CuQ<sub>2</sub> ne pouvaient pas se calculer dans la méthode HF qui est dû à son nombre d'électrons impairs.

Les résultats encourageants obtenus dans ce travail, motivent clairement à étudier le comportement de ces molécules lorsqu'elles sont dupliquées ; étudier leurs propriétés physico-chimiques. Nous projetons aussi regarder du côté de l'électricité à savoir : la piézoélectricité et la pyroélectricité.

---

## Bibliographie

---

- [1] X.J. Zhang, X.H. Zhang, K. Zou, C.S. Lee, S.T. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 3527
- [2] B.H. Kim, D.H. Park, J. Joo, S.G. Yu, S.H. Lee, *Synth. Met.* 150 (2005) 279.
- [3] J.W. Lee, K. Kim, D.H. Park, M.Y. Cho, Y.B. Lee, J.S. Jung, D.C. Kim, J. Kim, J. Joo, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 704
- [4] L.T. Kang, Z.C. Wang, Z.W. Cao, Y. Ma, H.B. Fu, J.N. Yao, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 7305.
- [5] X.J. Zhang, J.S. Jie, W.F. Zhang, C.Y. Zhang, L.B. Luo, Z.B. He, X.H. Zhang, W.J. Zhang, C.S. Lee, S.T. Lee, *Adv. Mater.* 20 (2008) 2427
- [6] J. Morrall, G. Dalton, M. Humphrey et M. E. Samoc, «Organotransition Metal Complexes for Nonlinear Optics. In *Advances in Organometallic Chemistry*,» ISBN 978-0-12-373978-0, vol. 55, p. 61–136., 2007.
- [7] P. Zhang et P. ., 8. Sadler, «Advances in the design of organometallic anticancer complexes,» *J. Organomet. Chem.*, p. 5–14, 2017.
- [8] W. Humbs, E. van Veldhoven, H. Zhang et M. 3. [ . Glasbeek, «Sub-picosecond fluorescence dynamics of organic light-emitting diode tris(8-hydroxyquinoline) metal complexes,» *Chem. Phys. Lett.*, p. 10–18., 1999.
- [9] F. Muhammad et K. ., 1. 4. [ . Sulaiman, «Optical and morphological modifications in post-thermally treated tris(8-hydroxyquinoline) gallium films deposited on quartz substrates,» *Mat. Chem. Phys.* , 2014 148, 473–477. [CrossRef].
- [10] Kido, J.; Okamoto, Y. *Organo Lanthanide Metal Complexes for Electroluminescent Materials*. *Chem. Rev.* 2002, 102, 2357–2368. [CrossRef].
- [11] S. Arroudj, A. Aamoum, L. Messaadia, A. Bouraiou, S. Bouacida, K. Bouchouit et B. Sahraoui, *Effect of the complexation on the NLO electronic contribution in film based conjugated quinoline ligand*, p. 1–6., 2017 148.
- [12] R. Boyd, «Nonlinear Optics, 3rd ed.» *Academic Press: Amsterdam, The Netherlands*; 2008 2008.
- [13] C.W. Tang, S.A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 913.

