

REPUBLIQUE DU CAMEROUN

Paix-Travail-Patrie

UNIVERSITE DE YAOUNDE I

CENTRE DE RECHERCHE ET DE
FORMATION

DOCTORALE EN SCIENCES
TECHNOLOGIE ET GEOSCIENCES

UNITE DE RECHERCHE ET DE
FORMATION DOCTORALE PHYSIQUE
ET APPLICATIONS

DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

B.P.812 Yaoundé

Email : crfdstg@uy1.uninet.cm

REPUBLIC OF CAMEROON

Peace –Work – Fatherland

UNIVERSITY OF YAOUNDE I

POSTGRADUATE SCHOOL OF
SCIENCE, TECHNOLOGY &
GEOSCIENCES

RESEARCH AND POSTGRADUATE
TRAINING UNIT FOR PHYSICS AND
APPLICATIONS

DEPARTMENT OF PHYSICS

P.O. Box812 Yaoundé

Email: crfdstg@uy1.uninet.cm



LABORATOIRE DE MECANIQUE, MATERIAUX ET STRUCTURES

LABORATORY OF MECHANICS, MATERIALS AND STRUCTURES

EFFET DES ALCALINS SUR LES PROPRIETES ELECTRONIQUES, THERMODYNAMIQUES ET D'OPTIQUE NON LINEAIRE DES PHENACENES

Mémoire rédigé et présenté en vue de l'obtention du master of
Science en physique

Parcours : Sciences des Matériaux

Par :

TAZANOU BANKA Nathalie Carole

Matricule : 17C2509

Licenciée en Physique

Sous la direction de :

Dr. OTTOU ABE Martin Thierry

Chargé de Cours

Université de Yaoundé I



Année : 2024

DEDICACE

DEDICACE

JE DEDIE CE TRAVAIL :

À

mes amours de parents **BANKA Pascal ET MELI Rose épouse BANKA**

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier le Dieu créateur pour la santé et l'intelligence qu'il m'a donnée, afin que je puisse avancer plus efficacement dans ce travail.

De tout mon cœur, je tiens à exprimer ma sincère gratitude envers mon encadreur, le **Dr OTTOU ABE Martin Thierry** pour m'avoir donné l'opportunité de travailler avec lui. Son soutien, ses conseils, son expertise et sa disponibilité ont été extrêmement utiles pour moi. Grâce à son encadrement, j'ai pu acquérir de nouvelles compétences et approfondir mes connaissances, que ce soit dans le domaine de la physique ou du social. Je le remercie pour sa patience, son encouragement, sa relecture attentive de mon document et nos multiples discussions autour des zones d'ombre qui m'ont motivée à donner le meilleur de moi-même. Monsieur, vous vous êtes comporté comme un père, un grand frère et un ami, merci infiniment.

Je remercie tous les enseignants du Département de Physique de l'Université de Yaoundé1, particulièrement **Pr NDJAKA Jean Marie Bienvenu**, Chef de Département de Physique, **Pr ZEKENG Serge Sylvain**, **Pr WAKATA Annie**, **Pr BEN BOLIE**, **Dr TEYOU NGOUPO Ariel**, **Dr EDONGUE Hervais**, **Pr FOUEJIO David**, **Dr TCHOFFO Fidèle**.

Mes sincères remerciement aux honorables membres de mon jury, pour leur disponibilité dans la lecture de ce travail et pour toutes les critiques constructives qui y seront apportées afin de le rendre meilleur.

Je remercie grandement le **Dr FOMEKONG TSAGUE Ludovic** pour sa présence tout au long de ce travail, pour m'avoir tenu la main lors de mon entrée dans le monde de la recherche par ses conseils, ses explications, sa disponibilité, sa patience et sa gentillesse, sans lui j'aurais eu beaucoup de mal à terminer ce travail.

Aux aînés académiques **M. ZOUNEDOU NTIECHE**, **M. MAGRONG Abdel-Kader**, **Mlle MAOUMBE Joriane**, **Mlle TCHOUMKEU NJAMKEU Carine** pour leur disponibilité et leur collaboration qui nous a été d'une grande aide dans la réalisation de ce travail.

Je voudrais également remercier :

Tous mes promotionnaires pour leur collaboration et leur esprit de solidarité.

Mes amis **TAGUEU KEVINE**, **FOFOU Jordrelle Viannelle**, **NKOLO Christelle**

REMERCIEMENTS

Les membres de ma famille et particulièrement à mes frères et sœurs **DONGMO BANKA Hyppolite, DOUANLA BANKA Benedictus, ACHOUPOU BANKA Stéphane, ATIATIO BANKA Garcia, MATSALEMOUO BANKA Aricie, MAWAMBA BANKA Mauricette, MAJOUYEM BANKA Gisèle** ; mon beau-frère **M. SOH NDE Herman Constantin** ; ma cousine **TEMCHING Larissa** ; mes neveux et nièces qui ont contribué à mon évolution d'une manière ou d'une autre.

TABLE DE MATIERES

DEDICACE.....	I
REMERCIEMENTS.....	II
TABLE DE MATIERES.....	IV
LISTE DES FIGURES.....	VII
LISTES DES TABLEAUX.....	IX
RESUME.....	XI
ABSTRACT	XII
LISTES DES ABREVIATIONS	XIII
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	3
I-1 Généralités sur les semi-conducteurs organiques	3
I-1-1 Historique	3
I-1-2 Fonctionnement des semi-conducteurs organiques	3
I-1-3 Dopage des semi-conducteurs organiques.....	5
I-1-4 Avantages et inconvénients des semi-conducteurs organiques	6
I-2 Généralités sur les phénacènes	6
I-2-1 Historique	6
I-2-2-Procède de synthèse des phénacènes.....	8
I-2-2-1 synthèse du picène.....	8
I-2-2-3 Synthèse du [7] Phénacène.....	9
I-2-3-Intérêt et Application des phénacènes.....	9
I-2-3-1 Transistor organique à effet de champs (OFET).....	9
I-2-3-2 Diodes à électroluminescentes (OLED).....	10
I-2-3-3 Cellules solaires organiques	11
I-2-4 Quelques travaux déjà effectués sur les phénacènes	11
I-3 Notion de base sur les propriétés utilisées	12
I-3-1 Généralités sur les propriétés d'optique non linéaire	12
I-3-1-1 Polarisation de la matière	12
I-3-1-2 L'optique linéaire	13
I-3-1-3 L'optique non linéaire	14
I-3-2 propriétés électroniques.....	15
I-3-3 Descripteurs de la réactivité globale.....	16
CHAPITRE II : METHODOLOGIES DE SIMULATIONS	20

Introduction	20
II-1 Méthodes ab-initio.....	20
II-1-1 Formulation générale de l'équation de Schrödinger	20
II-1-2 Approximation de Born-Oppenheimer (BO)	22
II-1-3 Les approximations de Hartree et Hartree-Fock	23
II-1-4 Formulation de la corrélation électronique : Les méthodes post-Hartree-Fock	24
II-2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	24
II-2-1 La densité électronique	25
II-2-2 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn(HK).....	25
II-2-3 La formulation de Kohn et Sham(KS)	26
II-2-4 Les différentes fonctionnelles d'échange-corrélation	28
II-2-4-1 L'approximation de la densité locale(LDA).....	28
II-2-4-2 L'approximation des gradients généralisés(GGA)	29
II-2-4-3 Les fonctionnelles hybrides	29
II-2-5 Algorithme général de la DFT	30
II-2-6 Les bases d'orbitales atomiques.....	31
II-2-6-1 Les orbitales de Slater (STO pour Slater Type Orbital).....	31
II-2-6-2 Les orbitales Gaussienne(GTO pour Gaussian Type Orbital)	32
II-2-7 Les bases 6-31G et 6-311G	33
II-2-8 Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT)	34
II-2-9 Présentation du code de simulation gaussian 09 w et gaussview06.....	34
II-2-9-1 Gaussian 09 W	34
II-2-9-2 GaussView 06.....	35
II-2-10 Détails de simulation.....	35
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION	37
Introduction	37
III-1 Les propriétés structurales des molécules	37
III-1- 1 Structures optimisées des molécules.....	37
III-1-2 Paramètres géométriques des molécules de picène(C ₂₂ H ₁₄), fulminène(C ₂₆ H ₁₆) et [7]phénacène(C ₃₀ H ₁₈).....	40
III-1-3 Analyse de fréquence vibrationnelle.....	49
III-2 Les propriétés électroniques et descripteur de réactivité globale de picène(C ₂₂ H ₁₄), fulminène(C ₂₆ H ₁₆) et [7]phénacène(C ₃₀ H ₁₈).....	52
III-2-1 Energies et analyse des orbitales moléculaires	52
III-2-2 Densité totale d'état électronique (DOS).....	55
III-2-3 Descripteur de réactivité globale	58

TABLE DE MATIERES

III-3 Les propriétés Thermodynamiques des molécules de picène($C_{22}H_{14}$), fulminène($C_{26}H_{16}$) et [7]phénacène($C_{30}H_{18}$).....	61
III-4 Les propriétés d'optique non linéaire des molécules de picène($C_{22}H_{14}$), fulminène($C_{26}H_{16}$) et [7]phénacène($C_{30}H_{18}$)	63
III-5 Propriétés optiques : Spectroscopie UV-Visible	65
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	74
BIBLIOGRAPHIE.....	76

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 Diagramme énergétique partiel des trois familles de matériaux prévues par la théorie des bandes[4]	4
Figure 1-2 Construction des bandes énergétiques d'un polymère conjugué [5].	5
Figure 1-3 Principe de base du dopage de semi-conducteurs organiques [5].	6
Figure 1-4 Diagrammes schématiques des phénacènes, avec leurs symétries de groupes ponctuels[9].....	7
Figure 1-5 Diagrammes schématiques des phénacènes, avec leurs symétries de groupes ponctuels[9].....	8
Figure 1-6 Réaction de synthèse du fulminène [6].....	9
Figure 1-7 réaction de synthèse du [7]phénacène [11].....	9
Figure 1-8 Affichage flexible basé sur OFET	10
Figure 1-9 Ecrans flexibles commerciaux utilisant la technologie OLED : (a) Samsung Galaxy Fold et (b) LG Signature OLED TVR [13].....	10
Figure 1-10 cellule solaire organique semi-transparente.....	11
Figure 1-11 Spectres d'absorption UV-VIS de films minces.....	12
Figure 1-12 Diagramme énergétique du [n]phénacène (n= 5-11). La valeur numérique écrite en noir fait référence à l'écart HOMO-LUMO.	12
Figure 1-13 Effet du champ sur le nuage électronique [18].....	13
Figure 2-1 Algorithme de la DFT [38]	31
Figure 2-2 Approximation d'une fonction de Slater par une, deux et trois gaussiennes [39].	32
Figure 2-3 Les zones à traiter dans la conception d'une base [39]	33
Figure 3-1 Structures optimisées du Picène obtenues avec la DFT/B3LYP/6-311G A :non dopé, B :dopé à un atome de potassium, C :dopé à deux atomes de potassium, D :dopé à un atome de Rubidium, E :dopé à deux atomes de Rubidium.	39
Figure 3-2 Structures optimisées du fulminène obtenues avec la DFT/B3LYP/6-311G A :non dopé, B :dopé à un atome de potassium, C :dopé à deux atomes de potassium, D :dopé à un atome de Rubidium, E :dopé à deux atomes de Rubidium.	39
Figure 3-3 Structures optimisées du [7]Phenacene obtenues avec la DFT/B3LYP/6-311G A :non dopé, B :dopé à un atome de potassium, C :dopé à deux atomes de potassium, D :dopé à un atome de Rubidium, E :dopé à deux atomes de Rubidium	40
Figure 3-4 Représentations graphique des Longueurs de liaison C-H, C-C, C=C et des Angles de valence C-C-H et C-C-C de la molécule de picène (C ₂₂ H ₁₄) obtenus avec la 6-311G	43
Figure 3-5 Représentations graphique des Longueurs de liaison C-H, C-C, C=C et des Angles de valence C-C-H et C-C-C de la molécule de picène (C ₂₂ H ₁₄) obtenus avec la 6-311G.....	
Figure 3-6 Représentations graphique des Longueurs de liaison C-H, C-C, C=C et des Angles de valence C-C-H et C-C-C de la molécule de [7]phénacène (C ₃₀ H ₁₈) obtenus avec la 6-311G.....	45
Figure 3-7 Représentation graphique des Longueurs de liaison C-H, C-C, C=C et Angles de valences C-C-H et C-C-C des molécules de picène obtenus avec la DFT/B3LYP/6-311G. ...	46

Figure 3-8 Représentations graphiques des Longueurs de liaison C-H, C-C, C=C et des Angles de valence C-C-C et C-C-H des molécules de fulminène obtenus avec la DFT/B3LYP/6-311G.	47
Figure 3-9 Représentation graphique des Longueurs de liaison C-H, C-C, C=C et des Angles de valence C-C-H et C-C-C des molécules de [7]phénacène obtenus avec la DFT/B3LYP/6-311G.	48
Figure 3-10 Spectre vibrationnel IR et Raman des molécules de picène obtenus en utilisant la méthode DFT/B3LYP/6-311G.	51
Figure 3-11 Spectre vibrationnel IR et Raman des molécules de fulminène obtenus en utilisant la méthode DFT/B3LYP/6-311G.	51
Figure 3-12 Spectre vibrationnel IR et Raman des molécules de [7]phénacène obtenus en utilisant la méthode DFT/B3LYP/6-311G.	52
Figure 3-13 Représentations des orbitales de frontière des molécules de Picène obtenues avec la DFT/B3LYP/6-311G.	54
Figure 3-14 Représentations des orbitales de frontière des molécules de du fulminène obtenues avec la DFT/B3LYP/6-311G.	54
Figure 3-15 Représentations des orbitales de frontière des molécules de [7]phénacène obtenues avec la DFT/B3LYP/6-311G.	55
Figure 3-16 Spectre de densité totale des molécules de picène obtenues avec la DFT/B3LYP/6-311G.	56
Figure 3-17 Spectre de densité totale des molécules de fulminène obtenues avec la DFT/B3LYP/6-311G.	57
Figure 3-18 Spectre de densité totale des molécules de [7]phénacène obtenues avec la DFT/B3LYP/6-311G.	58
Figure 3-19 Spectres d'absorption UV-Visible de (a)picène, (b) fulminène et (c)[7]phénacène.	72

LISTES DES TABLEAUX

Tableau 3-1 Tableau des énergies électroniques totales en Hartree des molécules pures obtenus avec différentes methodes	37
Tableau 3-2 Tableau des énergies électroniques totales en Hartree des molécules dopées et non dopées obtenus avec la DFT/B3LYP/6-311G	38
Tableau 3-3 Descripteur globale et réactivité chimique EHOMO, ELUMO, énergie de gap(Eg), potentiel d'ionisation (IP) affinité électronique (EA), potentiel chimique (μ), électronégativité (χ), dureté (η), souplesse (S), indice d'électrophile (ω), indice de nucléophile (v), transfert de charge maximal (ΔN_{max}), électrofuge (ΔE_e) et nucléofuge (ΔE_n) des molécules de picène (C ₂₂ H ₁₄)	59
Tableau 3-4 Descripteur globale et réactivité chimique EHOMO, ELUMO, énergie de gap(Eg), potentiel d'ionisation (IP) affinité électronique (EA), potentiel chimique (μ), électronégativité (χ), dureté (η), souplesse (S), indice d'électrophile (ω), indice de nucléophile (v), transfert de charge maximal (ΔN_{max}), électrofuge (ΔE_e) et nucléofuge (ΔE_n) des molécules de fulminène (C ₂₆ H ₁₆)	60
Tableau 3-5 Descripteur globale et réactivité chimique EHOMO, ELUMO, énergie de gap(Eg), potentiel d'ionisation (IP) affinité électronique (EA), potentiel chimique (μ), électronégativité (χ), dureté (η), souplesse (S), indice d'électrophile (ω), indice de nucléophile (v), transfert de charge maximal (ΔN_{max}), électrofuge (ΔE_e) et nucléofuge (ΔE_n) des molécules de [7]phénacène (C ₃₀ H ₁₈).....	60
Tableau 3-6 - Energie électronique (EE), énergie de vibration du point zéro (ZPVE), énergie thermique (ET), correction thermique de l'énergie(U), correction thermique de l'enthalpie (HTh), correction thermique de l'énergie de Gibbs (GTh), somme de l'énergie thermique et point zéro (E1), somme des énergies électroniques et thermiques (E2), somme des enthalpies électroniques et thermiques (H), somme des énergies libres de Gibbs électroniques et thermiques (G), capacité thermique à volume constant (CV), énergie de translation (ETrans), énergie de vibration (EVib) des molécules de (C ₂₂ H ₁₄) obtenues avec la DFT/B3LYP/6-311G.....	61
Tableau 3-7 Energie électronique (EE), énergie de vibration du point zéro (ZPVE), énergie thermique (ET), correction thermique de l'énergie(U), correction thermique de l'enthalpie (HTh), correction thermique de l'énergie de Gibbs (GTh), somme de l'énergie thermique et point	

zéro (E1), somme des énergies électroniques et thermiques (E2), somme des enthalpies électroniques et thermiques (H), somme des énergies libres de Gibbs électroniques et thermiques (G), capacité thermique à volume constant (CV), énergie de translation (ETrans), énergie de vibration (EVib) des molécules de (C26H16) obtenues avec la DFT/B3LYP/6-311G.....	62
Tableau 3-8 Energie électronique (EE), énergie de vibration du point zéro (ZPVE), énergie thermique (ET), correction thermique de l'énergie(U), correction thermique de l'enthalpie (HTh), correction thermique de l'énergie de Gibbs (GTh), somme de l'énergie thermique et point zéro (E1), somme des énergies électroniques et thermiques (E2), somme des enthalpies électroniques et thermiques (H), somme des énergies libres de Gibbs électroniques et thermiques (G), capacité thermique à volume constant (CV), énergie de translation (ETrans), énergie de vibration (EVib) des molécules de (C26H16) obtenues avec la DFT/B3LYP/6-311G.....	63
Tableau 3-9 La polarisabilité moyenne α_0 , l'anisotropie $\Delta\alpha$, le moment dipolaire μ_{tot} , l'hyperpolarisabilité β_{mol} des molécules de picène (C22 H14) obtenues avec la DFT/B3LYP/6-311G.....	63
Tableau 3-10 La polarisabilité moyenne α_0 , l'anisotropie $\Delta\alpha$, le moment dipolaire μ_{tot} , l'hyperpolarisabilité de premier ordre β_{mol} des molécules de fulminène(C26 H16) obtenues avec la DFT/B3LYP/6-311G.	64
Tableau 3-11 La polarisabilité α_0 , l'anisotropie $\Delta\alpha$, le moment dipolaire μ , l'hyperpolarisabilité de premier ordre β_{mol} des molécules de [7]phénacène(C30H18) obtenues avec la DFT/B3LYP/6-311G.	65
Tableau 3-12 Spectre d'absorption électronique de la molécule de picène: longueur d'onde d'absorption $\lambda(nm)$, énergie d'excitation E(ev), force de l'oscillateur (f) et contribution majeure.	69
Tableau 3-13 Spectre d'absorption électronique de la molécule de fulminène: longueur d'onde d'absorption $\lambda(nm)$, énergie d'excitation E(ev), force de l'oscillateur (f) et contribution majeure	70
Tableau 3-14 Spectre d'absorption électronique de la molécule de [7]phénacène: longueur d'onde d'absorption $\lambda(nm)$, énergie d'excitation E(ev), force de l'oscillateur (f) et contribution majeure.	71

RESUME

En vue d'étudier l'impact des alcalins (potassium et rubidium) sur les propriétés électroniques, thermodynamiques et d'optique non linéaires des phénacènes (picène, fulminène et [7]phénacène), nous avons mené une étude computationnelle en utilisant les méthodes ab-initio et la DFT. Nous avons utilisé la base 6-311G ainsi que les fonctionnelles RHF, B3LYP, CAMP-B3LYP et WB97XD pour déterminer les propriétés structurales, et il en ressort que la B3LYP donne de meilleurs résultats. En conséquent, nous avons opté pour la DFT/B3LYP/6-311G pour la suite de nos travaux. Le dopage avec un atome de potassium conduit au composé B, celui avec deux atomes de potassium conduit au composé C, celui avec un atome de rubidium conduit au composé D et celui avec deux atomes de rubidium conduit au composé E. Les valeurs négatives des différentes énergies électroniques des composés B, C, D et E montrent qu'elles sont toutes stables, mais aussi que le composé E est le plus stable. Les résultats de l'analyse spectroscopique IR et Raman indiquent une corrélation positive entre nos valeurs avec celles de la littérature, confirmant ainsi la stabilité de nos molécules pures et impures. De plus, pour chacune des trois molécules, l'énergie de gap calculée passe de 4,27eV à 2,17eV pour le composé E du picène ; de 4,08eV à 2,28eV pour le composé E du fulminène ; 4,07eV à 2,26eV pour le composé E du [7]phénacène. Les énergies de gap des composés B, C et D sont inférieures à 5eV, ce qui prouve que toutes les molécules obtenues après dopage sont des semi-conducteurs. Ces résultats montrent que, le composé E est plus réactif que les composés B, C et D. Les résultats montrent que les composés B, C, D et E sont thermodynamiquement stables. Les valeurs maximales de l'hyperpolarisabilité de premier ordre des dérivées des molécules dopées de chacune des trois molécules sont supérieures à celle de l'urée ; Ce qui montrent que les composés B, C, D et E sont des candidats potentiels pour des applications NLO. L'analyse des spectres UV-Visibles des différentes molécules et leurs dérivés montre que le dopage décale les spectres des composés B, C, D et E vers des grandes longueurs d'ondes ; cela a permis de suggérer leurs applications dans les cellules photovoltaïques organiques. De plus ce décalage est accentué pour le composé E.

Mots clés : propriétés vibrationnelles, propriétés électroniques, propriétés thermodynamiques, NLO, propriétés d'optique, HOMO-LUMO, DFT

ABSTRACT

To study the impact of alkalis (potassium and rubidium) on the electronic, thermodynamic and optical non-linear properties of phenazenes (picene, fulminene and [7]phenacene), we conducted a computational study using ab-initio and DFT methods. We used the base 6-311G and the functional RHF, B3LYP, CAMP-B3LYP and WB97XD to determine the structural properties, and it turns out that the B3LYP gives better results. Therefore, we have opted for DFT/B3LYP/6-311G for our further work. One-atom potassium leads to compound B, two-atom potassium leads to compound C, the one with one rubidium atom leads to compound D and the one with two rubidium atoms leads to compound E. Negative values of different electronic energies of compounds B, C, D and E show that they are stable, but also that compound E is the most stable. The results of the IR and Raman spectroscopic analysis indicate a positive correlation between our values with those of the literature, thus confirming the stability of our pure and impure molecules. In addition, for each of the three molecules, the calculated gap energy is increased from 4.27eV to 2.17eV for picene compound E; from 4.08eV to 2.28eV for fulminene compound E; from 4.07eV to 2.26eV for [7]phenacene compound E. The gap energies of the B, C and D compounds are lower than 5eV, which proves that all molecules obtained after doping are semiconductors. These results show that compound E is more reactive than compounds B, C and D. The results show that compounds B, C, D and E are thermodynamically stable. The maximum first order hyperpolarity of doped molecule derivatives for each of the three molecules is higher than that of urea; this shows that B, C, D and E are potential candidates for NLO applications. Analysis of the UV-visible spectra of different molecules and their derivatives shows that doping shifts the spectra of the compounds B, C, D and E to long wavelengths; this has made it possible to suggest their applications in organic photovoltaic cells. Moreover, this shift is accentuated for compound E.

Keywords: vibrational properties, electronic properties, thermodynamic properties, NLO, optical properties, HOMO-LUMO, DFT

LISTES DES ABREVIATIONS

B3LYP	Becke-(3parameters-) Lee-Yang-Paar
BO	Born-Oppenheimer
CAM-B3LYP	Coulomb-Attenuating Method applied to B3LYP
DFT	Density Functional Theory
eV	Electron volt
EA	Electron affinity
Eg	Energie Gap
FMO	Frontier molecular orbital
GGA	Generalized Gradient Approximation
GTO	Gaussian type Orbital
HAP	Hydrocarbure Aromatique polycyclique
HF	Hartree Fock
HK	Hohenberg et Kohn
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IP	ionization potential
IR	Infra Rouge
LDA	Local Density Approximation
LSDA	Local Spin Density Aproximation
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
NLO	Non linear optical
OFET	Organic Field Effet Transistor
OLED	Organic Ligth Emitting Diode
OPV	Organic Photovoltaic
RHF	Restricted Hartree-Fock
SCF	Self Consistent Display
STO	Slater type orbital
TD-DFT	Theory of the time dependent density function
UV-vis	Ultraviolet-visible

INTRODUCTION GENERALE

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) constituent une large classe de composés riches en carbone répandus dans les milieux naturels tels que, les fractions de pétrole lourd, le charbon, les produits de combustion incomplète de carburants, les environnements astrophysiques, etc. Les molécules HAPs typiques sont construites uniquement avec les cycles benzéniques condensés. Les oligoacènes, les phénacènes et les hélicènes représentent quelques hydrocarbures benzoïdes à structure régulière [1].

Au cours des dernières décennies, les HAPS ont fait l'objet d'intenses recherches à l'aide des méthodes expérimentales et théoriques, en raison de leurs importances dans plusieurs domaines à savoir la chimie quantique, la science des matériaux, la science de l'environnement, l'astrophysique et même la biologie [2]. Les HAP à structures planaires tels que le tétracène, le pentacène sont des systèmes pi-conjugués. De plus, l'application de ces matériaux à des champs externes a suscité un intérêt considérable, du fait de leurs importances dans les matériaux organo-électroniques tels que les semi-conducteurs. Les HAP sont divisés en deux grandes catégories. La première se compose d'acènes représentatifs de l'anthracène, du tétracène et du pentacène dont les cycles benzéniques sont alignés linéairement. De plus, le tétracène et le pentacène sont les HAP les plus étudiés en raison de leurs applications possibles dans les dispositifs optoélectroniques, notamment les diodes électroluminescentes et les cellules photovoltaïques. L'autre groupe est celui des phénacènes tels que le phénanthrène, le chrysène, le picène et le fulminène, dont les cycles benzéniques sont alignés en zigzag. En raison des difficultés rencontrées dans les processus de synthèse organique, les phénacènes n'avaient pas fait l'objet de recherches intenses sur des matériaux chimiques jusqu'à récemment, lorsqu'un procédé de synthèse photochimique pour leur préparation a été découvert [2].