- [14] R. Pohl, P. Anzenbacher, *Org. Lett.* 5 (2003) 2769.
- [15] G.C. Wang, J. Zhao, X.W. Li, C.Z. Li, W.K. Yuan,, *Synth. Met.* 159 (2009) 366
- [16] S.H. Dong, W.L. Wang, S.W. Yin, C.Y. Li, J. Lu,, *Synth. Met.* 159 (2009) 385.
- [17] Selvakumar, S.; Kumar, S.M.R.; Rajarajan, K.; Pragasam, A.J.A.; Rajasekar, S.A.; Thamizharasan, K.; Sagayaraj, P. «Growth and Characterization of a Novel Organometallic Nonlinear Optical Crystal: Bis(Thiourea) Cadmium Formate». *Cryst. Growth Des.* **2006**, 6, 2607–2610.[CrossRef]
- [18] Balakrishnan, C.; Sivaraman, S.; Manonmani, M.; Markkandan, R.; Meenakshisundaram, S.P.; Sockalingam, R.M. «Synthesis, crystal growth, structural characterization and theoretical investigations of bis(benzene-1,2-dicarboxylato)bis(thiourea)zinc». *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2018**, 664,182–194.[CrossRef]
- [19] Wan, X.Q.; Cheng, X.F.; Zhang, S.J.; Xu, D.; Zhang, G.H.; Sun, Z.H.; Yu, F.P.; Liu, X.J.; Liu, W.L.; Chen, C.L. «Single crystal growth, structural characterization, thermal and optical properties of a novel organometallic nonlinear optical crystal MnHg(SCN)<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO)<sub>2</sub>». *Physica B* **2010**, 405, 1071–1080.
- [20] Long, N.J. «Organometallic Compounds for Nonlinear Optics—The Search for Enlightenment! *Angew.*». *Chem. Int. Ed.* 1995, 34, p.21–38. [CrossRef]
- [21] J. Zaumseil, W. «Sirringhaus, Electron and Ambipolar Transport in Organic Field-Effect Transistors», 107(4): p. 1296-1323, (2007)..
- [22] F. Cicoira, and C. Santato, «Organic Light Emitting Field Effect Transistors: Advances and Perspectives. *Advanced Functional Materials*», 17(17): p. 3421-3434 (2007)
- [23] C.W.Tang, S.A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 913..
- [24] R. Pohl, P. Anzenbacher, *Org. Lett.* 5 (2003) 2769.
- [25] G.C. Wang, J. Zhao, X.W. Li, C.Z. Li, W.K. Yuan, *Synth. Met.* 159 (2009) 366.
- [26] S.H. Dong, W.L. Wang, S.W. Yin, C.Y. Li, J. Lu, *Synth. Met.* 159 (2009) 385
- [27] J. F. BARRETT et A. J. RYAN No. 4891 July 27, 1963, p373.
- [28] A. Popczyk, A. Aamoum , Anna Migalska-Zalas , P. Płóciennik , A. Zawadzka, J. Mysliwiec and B. Sahraoui «Selected Organometallic Compounds for Third Order Nonlinear Optical Application» *Nanomaterials* **2019**, 9, 254 p.1-15

- [29] Xiuhua Wang, Mingwang Shao \*, Li Liu «High photoluminescence and photoswitch of bis(8-hydroxyquinoline) zinc nanoribbons» *Synthetic Metals* 160 (2010) 718–721
- [30] B. Dubey, N. Tiwari, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 65 (1992) 495
- [31] Q. SHAO, Tao WANG1, Xiuhua WANG, Youcun CHEN «Bis-(8-hydroxyquinoline) copper nanoribbons: preparation, characterization, and photoconductivity» *Optoelectron. China* 2011, 4(2): 195–198
- [32] Tang Q X, Li H X, Liu Y L, Hu W P. «High-performance air-stable ntype transistors with an asymmetrical device configuration based on organic single-crystalline submicrometer/nanometer ribbons». *American Chemical Society*, 2006, 128(45): 14634–14639
- [33] Li Q H, Wan Q, Liang Y X, Wang T H. «Electronic transport through individual ZnO nanowires». *Applied Physics Letters*, 2004, 84(22): 4556–4558
- [34] Pimchan<sup>a</sup>, Nithima Khaorapapong<sup>a,\*</sup>, Makoto Ogawa «The effect of cetyltrimethylammonium ion and type of smectites on the luminescence efficiency of bis (8-hydroxyquinoline) zinc(II) complex Patcharaporn» *Applied Clay Science* 101 (2014) 223–228
- [35] Khaorapapong, N., Ogawa, M., «Solid-state intercalation of organic and inorganic Substances in smectites». *Clay Sci.* 15, 147–159. (2011)
- [36] Lagaly, G., Ogawa, M., Dékány, I., 2006. Clay mineral organic intercalations. In: Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (Eds.), *Clay Science*. vol. 1. *Elsevier Science*, Amsterdam, pp. 309–377..
- [37] van Olphen, H., 1997. *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*, 2nd ed. Wiley Interscience, New York, p. 254
- [38] L.de Broglie, *Ann. Physik* **3**, 22 (1925)
- [39] E. Schrödinger, *Ann. Physik* **84**, 361 (1926)
- [40] M. Born et J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik* **84** (1927)
- [41] Maylis Orio. «Etude par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité des propriétés électroniques et magnétiques de complexes de fer. Application aux systèmes de types Catalase et Fer-Soufre». Grenoble I, 2007. Français.tel-00178652
- [42] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **34**, 1293 (1929)
- [43] W. Pauli, *Z. Physik.* **31**, 765 (1925)
- [44] D. R. Hartree, *Proc. Cam. Phil. Soc.* **24**, 89 (1928).