Récemment, les molécules de phénacène ont attiré une attention considérable dans le domaine de la science des matériaux et de la physique du solide. Ainsi, le dopage chimique de certains phénacènes solides avec des substances alcalines (potassium à 18K et rubidium à 7K) a permis la supraconductivité. En outre, l'utilisation des molécules de phénacène dans les transistors présente de bonnes caractéristiques dans les transistors à effet de champ (FET). Plus récemment, les séries de phénacène en raison de leur plus grand niveau d'énergie HOMO par rapport aux acènes, est apparu comme un candidat très bon et prometteur avec une meilleure stabilité de l'air et donc un point d'attraction élevé (Harvey, 1991). Les phénacènes sont

similaires aux oligocènes dans le sens où ils sont constitués de cycles benzéniques alignés en zigzag, mais ils diffèrent les uns des autres de par leurs dispositions [2].

Bien que les molécules et les polymères organiques semi-conducteurs ne puissent pas encore rivaliser avec leurs homologues inorganiques en termes de performances, de transport de charges et de développement industriel, ils détiennent quelques avantages tels que la réduction des coûts de production, la polyvalence des processus de synthèse, et la compatibilité avec une vaste gamme de substrats transparents à savoir du verre ou du plastique flexible. Les semi-conducteurs organiques présentent donc un énorme potentiel en complément des semi-conducteurs inorganiques classiques, en étant utilisés comme matériaux actifs dans des appareils électroniques tels que des diodes électroluminescentes (OLED) pour l'affichage et l'éclairage, des transistors à effet de champ organique (OFET) et des cellules photovoltaïques (OPV).

Dans le cadre de ce travail, notre objectif est de montrer l'influence de certains alcalins (potassium et rubidium) sur les propriétés électroniques, thermodynamiques et d'optique non linéaire des phénacènes (picène, fulminène et [7]phénacène) en utilisant les méthodes DFT et TD-DFT.

En plus de l'introduction et de la conclusion générale, ce présent manuscrit est subdivisé en trois chapitres :

- ❖ Le chapitre 1, porte sur la revue bibliographique, dans laquelle nous rappelons les notions fondamentales de la physique des semi-conducteurs et plus particulièrement celles des matériaux organiques et de leurs dopages. Nous présentons également les généralités sur les phénacènes, ainsi que les notions de base pour la détermination des propriétés électroniques, thermodynamiques et d'optiques non linéaires.

- ❖ Le chapitre 2 qui est consacré à la méthodologie numérique où l'on présentera des méthodes de résolutions de l'équation de Schrödinger, de l'approximation de Born-Oppenheimer, de Hartree, de Hartree-Fock à la Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour Density Functional Theory), du code de calcul Gaussian 09 et de son implémentation.

- ❖ Le chapitre 3 portera sur la présentation et l'interprétation des résultats obtenus par simulations numériques en utilisant le code Gaussian 09 qui implémente la DFT.

Enfin, pour conclure, nous présenterons un bilan de l'ensemble de ces études, suivi des perspectives que ce travail laisse à envisager.

Depuis que la capacité à former une semi-conductivité des hydrocarbures aromatique polycyclique (HAP) a été exploré pour la première fois en 1950 [3], ceux-ci font l'objet d'importantes recherches expérimentales et théorique dans des domaines tels que la chimie quantique, la science des matériaux et l'astrophysique. Les HAPS sont des précurseurs de réseaux de carbone étendus et leurs squelettes carbonés peuvent être vus comme de petits morceaux de graphène. Cette classe de système π -conjugués provient des gisement pétroliers et d'autres sources naturelles de matières organiques. Récemment, les molécules de phénacène ont attiré une attention considérable.

Dans ce chapitre, nous commencerons par présenter les généralités sur les semi-conducteurs, ensuite les généralités sur les phénacènes et enfin nous donnerons les notions de base sur les propriétés que nous étudierons dans la suite de ce travail, à l'instar des propriétés d'optique non linéaire, électroniques et thermodynamiques.

I-1 Généralités sur les semi-conducteurs organiques

I-1-1 Historique

Jusqu'au milieu du XX^e siècle, l'aptitude à conduire l'électricité est restée l'apanage des matériaux de la chimie minérale ; seuls les métaux et quelques rares autres matériaux inorganiques, comme le graphite, étaient réputés comme des conducteurs. Les métaux issus de la chimie organique et de la chimie macromoléculaire quant à eux étaient réputés comme d'excellents isolants en toutes circonstances [4].

Dès 1941, cette vision duale a été mise en mal par la découverte de matériaux organiques conducteurs ou semi-conducteurs. En 1974, l'équipe de John McGuinness a réussi à fabriquer le premier dispositif intégrant un semi-conducteur organique, une mélanine de synthèse. Malgré ces avancées, les conductivités de ces matériaux sont longtemps demeurées extrêmement faibles, à titre d'exemple, celles mesurées par Akamatu et Inokuchi ne dépassaient guère 10–10S/Cm. Ainsi, les semi-conducteurs organiques entrent dans une nouvelle phase de leur histoire, où leurs propriétés avoisinent désormais celles de leurs homologues inorganiques [4].

I-1-2 Fonctionnement des semi-conducteurs organiques

a) Notion de semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont définis comme des matériaux dont la conductivité, due à des charges des deux signes, est normalement intermédiaire entre celle des métaux et celle des isolants, et dans lesquels la densité des porteurs de charges électriques peut être modifiée par des actions extérieures [4] ; leurs résistivités varient en fonction du champ électrique et de la température. Le comportement des semi-conducteurs peut s'expliquer par la théorie des bandes (voir [figure 1.1](#)), une théorie issue de la mécanique quantique permettant de décrire les niveaux d'énergie des solides inorganiques.

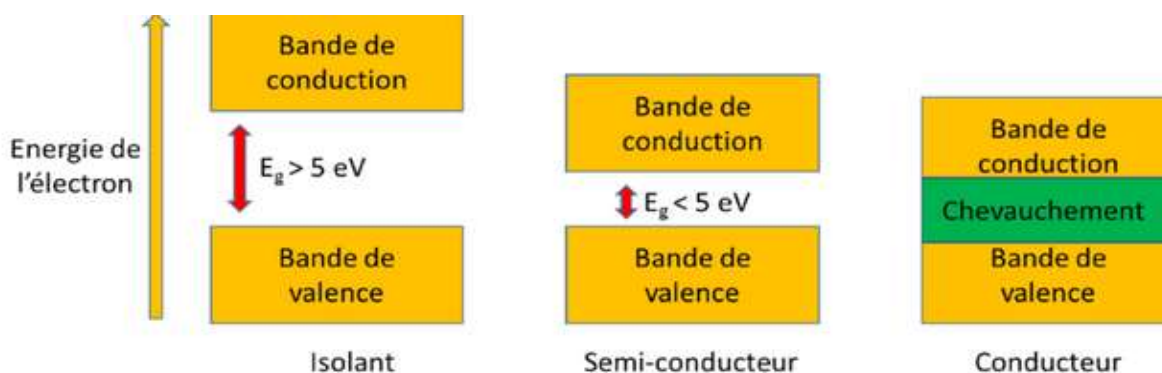


Figure 1-1 Diagramme énergétique partiel des trois familles de matériaux prévues par la théorie des bandes[4].

b) Cas des semi-conducteurs organiques

Un semi-conducteur organique (SCO), qu'il soit un polymère ou une petite molécule, est constitué d'un squelette carboné dans lequel on observe une alternance de liaisons simples et doubles σ et π , dont la conductivité est assurée par des électrons et des trous. Dans les SCO, il est possible d'arriver au concept de bandes en suivant l'évolution des orbitales atomiques puis moléculaires. En effet, à l'état fondamental, les électrons se trouvent sur l'orbitale stable de basse énergie, dite liante π , alors que l'orbitale instable de haute énergie dite antiliante π^* est vide. Lorsqu'on augmente le nombre de carbones liés, on déstabilise légèrement les orbitales liantes et on stabilise les antiliantes de part le recouvrement électronique. Ainsi, dans le cas des polymères conjugués, l'alternance d'un grand nombre de liaisons simples et doubles regroupe ces niveaux d'énergie en bandes ; ils ne sont plus discrets ([Figure 1.2](#)) [5].

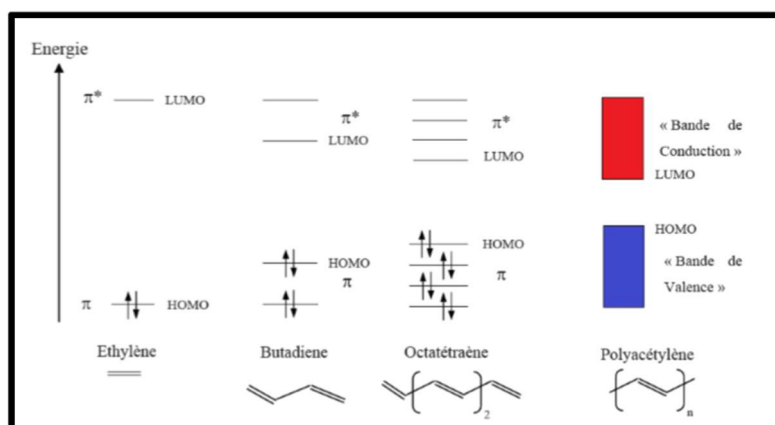


Figure 1-2 Construction des bandes énergétiques d'un polymère conjugué [5].

Les bandes ainsi créées sont appelées « Bande de conduction » et « Bande de valence ». La HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) est l'équivalent organique de la bande de valence. La différence d'énergie entre le vide et la HOMO est le potentiel d'ionisation, c'est l'énergie nécessaire pour arracher un électron à la molécule, et donc l'oxyder. De même, la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) correspond à la bande de conduction. La différence entre le niveau énergétique du vide et la LUMO est l'affinité électronique. Il s'agit de l'énergie nécessaire pour réduire la molécule, en lui ajoutant un électron. La différence d'énergie entre la HOMO et la LUMO correspond à la bande interdite, ou « gap » [5]. La largeur de la bande interdite de ces semi-conducteurs peut être réduite en insérant des impuretés de substitutions dans ces derniers.

I-1-3 Dopage des semi-conducteurs organiques

En général, les semi-conducteurs sont fabriqués sous leur forme non dopée. Cependant, un dopage stable et contrôlé est souvent nécessaire pour la réalisation efficace de nombreux dispositifs à base de semi-conducteurs organiques. Un semi-conducteur organique est dit de type n si on peut y injecter des électrons plus facilement que des trous. Il est de type p dans le cas contraire. Le dopage des semi-conducteurs organiques relève d'un processus différent de celui des semi-conducteurs inorganiques [5].

Dans le cas des matériaux organiques, un matériau est ajouté en faible quantité dans une matrice d'un autre matériau, et va soit donner des électrons à l'état LUMO (dopage de type n), soit retirer des électrons de l'homo et ainsi générer des trous (dopage de type p) comme l'illustre la Figure 1-3. La position par rapport au vide du niveau haut de la bande de valence (HOMO) de la molécule correspond à l'énergie d'oxydation ou potentiel d'ionisation (PI). La position du

bas de la bande de valence (LUMO) correspond à l'énergie nécessaire pour que la molécule accepte un électron, i.e. L'affinité électronique (AE).

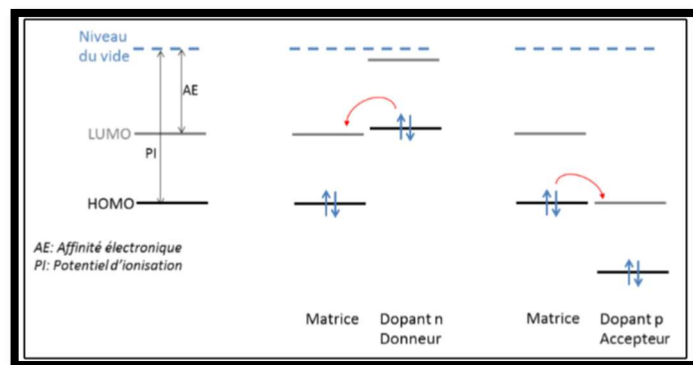


Figure 1-3 Principe de base du dopage de semi-conducteurs organiques [5].

I-1-4 Avantages et inconvénients des semi-conducteurs organiques

Les SCO offrent plusieurs avantages, à savoir :

- ❖ Légèreté : pratique pour la portabilité
- ❖ Flexibilité : c'est-à-dire moins fragile que les semi-conducteurs inorganiques qui doivent être déposés sur des substrats plans et rigides.
- ❖ Facilité de fabrication et autoassemblage : les semi-conducteurs sont le plus souvent faciles et économiques à fabriquer en laboratoire ; le génie chimique peut mettre au point des molécules qui s'auto-assemblent.

Cette technologie présente aussi certaines limites :

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

I-2 Généralités sur les phénacènes

I-2-1 Historique

Depuis la découverte du polyacétylène hautement conducteur par shirakawa MacDiarmid et Heeger en 1977 [6], les systèmes π -conjuguées ont attiré beaucoup d'attention comme matériaux futuristes pour le développement et la production de la prochaine génération de l'électronique organique. Récemment, les phénacènes, composés benzoid en forme de zigzag qui possèdent des liaisons π -conjuguées étendues ont attiré beaucoup d'attention en raison de leur grande stabilité et en tant que couche active dans les OFETS, du fait de leurs avantages par rapport au FET inorganique conventionnels [7]. À ce jour, la structure du phénacène a été

élargie à un squelette du [20] phénacène, qui a été rapporté comme étant une molécule stable [8]. Ainsi, le [3] phénacène, [4]phénacène, [5]phénacène et [6]phénacène sont respectivement appelés phénanthrène, chrysène, picène et fulminène, et peuvent être extraits du goudron de houille. Par contre, leurs homologues plus long sont appelés les [n]phénacènes avec $n > 6$ et $n \in \mathbb{N}$, et peuvent être synthétisés à partir des fragments plus petits [8]. Cependant, les solubilités des molécules [n]phénacènes non substituées diminuent considérablement avec l'augmentation de n, mais l'incorporation de certains groupe alkyles dans ces molécules permet de résoudre ce problème. La figure 1-4 représente le Diagramme schématiques des phénacènes, avec leurs symétries de groupes ponctuels.

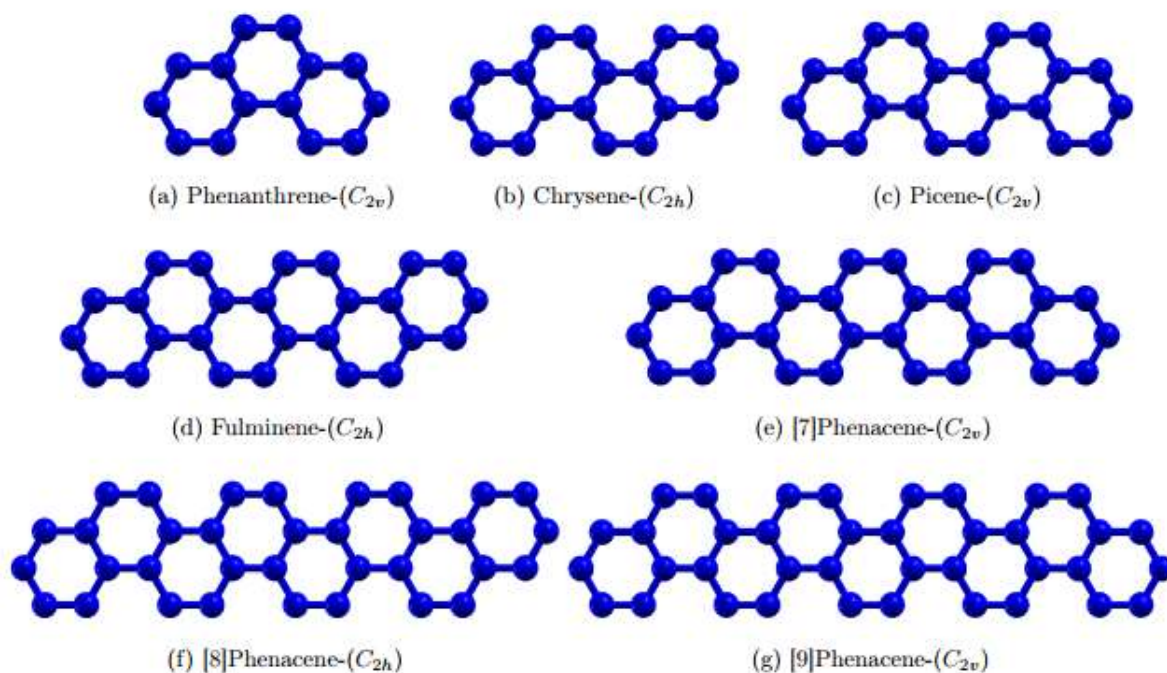


Figure 1-4 Diagrammes schématiques des phénacènes, avec leurs symétries de groupes ponctuels[9].

Il a été montré que le picène pouvait être utilisé comme couche active d'un OFET à canal p avec une mobilité à effet de champ élevée $\mu = env. 5 \text{ Cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$. Le [7]phénacène a également servi de couche active d'OFET, montrant une mobilité par effet de champ de $\mu = 0,75 \text{ Cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$. Le fulminène peut également être utilisé comme couche mince d'un OFET à canal p avec une mobilité à effet de champ pouvant atteindre $\mu = 3,7 \text{ Cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$. Comme les OFET à couche minces de picène, fulminène et de [7]phénacène ont montrés une sensibilité au dioxygène (O_2) et à l'humidité, ils sont potentiellement applicables à des dispositifs pratiques tels que les appareils à gaz. De plus, le picène dopé avec des métaux alcalins tels que le potassium et le rubidium présente une supraconductivité avec une température de transition supraconductrice élevée $T_c=18\text{K}$ et 7K respectivement pour le potassium et le rubidium. Très

récemment, le phénanthrène a également montré une supraconductivité à $T_c=5K$ lors d'un dopage au potassium. Ces résultats indiquent clairement que les phénacènes et leurs dérivés constituent une classe nouvelle et prometteuse de composés pour l'électronique organique [9].

Découvert il y'a plusieurs décennies, beaucoup moins d'efforts ont été déployés pour synthétiser ces phénacènes supérieurs et fabriquer un dispositif électronique les utilisant. Par conséquent, il serait hautement souhaitable d'établir une voie de synthèse efficace vers une série de phénacènes supérieurs et d'élucider systématiquement leurs caractéristiques électroniques [9].

I-2-2-Procède de synthèse des phénacènes

I-2-2-1 synthèse du picène

Une cyclisation directe du précurseur, le 1,2-bis[(1Z)-2phényléthényl]benzène, a été facilement préparée par réaction de couplage de 1,2-diiodobenzène avec 2 équivalents de (Z)-phényléthénylboronates. Malgré l'irradiation et la réaction d'oxydation du précurseur, aucun produit souhaité n'a été obtenu. Comme alternative voie de synthèse, deux atomes d'halogène ont été introduits dans le 1,2-diiodobenzène pour synthétiser le 1,4-dichloro-2,3-diiodobenzène. En utilisant l'accouplement Suzuki-Miyaura, des 2,3-bis[(1Z)-2arylhéthényl]-1,4-dichlorobenzènes ont été préparés comme précurseurs, qui ont été convertis aux picènes grâce à la double cyclisation intramoléculaire catalysée par le Pd [6].

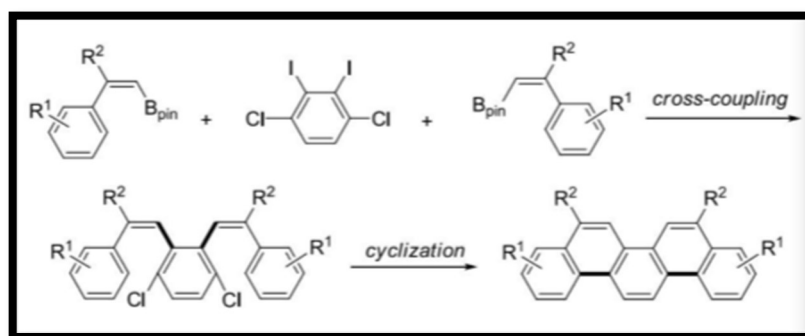


Figure 1-5 Réaction de synthèse du picène [6].

I-2-2-2 Synthèse de la molécule de fulminène

Pour synthétiser le fulminène, une première réaction de couplage de Suzuki-Miyaura du 1,4-dichloro-2,3-diiodobenzène avec un léger excès de (Z)-naphtyléthénylboronate a d'abord été effectuée, suivie d'un deuxième couplage croisé avec les alcénylboronates et d'une double cyclisation [6].

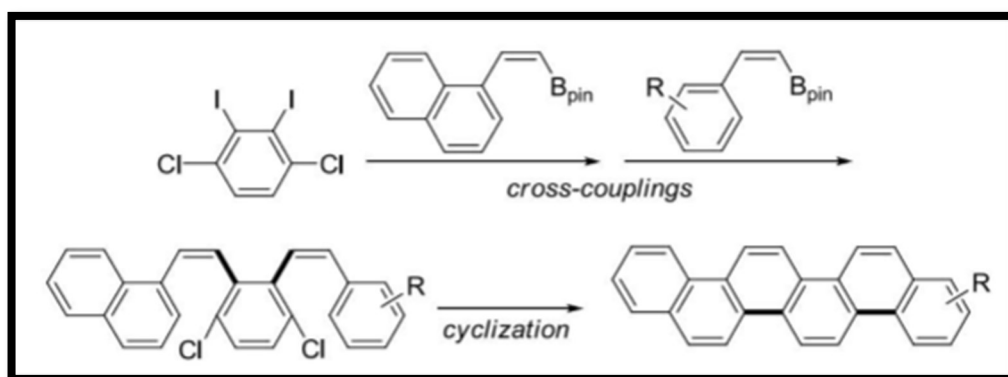


Figure 1-6 Réaction de synthèse du fulminène [6].

I-2-2-3 Synthèse du [7] Phénacène

La synthèse de cette molécule se fait à partir du 1-méthylphenanthrène, un composé facilement disponible à partir de la photocyclisation du o-méthylstilbène [10].

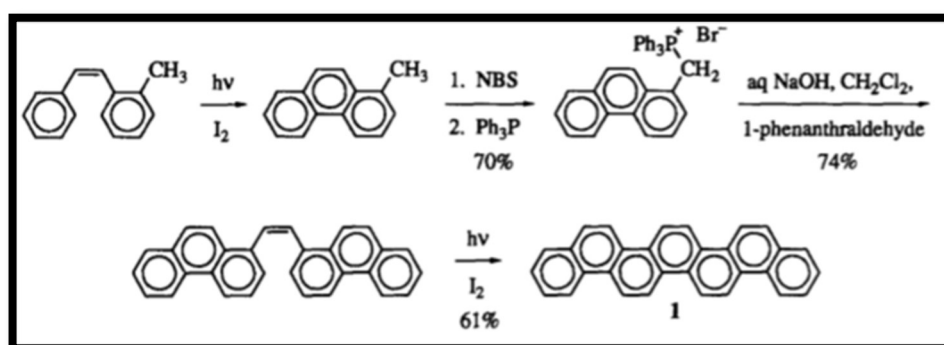


Figure 1-7 Réaction de synthèse du [7]phénacène [11].

I-2-3-Intérêt et Application des phénacènes

Les molécules de phénacènes sont liées aux couches de graphite, comme les rubans le sont aux feuilles. Cette analogie structurale et l'importance du graphite en tant que matériau confèrent à ces molécules des propriétés intéressantes [11]. Ainsi, les [n]phénacènes et leurs dérivées pourraient jouer un rôle important dans la fabrication future de dispositifs électroniques stables et performants tels que des transistors organiques à effet de champ (OFET), des diodes à électroluminescences (OLED), des cellules solaires photovoltaïques (OPV).

I-2-3-1 Transistor organique à effet de champs (OFET)

L'utilisation de Transistors à Effet de Champ Organiques (OFETs) est de plus en plus Attractive du fait de la possibilité de production de composants plus légers, fabriqués à un Moindre coût et sur des substrats flexibles.

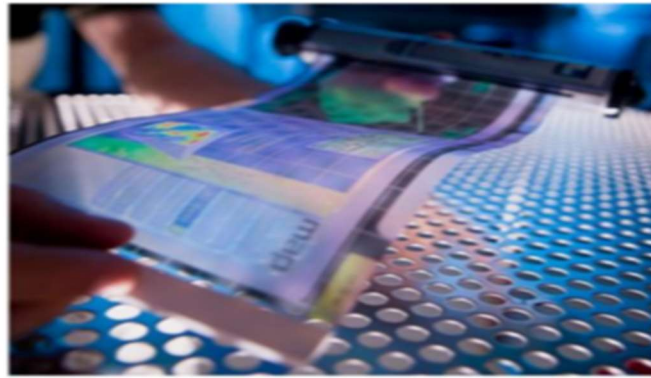


Figure 1-8 Affichage flexible basé sur OFET

I-2-3-2 Diodes à électroluminescentes (OLED)

Les dispositifs OLEDs possèdent deux grands champs d'application. Leur propriété d'émission dans le visible, leur procédé de fabrication simple avec des matériaux peu coûteux et leur possibilité de dépôt sur tous types de substrats qu'ils soient souples, transparents ou de grande taille en font des candidats intéressants pour l'éclairage. D'autre part, leur faible consommation électrique, leur luminance uniforme, leur brillance élevée et leur temps de réponse rapide sont compatibles avec les applications d'affichage. C'est dans ce domaine qu'ils se sont le plus rapidement développés ces dix dernières années. Les dispositifs OLEDs se sont notamment imposés dans l'affichage des téléphones portables et des téléviseurs, même si ces derniers restent encore coûteux. La possibilité de réaliser des écrans flexibles permet des innovations commerciales comme le dernier téléphone portable de Samsung qui comprend un écran ayant la possibilité de se plier et de se déplier à l'envie (Figure 1.2a) ou encore le téléviseur de LG comportant un écran enroulable rendant le téléviseur totalement invisible une fois enroulé (Figure 1.2b) [12].