- [45] V. Z. Fock, *Z. Physik.* **61**, 126 (1930)
- [46] A. Szabo et N. S. «Ostlund, Modern Quantum Chemistry». *McGraw-Hill*, New York, 1982.
- [47] C. C. J. Roothan, *Rev. Mod. Phys* **23**, 69 (1951)
- [48] G. G. Hall, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A205**, 541 (1951)
- [49] G. Berthier, *J. Chem. Phys.* **51**, 363 (1954).
- [50] J. A. Pople et R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* **22**, 571 (1954)
- [51] L. H. Thomas, *Proc. Camb. Philos. Soc.*, **1927**, 23, 542. (b) E. Fermi, *Rend. Accad. Lincei.*, **1927**, 6, 602. (c) P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **1930**, 26, 376.
- [52] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, **1964**, 136, B864.
- [53] W. Kohn et L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **137**, 1697 (1965)
- [54] F. Herman, J. P. Van Dyke, and I. P. Ortenburger, «Improved statistical exchange approximation for inhomogeneous many-electron systems» *Phys. Rev. Lett.* **22**:807, 1969.
- [55] A. D. Becke, «Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour» *Phys. Rev. A* **38**:3098-3100, 1988.
- [56] J. P. Perdew and Y. Wang, «Accurate and simple analytic representation of the electron- as correlation energy», *Phys. Rev. B* **45**:13244-13249, 1992.
- [57] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, «Generalized gradient approximation made simple», *Phys. Rev. Lett.* **77**:3865-3868, 1996
- [58] C. Lee, W. Yang, «Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density». **37**, (2), P : 785-9 (1988).
- [59] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **1988**, 38, 3098. (b) T. Lee, W. T. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B.*, **1988**, 37, 785
- [60] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski and M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 11623-11627.
- [61] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [62] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 1372 (1993).
- [63] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, et M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **98**, 11623 (1994).
- [64] V. Barone, *Chem. Phys. Lett.* **226**, 392 (1994).

- [65] M. D. Wodrich, C. Corminboeuf, et P. von Ragué Schleyer, *Org. Lett.* **8**, 3631 (2006).
- [66] E. M. Sproviero, J. A. Gascon, J. P. McEvoy, G. W. Brudvig, et V. S. Batista, J. *Inorg. Biochem.* **100**, 786 (2006).
- [67] G. Wilson Ejuh, M. J. Ndjaka, R. Arnaud Yossa Kamsia. «Study of the molecular structure, electronic and chemical properties of Rubescin D molecule», *Chinese Journal of Physics*, 2020, volume 63, pp.104-121.
- [68] Y. Mary Sheena, Y. Mary Shyma, S. Goncagül et B. Sarojini «Conformational analysis and quantum descriptors of two bifonazole derivatives of immense anti-tuber potential by using vibrational spectroscopy and molecular docking studies», 2020.
- [69] G. Ejuh, F. Tchangnwa, R. Yossa, and J. Ndjaka, «Investigation of the electronic, optoelectronics, and linear and nonlinear optical properties of the molecules heptacene ([7]acene) (C<sub>30</sub>H<sub>18</sub>) and [7]acene doped with potassium atom (C<sub>30</sub>H<sub>9</sub>K<sub>9</sub>) ». 75 P :637–652 (2018).