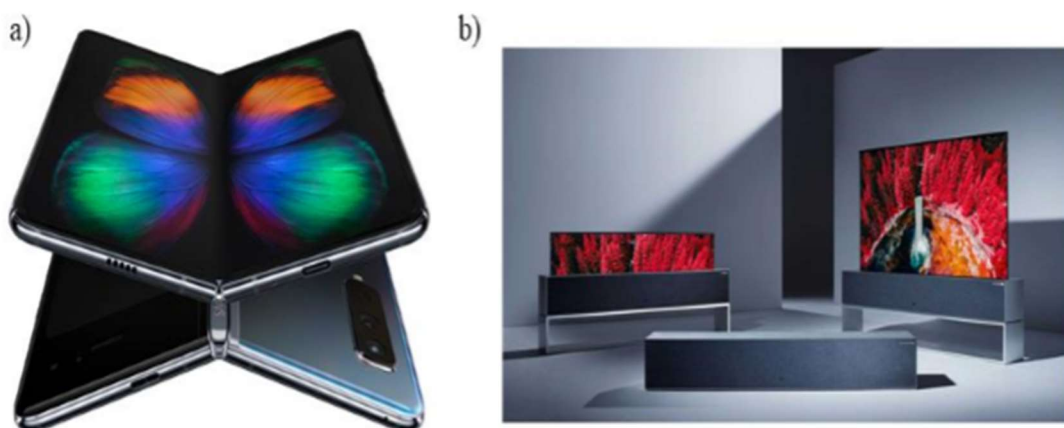


Figure 1-9 Ecrans flexibles commerciaux utilisant la technologie OLED : (a) Samsung Galaxy Fold et (b) LG Signature OLED TVR [13].

I-2-3-3 Cellules solaires organiques

Le photovoltaïque répond à un besoin majeur de développement des énergies renouvelables. Les polymères organiques permettraient de fabriquer des panneaux solaires de grandes tailles et moins encombrants, à moindre coût, et leur flexibilité permettrait l'intégration facile sur les supports mobiles (avion, voiture, bateau...). C'est l'une des solutions pour l'énergie renouvelable [13]. Un exemple de cellule solaire organique est présenté sur la [figure 1.10](#).



Figure 1-10 cellule solaire organique semi-transparente

I-2-4 Quelques travaux déjà effectués sur les phénacènes

- ❖ Hideki Okamoto et *al.* [9] ont travaillé sur les transistors à effet de champ haute performance assisté par air avec couche mince de picène. Il en ressort de leur étude que les propriétés du FET réalisés avec des films minces de picène sont clairement améliorés dans des conditions air/O₂. Ce qui montre que le picène est un dispositif assisté par air (ou O₂).
- ❖ Dans leur étude sur la supraconductivité dans le picène dopé aux métaux alcalins Ryoji Mitsuhashi et *al.* [14] ont rapporté que l'intercalation du potassium et du Rubidium dans le picène, un hydrocarbure solide semi-conducteur à large bande interdite, produit un comportement métallique et une supraconductivité avec une température critique maximale T_c de 7K et de 18K. Cette découverte de la supraconductivité dans le picène montre que les hydrocarbures organiques sont des candidats prometteurs pour des valeurs de T_c améliorées.
- ❖ Après les travaux sur la synthèse des molécules de phénacène étendues, [10]phénacène et [11]phénacène, et leurs performances dans un transistor à effet de champs, Hideki Okamoto et *al.* [15] ont fait sortir les spectres d'absorptions UV-visibles ([figure 1.11](#)) pour des films minces de molécules de phénacène avec n=5-11. Tous les spectres présentent un schéma similaire, et le premier pic à 3,0-3,5ev se déplace systématiquement vers une énergie plus faible, ce qui indique que la première énergie d'excitation électronique diminue avec n, c'est-à-dire

que la bande interdite devient plus étroite par rapport à n , et au fur et à mesure que n augmente de 5 à 11, de même manière que la bande interdite par rapport à n pour $n=5-9$. Les niveaux HOMO et LUMO sont illustrés sur la figure 1.12, indiquant que les niveaux HOMO diminuent progressivement jusqu'à $n=11$.

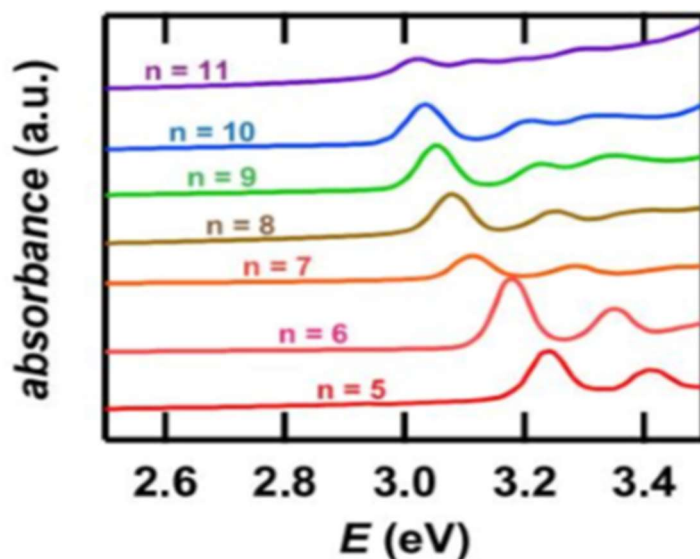


Figure 1-11 Spectres d'absorption UV-VIS de films minces

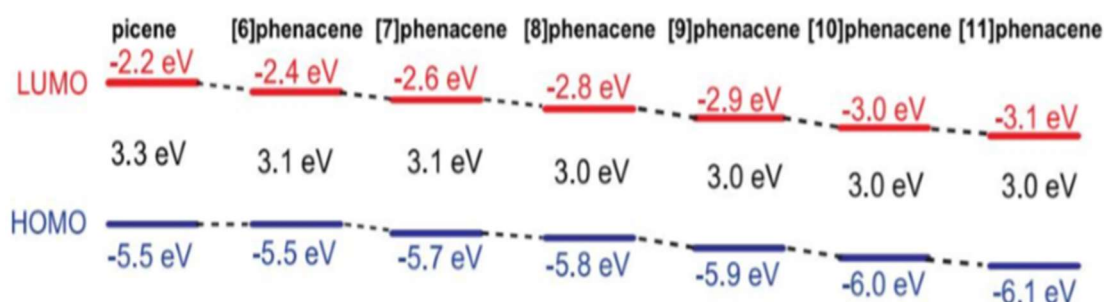


Figure 1-12 Diagramme énergétique du $[n]$ phénacène ($n= 5-11$). La valeur numérique écrite en noir fait référence à l'écart HOMO-LUMO.

I-3 Notion de base sur les propriétés utilisées

I-3-1 Généralités sur les propriétés d'optique non linéaire

L'optique linéaire correspond au traitement classique des interactions entre la lumière et la matière sous l'action d'un champ électrique faible. La polarisation induite de la matière est alors linéairement liée à l'intensité du champ exercé. Ce qui est traduit par l'absorption et la réémission de la lumière [16].

I-3-1-1 Polarisation de la matière

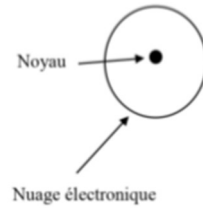
Lorsqu'on applique un champ électrique E à un diélectrique (isolant), il n'y a pas un déplacement macroscopique de charges, mais plutôt un mouvement vibratoire de charges autour

de leurs positions initiales. Le nuage électronique se trouve ainsi déformé et donne lieu à la création d'un dipôle électrique au sein de chaque atome du milieu, et donc à l'apparition d'une polarisation induite P de la matière.

La polarisation est la moyenne vectorielle de tous les moments dipolaires contenus dans un volume V du matériau. On a :

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i \quad (1.1)$$

En absence du champ E



En présence du champ E



Figure 1-13 Effet du champ sur le nuage électronique [18].

À l'échelle microscopique la polarisation de la matière est liée à la polarisabilité α , l'hyperpolarisabilité β (ou polarisabilité d'ordre 2) et la polarisabilité d'ordre 3 notée γ sont proportionnelles aux puissances multiples du champ électrique exercé :

$$P = \alpha E + \beta E E + \gamma E E E + \dots \quad (1.2)$$

À l'échelle macroscopique, la polarisation de la matière est liée à la susceptibilité électrique d'ordre 1 notée $\chi^{(1)}$, la susceptibilité d'ordre 2 notée $\chi^{(2)}$ et à la susceptibilité d'ordre 3 $\chi^{(3)}$. Elle s'écrit comme un développement en série du champ E selon la relation suivante :

$$P = \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E E + \chi^{(3)} E E E + \dots \quad (1.3)$$

I-3-1-2 L'optique linéaire

L'optique linéaire étudie les phénomènes où la polarisation induite est proportionnelle au champ appliqué E . Ceci permet de rendre compte des phénomènes comme la réfraction, la transmission, la diffraction et l'absorption de la lumière. Le moment dipolaire total s'écrit alors :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \alpha \vec{E} \quad (1.4)$$

Où $\vec{\mu}_0$ est la polarisation statique (le moment dipolaire permanent) et α la polarisabilité (c'est un tenseur d'ordre 2)

Pour une onde lumineuse de fréquence ω , le moment dipolaire s'écrit comme suit :

$$\begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \mu_0 + \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (1.5)$$

Selon le principe de symétrie, $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$, par conséquent le nombre de composantes se réduit à six : $\alpha_{xx}, \alpha_{xy}, \alpha_{xz}, \alpha_{yy}, \alpha_{yz}, \alpha_{zz}$.

I-3-1-3 L'optique non linéaire

En présence d'onde électromagnétique de très forte intensité (laser puissant), la réponse du milieu n'est plus linéaire. L'optique non linéaire regroupe l'ensemble des phénomènes résultant de la réponse non linéaire du milieu [17].

L'hyperpolarisabilité, la polarisabilité et le moment dipolaire sont des paramètres importants pour l'étude des propriétés d'optique non linéaire (NLO) des matériaux moléculaires. La polarisabilité est la tendance d'un matériau à se polariser de façon réversible. Elle joue un rôle fondamental dans la détermination des propriétés structurales, dynamiques et thermodynamiques d'un système. L'hyperpolarisabilité est une mesure de la capacité d'un matériau à développer une polarisation qui dépend de l'intensité du champ électrique appliqué. La détermination théorique de l'hyperpolarisabilité du premier ordre est très utile pour la compréhension du rapport entre la structure moléculaire et les phénomènes optiques non linéaires [18]. L'optique non linéaire présente en effet d'importantes potentialités dans le domaine des télécommunications optiques ainsi que pour le stockage optique de l'information, la conversion de fréquence, le laser et modulation électro-optique, la communication optique et le traitement du signal. La polarisabilité et l'hyper polarisabilité sont des paramètres très utilisés en pharmacologie où elles jouent le rôle de descripteurs, des relations quantitatives structures activités. Dans le système international, la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité de premier ordre sont exprimés en $C^2 \cdot m^2 \cdot J^{-1}$, $C^3 \cdot m^3 \cdot J^{-2}$, $1\text{Ha} = 1,648777 \times 10^{-41} C^2 \cdot m^2 \cdot J^{-1} = 0.1482 \times 10^{-24} \text{esu}$, $1\text{Ha} = 3,2063 \times 10^{-53} C^3 \cdot m^3 \cdot J^{-2} = 8,639 \times 10^{-33} \text{esu}$, respectivement. L'urée est la molécule organique généralement utilisée comme référence pour la comparaison et la classification de bonnes molécules organiques d'optique linéaire et non linéaire (NLO).

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

$$\begin{bmatrix} \alpha_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \quad (1.6)$$

Ce tenseur est caractérisé par trois invariants, dont deux d'entre eux peuvent être déduits des propriétés électro-optiques. Le premier invariant est la trace $T = \alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$ d'où l'expression de la polarisabilité moyenne α_0 :

$$\alpha_0 = \frac{T}{3} = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (1.7)$$

Le second invariant est l'anisotropie notée $\Delta\alpha$, défini par

$$\Delta\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{xz}^2 + \alpha_{yz}^2) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.8)$$

Quand un matériau possède une charge électrique totale nulle, la grandeur qui définit un dipôle électrostatique est son moment dipolaire. Ce dernier est un vecteur colinéaire à la liaison liant le barycentre de la charge négative vers la charge positive et exprimée en debye ($1D = 3,33 \times 10^{-33} \text{C.m}$). La principale propriété du moment dipolaire est que quand la charge totale est nulle, sa définition ne dépend pas de l'origine du système de coordonnées choisi ; Il s'agit donc d'une quantité intrinsèque. Le moment dipolaire μ est donné par [19]:

$$\mu = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2} \quad (1.9)$$

Le tenseur de l'hyperpolarisabilité de premier ordre est un tenseur d'ordre 3 qui est décrit par une matrice 3x3x3 à 27 composantes qui est réduit à 10 composantes, en utilisant la symétrie de Klein man. L'hyperpolarisabilité du premier ordre est donnée par [18]:

$$\beta_0 = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2} \quad (1.10)$$

Avec

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

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

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

I-3-2 propriétés électroniques

La conductivité électrique des matériaux organiques peut être modifiée en fonction de leur teneur en impuretés (par exemple, le dopage), de la température, de l'excitation optique et de l'excès d'injection de porteurs de charge [20]. Une propriété importante et distinctive d'un

semi-conducteur est la dépendance en température de sa conductivité, c'est-à-dire le fait que la conductivité des semi-conducteurs augmente lorsque la température augmente, alors que la conductivité dans les métaux diminue lorsque la température augmente [20]. Un des paramètres importants qui déterminent souvent la gamme d'applications d'un semi-conducteur donné est le gap ou l'énergie de la bande interdite, ou comme il est fait référence dans la description qui suit, l'énergie du gap (E_{gap}).

Dans les matériaux moléculaires, la conductivité est décrite par la théorie des orbitales moléculaires. La bande appelée HOMO (orbitale moléculaire occupée la plus haute, qui est équivalent de la BV) et la bande appelée LUMO (orbitale moléculaire inoccupée la plus basse, qui équivalent de la BC) participent à la compréhension du comportement électronique d'une molécule à savoir sa stabilité et sa réactivité. Sur la base de la dureté chimique, les molécules peuvent être classées en molécules dures ou molles. Un écart HOMO-LUMO plus élevé indique qu'une molécule est dure et un écart HOMO-LUMO plus petit indique qu'il s'agit d'une molécule molle [21,16]. L'énergie comme mentionnée ci-dessus est donnée par la relation suivante :

$$E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (1.11)$$

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

$$\sigma \propto \exp\left(-\frac{E_{gap}}{KT}\right) \quad (1.12)$$

Avec k la constant de Boltzmann

I-3-3 Descripteurs de la réactivité globale

Ces descripteurs de réactivité globale sont utilisés dans le but de rendre compréhensible la relation qui existe entre la structure, la stabilité cinétique et la réactivité globale des matériaux moléculaires. Ces descripteurs sont employés dans le développement de relations quantitatives structure-propriété et structure-toxicité. La théorie de la fonctionnelle de la densité fournit les définitions d'importants concepts universels de stabilité et de réactivité des structures moléculaires [16]. Les descripteurs de réactivité chimique sont :

➤ Le potentiel chimique :

Le potentiel chimique mesure la tendance des électrons à s'échapper d'une molécule. Elle est donnée par l'expression [22] :

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right) V(\vec{r}) = - \left(\frac{EA + IP}{2} \right) \quad (1.13)$$

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

Le potentiel d'ionisation IP et l'affinité électronique EA correspondent approximativement aux énergies HOMO et LUMO respectivement selon la théorie de Kopman [21] :

$$IP = -EHOMO \quad (1.14)$$

$$EA = -ELUMO \quad (1.15)$$

➤ L'électronégativité

C'est l'aptitude d'un atome à attirer le doublet électronique d'une liaison dans une molécule. En 1961, Iczkowski et Margrave [23] définissent l'électronégativité (χ) comme :

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

On peut écrire :

$$\chi = -\mu = - \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right) V(\vec{r}) \quad (1.17)$$

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

➤ La dureté η et la souplesse σ

La dureté chimique peut être considérée comme la résistance d'un matériau moléculaire au transfert d'électrons, qu'il s'agisse d'un gain ou d'une perte. Il s'agit donc d'une mesure de la stabilité d'une molécule [24]. La dureté, notée η est donnée par :

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

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

$$\sigma = 1/\eta \quad (1.19)$$

➤ L'indice d'électrophilicité (ω)

L'affinité électronique se réfère à la capacité d'un ligand à accepter précisément un électron d'un donneur. Récemment Parr *et al.* [24], ont défini un nouveau descripteur pour quantifier la puissance électrophile globale de la molécule à savoir indice d'électrophilicité (ω), qui définit la classification quantitative de la nature électrophile globale d'une molécule, Parr *et al.* [19] ont proposé un indice d'électrophilicité (ω) qui permet d'abaisser l'énergie en raison du flux d'électrons maximal entre le donneur et l'accepteur. Ils ont défini l'indice électrophilicité (ω), comme suit :

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

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

La quantité maximale de charge électronique (ΔN_{max}) qu'un système électrophile peut accepter. Son équation est donnée ci-dessous par Zhu [25] :

$$\Delta N_{max} = -\frac{\mu}{\eta} \quad (1.21)$$

Le transfert de charge maximal (ΔN_{max}) vers l'électrophile est défini par l'équation (1.21). Il décrit la propension d'un système à acquérir les charges électroniques de son environnement.

Ayers et ses collaborateurs [1,26] ont proposé deux nouveaux indices pour quantifier les capacités de la nucléophile (donneur d'électron) et de l'électrophile (accepteur d'électron) du groupe de départ. La nucléofuge et l'électrofuge sont respectivement données définies par :

$$\Delta E_n = EA + \omega = \frac{(\mu + \eta)^2}{2\eta} \quad (1.22)$$

et

$$\Delta E_e = IP + \omega = \frac{(\mu - \eta)^2}{2\eta} \quad (1.23)$$

Dans ce chapitre, nous avons d'abord présenté les généralités sur les semi-conducteurs organiques et sur les phénacènes (picène, fulminène et [7]phénacène), ensuite quelques outils théoriques nécessaires à la compréhension des propriétés d'optique non linéaire, électroniques, thermodynamiques. Il en ressort que du fait de leurs bonne stabilité et mobilité élevée, les phénacènes sont des excellents candidats pour la fabrication des OFET, des OLED et des OPV.

Le chapitre suivant de ce mémoire portera uniquement sur les méthodes de calculs numériques exploitées pour les calculs des propriétés électroniques, thermodynamiques et d'optique non linéaire.

CHAPITRE II : METHODOLOGIES DE SIMULATIONS

Introduction

La compréhension de la matière nécessite une grande connaissance sur sa structure électronique. Cependant, la mécanique quantique nous permet de décrire de tels systèmes en résolvant l'équation de Schrödinger afin de connaître les propriétés physiques et chimiques telles que : les propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques, d'optique non linéaire etc. pour des systèmes de grande taille, elle est constituée de N-corps et sa résolution devient ainsi très complexe pour admettre une solution analytique. Dans ce contexte, de nombreuses méthodes ont été développées afin de résoudre numériquement cette équation, entre autres ab-initio et DFT (Théorie de la fonctionnelle de la densité).

La première partie de ce chapitre sera consacrée à la présentation des différentes méthodes de calcul utilisées, à savoir la méthode ab-initio et DFT, suivie de la deuxième partie qui portera sur le code de simulation mis à profit pour les calculs ab-initio : Gaussian 09w et le logiciel pour Visualiser et analyser nos fichiers de sorties, en l'occurrence GaussView 06.

II-1 Méthodes ab-initio

Ab-initio qui signifie "à partir des premiers principes" est une approche de modélisation en chimie computationnelle qui consiste à résoudre l'équation de Schrödinger pour décrire le comportement des particules à l'échelle quantique dans un système moléculaire sans recourir à des paramètres expérimentaux ou des approximations empiriques. Les méthodes ab-initio sont basées sur les lois fondamentales de la physique quantique (les masses, les charges des électrons et le noyau atomique), la thermodynamique statistique et les valeurs des constantes physiques (vitesse de la lumière ou constante de Planck).

II-1-1 Formulation générale de l'équation de Schrödinger

En mécanique quantique, l'électron n'est pas considéré comme une particule ponctuelle mais décrit par une fonction d'onde ; résoudre l'équation de Schrödinger revient à déterminer la fonction d'onde multiélectronique car elle contient toutes les informations sur l'état dynamique du système. Cette équation existe sous deux formes principales :

- ❖ La forme dépendant du temps qui prédit que les ondes peuvent former des ondes stationnaires, appelés états stationnaire, qui définit les orbitales. Elle est donnée par :

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

- ❖ La forme indépendante du temps utilisée comme méthode de séparation des variables, qui repose sur la notion de symétrie, elle permet de résoudre plus simplement les équations. Elle est donnée par :

$$H\psi = E\psi \quad (2.2)$$

Dans ces expressions, H est l'hamiltonien du système (constitué de N noyaux et de n électrons). Notre étude se limite aux termes suivants :

$$H = T_N(\vec{R}) + V_{NN}(\vec{R}) + T_e(\vec{r}) + V_{ee}(\vec{r}) + V_{eN}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.3)$$

$$-T_N(\vec{R}) = -\hbar^2 \sum_I \frac{\nabla_I^2}{2M_I} \quad \text{représente l'énergie cinétique des noyaux}$$

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

$$-V_{NN}(\vec{R}) = \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J k e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad \text{représente l'interaction coulombienne entre noyaux ;}$$

$$-V_{ee}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j>i} \frac{k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \text{représente l'interaction coulombienne entre électrons ;}$$

$$-V_{eN}(\vec{r}, \vec{R}) = -\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^N \frac{Z_j k e^2}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} \quad \text{représente l'interaction coulombienne électrons – noyaux.}$$

Avec $k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$, i l'unité imaginaire, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ la constante de Planck réduite, $\vec{r}_i$ la position des électrons $\vec{R}_i$ la position des noyaux et H l'opérateur Hamiltonien. L'équation (2.3) devient alors

$$H = -\hbar^2 \sum_I \frac{\nabla_I^2}{2M_I} + \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J k e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j>i} \frac{k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^N \frac{Z_j k e^2}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|}$$

L'équation de Schrödinger peut donc se mettre sous la forme :

$$H\psi = \left(-\hbar^2 \sum_I \frac{\nabla_I^2}{2M_I} + \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J k e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j>i} \frac{k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^N \frac{Z_j k e^2}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} \right) \psi = E\psi \quad (2.4)$$

Nous avons ainsi une équation à N corps. Comment résoudre une telle équations Sachant qu'à partir de trois corps en interaction, il est impossible de répondre exactement à cette question ? De nombreuses approches ont été développées pour résoudre ce problème, premièrement l'approximation de Born-Oppenheimer, les approximations de Hartree et Hartree-Fock et enfin, celle que nous présenterons ici, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.

II-1-2 Approximation de Born-Oppenheimer (BO)

Cette toute première approximation est utilisée pour simplifier l'équation de Schrödinger (2.3) et fut mise sur pied par Max Born (1882-1970) et Oppenheimer Robert (1904-1967) en 1927 [28] pour séparer la partie électronique de la partie nucléaire du Hamiltonien. Dans cette approximation, BO remarque que la masse d'un noyau quelconque est largement supérieure à celle des électrons (c'est-à-dire environ 1836 fois plus grande que celle des électrons). De ce fait, le mouvement des électrons est beaucoup plus rapide que celui des noyaux qui seront considérés comme figés et leurs vitesses négligées. Dans cette optique, l'énergie cinétique des noyaux est considérée comme nulle ($T_N = 0$) et l'énergie potentielle d'interaction coulombienne (V_{NN}) due à la répulsion entre noyaux devient une constante [28]. Donc la résolution de l'équation de Schrödinger d'un système à n électrons et N noyaux devient la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système à n électrons. Le hamiltonien dans cette approximation ne contient alors que la contribution électronique suivant la relation (2.5) :

$$H_{el} = T_e(\vec{r}) + V_{ee}(\vec{r}) + V_{eN}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.5)$$

Soit

$$H_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j>i} \frac{ke^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^N \frac{Z_j ke^2}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} \quad (2.6)$$

et la fonction d'onde est donnée par :

$$\psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3 \dots \vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3 \dots \vec{r}_n) = \chi(R) \phi(r, R) \quad (2.7)$$

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

L'équations de Schrödinger devient donc

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

L'énergie totale du système prend la forme :

$$E_{tol} = E_{el} + \frac{1}{2} \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J ke^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2.9)$$

Cette séparation du mouvement des électrons à celui des noyaux est un grand pas dans la résolution de l'équation Schrödinger. Cette approximation n'est pas complète pour des systèmes de plus de deux électrons. Ceci est dû au terme de répulsion bi-électronique de l'Hamiltonien (V_{ee}) qui n'a pas de solution analytique fixe pour un système à plus de deux électrons. D'où la nécessité de faire des approximations supplémentaires.

II-1-3 Les approximations de Hartree et Hartree-Fock

L'approximation de Born-Oppenheimer réduit considérablement le nombre de variables de l'équation de Schrödinger, mais elle reste encore trop complexe pour être résolue. Hartree construit la fonction d'onde multiélectronique comme un simple produit de fonctions d'ondes monoélectroniques [29].

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \dots \varphi_N(\vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \varphi_i(\vec{r}_i) \quad (2.10)$$

Cette approximation suppose que chaque électron se déplace indépendamment sur son orbitale et que chaque électron est soumis au champ moyen créé par d'autres électrons. Cette expression n'est pas satisfaisante pour les fermions comme pour les électrons de spin différents car la fonction d'onde n'est pas antisymétrique. Une fonction d'onde antisymétrique peut mathématiquement se définir comme $\phi(X1, X2) = -\phi(X2, X1)$. Par conséquent le produit de Hartree ne peut pas satisfaire le principe de Pauli. Ce problème peut être surmonté en prenant une combinaison linéaire des produits de Hartree comme proposés par Fock. L'équation de Schrödinger pour un électron i devient :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) + \left[\frac{1}{2} \sum_{j \neq i} |\phi_j(\vec{r}_j)|^2 \frac{ke^2}{r_{ij}} \right] \phi_i(\vec{r}) - \left(\sum_{j=1}^N \frac{Z_j ke^2}{|R_j - \vec{r}_i|} \right) \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.11)$$

Dans cette équation, les premiers, deuxièmes et troisièmes termes représentent respectivement l'énergie cinétique, le potentiel que subissent les électrons (potentiel de Hartree) et le potentiel créé par les noyaux. Le potentiel de Hartree étant dépendant de l'orbital i , l'équation (2.11) doit être résolue de manière auto-cohérente.

L'approximation de Hartree-Fock est une combinaison de la théorie de Hartree et de Fock. En 1930, Slater et Fock [30] ont démontré que la fonction d'onde de Hartree (2.10) viole le principe d'exclusion de Pauli car elle ne respecte pas l'antisymétrie par rapport à l'échange de deux électrons. Ainsi, Hartree et Fock vont introduire le déterminant de Slater [31] pour tenir compte du spin de l'électron :

$$\psi_{HF}(\vec{r}_1, s_1, \dots, \vec{r}_n, s_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1, s_1) & \dots & \phi_n(\vec{r}_1, s_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\vec{r}_n, s_n) & \dots & \phi_n(\vec{r}_n, s_n) \end{vmatrix} \quad (2.12)$$

Où $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ est le coefficient de normalisation.

Un calcul similaire à celui de Hartree fait apparaître un terme d'échange entre deux électrons, on obtient l'équation :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}_i) + V_H(\vec{r}_i) \right] \phi_i(\vec{r}_i) - \frac{1}{2} \sum_j \delta_{x_i x_j} \phi_j(\vec{r}_i) \int \frac{\phi_j^*(\vec{r}_j) \phi_j(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d^3 \vec{r}_j = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.13)$$

Où le quatrième terme est le terme d'échange dû à l'antisymétrie de la fonction d'onde. Cette approximation améliore celle de Hartree, mais elle ne prend pas en compte les corrélations entre les électrons. Elle n'est donc pas efficace pour les systèmes fortement corrélés.

II-1-4 Formulation de la corrélation électronique : Les méthodes post-Hartree-Fock

La représentation de la fonction d'onde par un seul déterminant de Slater ne sera jamais égale à la fonction d'onde exacte. Donc la quantité E_{HF} est nettement supérieure à l'énergie exacte de l'état fondamental. Du fait que la théorie de HF ne tient pas en compte l'effet de la corrélation électronique dans un système, la corrélation entre deux électrons de spin opposés (dite de Fermi) est en partie décrite avec les méthodes Post Hartree-Fock. En dehors de la corrélation de Fermi, il existe la corrélation de Coulomb dû à la répulsion électrostatique entre les électrons [32]. La différence d'énergie entre les résultats obtenus en HF et celle issue de la solution exacte non relativiste de l'équation de Schrödinger est appelée énergie de corrélation et définie par : $E_{corr} = E_0 - E_{HF} < 0$ (2.14) Avec E_{corr} qui est la mesure de l'erreur introduite par l'approximation de HF et est principalement dû à la répulsion quasi instantanée des électrons dont ne tient pas compte le potentiel effectif de HF : V_{eff} . Le terme de répulsion inter-électronique est donc trop grand et l'énergie E_{HF} est plus grande que l'énergie exacte E_0 . De nouvelles approches ont donc été développées à cet effet, parmi lesquelles la DFT pour remédier à cette déficience

II-2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La DFT telle qu'on la connaît aujourd'hui, est née de la publication de deux articles révolutionnaires. Le premier article d'Hohenberg et Kohn en 1964 [33], puis le deuxième article

de Kohn et Sham en 1965 [34]. La DFT a pour but de déterminer les propriétés de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons en interaction à partir de la densité électronique.

II-2-1 La densité électronique

Les électrons sont des particules indiscernables, et ne peuvent donc pas, dans un système, être traités de manière individuelle. Les électrons s'influencent mutuellement, et la probabilité de présence d'un électron dans un élément de volume $\vec{dr}$ dépend de la position de tous les autres. Cette densité de probabilité permet de définir une densité électronique qui s'exprime de la manière suivante :

$$n(\vec{r}) = N \int \dots \int \left| \psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \right|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (2.15)$$

Où N est le nombre d'électrons du système. Cette densité est une fonction à trois variables et est positive.

$$n(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0$$

$$\int n(\vec{r}) d^3\vec{r} = N$$

Ces équations signifient que, $n(\vec{r})$ est une fonction positive qui tend vers zéro lorsque r tend vers l'infini et dont l'intégrale sur tout le système donne le nombre N d'électrons. L'idée primordiale de la DFT vient de Hohenberg et Kohn, qui à travers leurs deux théorèmes, montrent que l'on peut exprimer tous les termes de l'équation de Schrödinger comme une fonctionnelle de la densité plutôt que comme une fonctionnelle de la fonction d'onde (Hartree et Hartree-Fock). Cette nouvelle approche a au moins un avantage c'est que la densité ne dépend que de trois variables : x, y et z alors que la fonction d'onde, elle dépend de tellement plus ($3n+3N$ variables d'espaces).

II-2-2 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn(HK)

Ici, nous allons présenter les deux théorèmes qui ont permis de mettre en place les prémisses de la DFT .

- **Premier théorème de HK** : « Le potentiel externe $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ est (à une constante additive près) une fonctionnelle unique de la densité $n(\vec{r})$; dès lors que, en retour, $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ permet de

déterminer le hamiltonien H , l'état fondamental du système complet est une fonctionnelle unique de $n(\vec{r})$.>>

On en conclut que deux potentiels externes différents ne peuvent correspondre à la même densité pour le niveau fondamental, l'énergie totale étant une fonctionnelle de la densité, ses composantes aussi. On peut donc écrire :

$$E[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + E_{e-e}[n(\vec{r})] + V_{e-N}[n(\vec{r})] \quad (2.16)$$

Avec

$$V_{e-N}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.17)$$

Où $T[n(\vec{r})]$ est la fonctionnelle d'énergie cinétique, $E_{e-e}[n(\vec{r})]$ celle de l'interaction électron-électron, et $FHK = T[n(\vec{r})] + E_{e-e}[n(\vec{r})]$ est la fonctionnelle d'Hohenberg et Kohn qui si elle était connue, l'équation de Schrödinger serait résolue exactement.

- **Deuxième théorème de HK** : <<Le minimum de la fonctionnelle d'énergie totale $E[n]$ du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental $n_0(\vec{r})$. Par conséquent, la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir du principe variationnel. >>

En d'autres termes, si E_0 est l'énergie de l'état fondamentale, alors :

$$E_0 \leq E[n(\vec{r})] = F_{HK}[n(\vec{r})] + \int n(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.18)$$

Ces deux théorèmes permettent donc de résoudre le problème à partir d'une densité d'essai de façon auto-cohérente jusqu'à ce que l'énergie converge vers une valeur minimale. Dans la section suivante, nous allons voir comment les appliquer.

II-2-3 La formulation de Kohn et Sham(KS)

Un problème se pose dans l'équation (2.18), on ne connaît pas explicitement l'expression de FHK . Walter Kohn et Lu Sham en 1965, afin d'avoir une meilleure précision sur le terme d'énergie cinétique, proposent de remplacer le système d'électrons indiscernables par un système d'électrons fictifs, indépendants, ayant la même densité que le système réel et se déplaçant dans un potentiel effectif. Dans le système réel :

$$FHK[n] = \langle \psi | T + E_{e-e} | \psi \rangle = T[n] + E_{e-e}[n]$$

, comme on ne connaît pas $T[n]$, KS proposent d'écrire :

$$T[n] = T_S[n] + (T[n] - T_S[n]) \quad (2.19)$$

Où $T[n]$ est l'énergie cinétique d'électrons sans interaction, ces électrons pouvant donc être traités individuellement, on définit l'énergie de corrélation non prise en compte dans $T[n]$ par :

$$E_C = T[n] - T_S[n] \quad (2.20)$$

De même, le terme $E_{e-e}[n]$ étant inconnue peut s'écrire comme :

$$E_{e-e}[n] = J[n] + (E_{e-e}[n] - J[n]) \quad (2.21)$$

En posant : $E_X = E_{e-e}[n] - J[n]$ le terme d'échange, on a finalement :

$$FHK = T_S[n] + J[n] + E_X[n] + E_C[n] \quad (2.22)$$

où $E_{Xc}[n] = E_X[n] + E_C[n]$: est le terme d'échange et de corrélation.

Finalement, $FHK[n]$ se sépare en trois parties :

$$FHK[n] = T_S[n] + J[n] + E_{Xc}[n] \quad (2.23)$$

En appliquant le principe variationnel à l'énergie ainsi trouvée on obtient les équations de KS suivantes (2.24) :

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(\vec{r})\right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.24)$$

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (2.25)$$

On obtient un système de N équations mono-électroniques où les $\psi_i(\vec{r})$, $i = 1, \dots, N$ sont les orbitales de Kohn-Sham.

$V_H(\vec{r})$ est le potentiel de Hartree, $V_{ext}(\vec{r})$ est le potentiel extérieur et $V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{Xc}}{\partial n}$ le potentiel d'échange-corrélation. Tout comme les équations de HF, les équations interdépendantes de Kohn et Sham doivent être résolues de manière auto-cohérente (self-consistent) afin de trouver

la densité de l'état fondamental. Tous les calculs de type DFT sont basés sur la résolution itérative de ces équations.

II-2-4 Les différentes fonctionnelles d'échange-corrélation

Le problème important à résoudre porte sur la forme de l'énergie d'échange-corrélation Exc. Nous allons présenter, dans les sections suivantes, les principaux types de fonctionnalités utilisés à nos jours.

II-2-4-1 L'approximation de la densité locale(LDA)

Au cœur de la LDA se trouve l'hypothèse d'un gaz d'électron uniforme. Il s'agit d'un système dans lequel les électrons se déplacent dans une distribution de charge d'arrière-plan positive, de sorte que l'ensemble est électriquement neutre. Le nombre total d'électrons N ainsi que le volume V tendent vers l'infini tandis que la densité électronique $n = N/V$ demeure finie et atteint une valeur constante dans tout le système. Le modèle du gaz d'électron uniforme est un bon modèle pour les métaux simples tels que le sodium. La fonctionnelle Exc[n] s'exprime comme :

$$E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{unif}[n(\vec{r})] \overrightarrow{dr} \quad (2.26)$$

où $\varepsilon_{xc}^{unif}[n(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz homogène d'électrons de densité constante égale à sa valeur en $\vec{r}$. $\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]$ est la somme d'une contribution d'échange et de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] = \varepsilon_x[n(\vec{r})] + \varepsilon_c[n(\vec{r})] \quad (2.27)$$

où $\varepsilon_c[n(\vec{r})]$ est la fonctionnelle de corrélation et $\varepsilon_x[n(\vec{r})]$ est la fonctionnelle d'échange.

$$\varepsilon_x[n(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3n(\vec{r})}{\pi} \right)^{1/3} = -\frac{3K_F}{4\pi} \quad (2.28)$$

$K_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$ Est le vecteur d'onde de Fermi

L'énergie de corrélation $\varepsilon_c[n(\vec{r})]$ quant à elle, est obtenue à partir des simulations de Monte Carlo qui sont très précises et associées aux valeurs limites exactes connues. L'approximation

LDA est mieux adaptée pour les systèmes périodiques fortement liés et donne de mauvais résultats lorsque le nombre total d'électron est impair, car elle ne fait pas de distinction entre la densité polarisée et les densités non polarisées. De ce fait, une variante de la LDA qui prend en compte les effets de spin, dénommé LSDA (Local Spin Density Approximation), a été élaborée. L'expression de l'énergie d'échange-corrélation dans ce cas est :

$$E_{xc}^{LSDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{unif} [n \uparrow (\vec{r}) + n \downarrow (\vec{r})] \overrightarrow{dr} \quad (2.29)$$

$n \uparrow$ et $n \downarrow$ désignent respectivement les densités d'électrons associées aux états de spin $\uparrow$ (up) et $\downarrow$ (down).

Ces approximations atteignent leurs limites pour des systèmes où la densité électronique varie fortement et où les liaisons à longue portée (les liaisons hydrogènes et les interactions de Van der Waals) sont présentées. Les principales défaillances de l'approximation LDA sont, d'une part, la tendance à surestimer l'énergie de liaison des systèmes stables et, d'autre part, la sous-estimation de la bande interdite des systèmes cristallins.

II-2-4-2 L'approximation des gradients généralisés(GGA)

La LDA supposait la densité homogène, donc constante en tout point de l'espace. Cependant, les systèmes réels sont très souvent inhomogènes, tels les atomes ou les molécules. Pour corriger cela, les méthodes GGA ont été développées afin de prendre en compte les variations de densité. Ainsi, l'énergie d'échange-corrélation est désormais fonction non seulement de la densité en un point mais aussi de son gradient. C'est ainsi qu'on a :

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int n(\vec{r}) f_{xc} (n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|) \overrightarrow{dr} \quad (2.30)$$

Il existe de nombreuses formes de f_{xc} dont celle introduite par Becke, Perdew et Wang (PW91) [35]. Ces méthodes permettent d'améliorer, dans de nombreux cas, des résultats de la liaison et donc de donner de meilleurs résultats sur les énergies totales et de meilleures géométries.

II-2-4-3 Les fonctionnelles hybrides

Ces méthodes consistent à construire la fonctionnelle d'échange-corrélation à partir de fonctionnelles LDA et GGA. On peut y mélanger un pourcentage de l'échange de HF. Des

coefficients semi-empiriques sont utilisés afin de déterminer l'importance des différentes composantes, conduisant par exemple à :

- a- La fonctionnelle Becke à 03 paramètres (1993) :

$$E_{xc}^{B3} = E_{xc}^{LSDA} + a(E_{xc}^{\lambda=0} - E_x^{LSDA}) + bE_x^B + cE_c^{PW91} \quad (2.31)$$

- b- La fonctionnelle B3LYP :

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LSDA} + aE_{xc}^{\lambda=0} + bE_x^{B88} + cE_c^{LYP} + (1 - c)E_c^{LSDA} \quad (2.32)$$

Avec λ le degré d'interaction

Au final, Perdew, Burke et Ernzerhof ont proposé une fonctionnelle hybride générale sans paramètre :

$$E_{xc}^{hybride} = E_{xc}^{GGA} + 0,25(E_x^{HF} - E_x^{GGA}) \quad (2.33)$$

II-2-5 Algorithme général de la DFT

Cet algorithme est basé sur un schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn et Sham afin d'obtenir la densité n_0 correspondante au minimum de l'énergie totale du système ([figure 2.1](#)) :

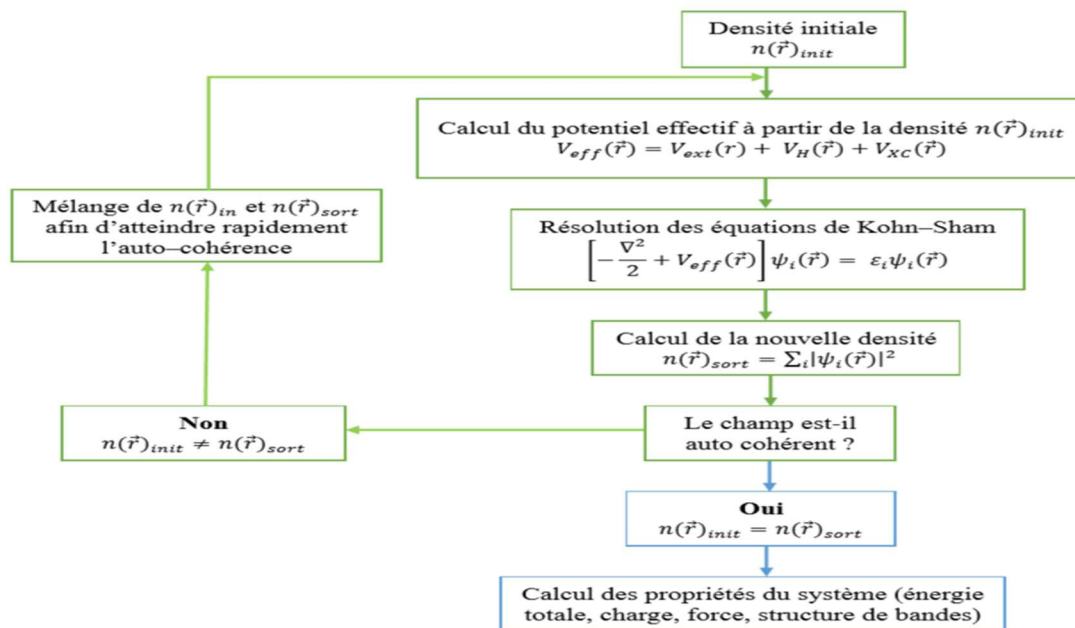


Figure 2-1 Algorithme de la DFT [38]

II-2-6 Les bases d'orbitales atomiques

Pour mieux décrire les caractéristiques électroniques des atomes, nous avons besoin d'un ensemble de fonctions permettant de définir le plus précisément possible les orbitales atomiques. Les fonctions hydrogénoïdes sont insuffisantes dans le cas du traitement d'un système polyélectronique. Dans le formalisme de la DFT, nous considérons les électrons indépendamment les uns des autres. Dès lors, l'hamiltonien complet peut s'écrire comme la somme d'hamiltoniens monoélectroniques et ses solutions sont alors le produit des orbitales hydrogénoïdes. Ce type de solution ne tient pas compte de la répulsion électronique. Tenir en compte cette répulsion devrait mener à des orbitales plus diffuses, plus représentatives des solutions exactes.

Ci-dessous sont présentés deux types de solutions assez communes utilisés pour représenter au mieux les orbitales atomiques.

II-2-6-1 Les orbitales de Slater (STO pour Slater Type Orbital)

Par analogie avec les systèmes hydrogénoïdes, Slater proposa des fonctions sous la forme :

$$\psi_{n,l,m} = N Y_{lm}(\theta, \phi) r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (2.34)$$

Où $\zeta = Z^*/n$. Cependant, dans ce type de fonction, l'exponentielle possède grandes difficultés dans le calcul des intégrales lorsque plus de deux atomes sont présents. On la remplace donc généralement par une gaussienne.

II-2-6-2 Les orbitales Gaussienne(GTO pour Gaussian Type Orbital)

Les orbitales gaussienne s'écrivent de manière générale comme :

$$\psi_{n,l,m} = N Y_{lm}(\theta, \phi) r^{2n-2} e^{-\zeta r^2} \quad (2.35)$$

Ces fonctions sont beaucoup plus simples à manier car le produit de deux gaussienne est une gaussienne contrairement aux orbitales de Slater. De plus, cette formulation en r^2 facilite grandement l'intégration des intégrales électroniques. Mais cette gaussienne présente des différences avec l'exponentielle : elle décroît plus vite quand on s'éloigne du noyau, mais surtout elle n'a pas le même comportement pour $r = 0$ (par exemple, sa dérivée est nulle). Elle est donc remplacée par une combinaison linéaire, en général de trois gaussiennes. On parle de base STO-3G, orbitales de Slater « approximée » par 3 gaussiennes. Cette base est l'option par défaut dans le programme Gaussian.

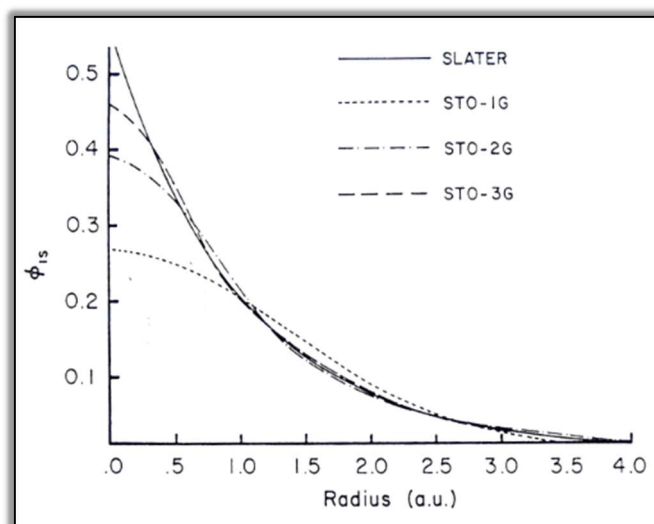


Figure 2-2 Approximation d'une fonction de Slater par une, deux et trois gaussiennes [39]

Les OA étant adaptées aux atomes de symétrie sphériques, elles ne sont donc pas prises pour des systèmes à symétrie quelconque ou sans symétrie dès qu'on s'éloigne du noyau, telles les molécules. Pour améliorer les bases, on découpe l'espace en trois zones (figure 2.3):

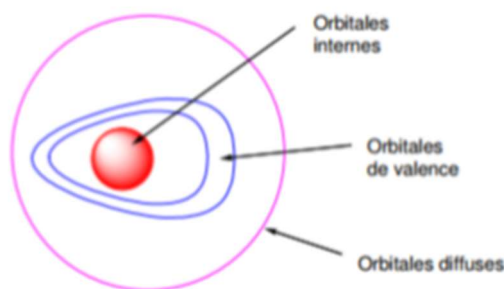


Figure 2-3 Les zones à traiter dans la conception d'une base [39]

- Les orbitales internes :

Les électrons de cœurs sont proches d'un seul noyau atomique, le potentiel nucléaire étant pratiquement à symétrie sphérique, les orbitales atomiques sont adaptées. Cependant, l'énergie étant très sensible à la position de l'électron proche du noyau, il est préférable de prendre un nombre élevé de gaussiennes.

- La zone de valence :

C'est une région dans laquelle la densité électronique est délocalisée entre plusieurs atomes, loin de la symétrie sphérique. Pour la décrire au mieux, on utilise premièrement la démultiplication de la couche de valence ou multiple zêta de valence. Très souvent on utilise les bases doubles zêta et triples zêta. Deuxièmement, on ajoute les orbitales de polarisation pour tenir compte de la modification de la densité électronique autour d'un noyau ; Ceci se fait en ajoutant à la couche de valence des fonctions de l supérieur () orbitales p pour l'hydrogène, des orbitales de type d au carbone etc.

- La zone diffuse :

Le but de ces orbitales est de décrire une modification de la densité électronique à longue distance du noyau. Ceci est particulièrement vrai pour les atomes chargés ou radicalaires pour lesquels ces électrons sont généralement localisés dans des orbitales plus diffuses. En pratique, il s'agit d'ajouter une fonction avec un plus petit exponentiel permettant une diminution moins rapide de la fonction. Pour cela, il suffit d'ajouter à l'orbitale considérer une orbitale de même type mais de n (nombre quantique principal) plus grand.

II-2-7 Les bases 6-31G et 6-311G

Elles ont été développées par Nobel John Pople et elles sont incluses dans le logiciel de simulation Gaussian dont il fait partie des développeurs.

- **La fonction de base fractionnée de valence double zêta de Pople notée 6-31G** est faite de six gaussiennes pour la description des électrons de cœur, et dont la valence est décrite par deux orbitales avec une contractée GTO faite par trois gaussiennes pour la première couche de valence et une seule gaussienne pour la deuxième couche de valence.
- **La fonction de base 6-311G est une fonction de base fractionnée triple zêta** qui bénéficie d'un ajout d'une fonction GTO à la fonction 6-31G. Elle dispose de 6 gaussiennes sur les électrons de cœurs, 3 gaussiennes sur la première couche de valence, une gaussienne sur la deuxième couche de valence, une gaussienne sur la troisième couche de valence.

II-2-8 Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT)

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

II-2-9 Présentation du code de simulation gaussian 09 w et gaussview06

II-2-9-1 Gaussian 09 W

Historiquement, le logiciel de chimie numérique (le code de simulation) Gaussian a été développé par John Pople à l'université Carnegie-Mellon et sorti en 1970 (Gaussian 70), qui n'a jamais cessé de subir des améliorations au fil des années afin d'obtenir les meilleurs résultats possibles. Son nom vient du fait qu'il utilise des fonctions de base de type Gaussienne pour accélérer le calcul par rapport aux logiciels utilisant des orbitales de Slater. À partir des lois fondamentales de la mécanique quantique, le code de calcul Gaussian 09W utilise des méthodes comme les méthodes ab-initio et DFT pour prédire l'optimisation de la structure électronique et la géométrie (calcul du point singulier, optimisation de la géométrie, la transition d'état et modéliser le chemin de la réaction), déterminer les propriétés moléculaires et l'analyse vibrationnelle (intensité Infra-Rouge et de Raman, fréquences vibratoires par résonance magnétique nucléaire et les modes normaux, le potentiel électrostatique, la densité d'électron, le moment multipolaire, l'analyse de la population, l'analyse orbitale naturelle, l'armature magnétique des densités de courant induites, les fréquences statiques et dépendant des polarisabilité et hyperpolarisabilité).

II-2-9-2 GaussView 06

Avant tout calcul dans G09, on a besoin de GaussView. GaussView (Gv) est un logiciel de modélisation de la molécule et de visualisation des résultats après la simulation dans G09. C'est un logiciel d'interface graphique pour G09 qui permet de dessiner les molécules, de configurer les calculs, d'enregistrer le fichier d'entrée de G09 et d'examiner graphiquement les résultats. Il permet de lancer les calculs soit directement dans Gv si G09 est installé sur la machine ou alors d'enregistrer le fichier d'entrée et d'ouvrir G09 avant de lancer les calculs. Parmi la multitude de logiciels de modélisation et de visualisation, GaussView 6 est la dernière version de ce logiciel. GaussView (Gv) est le seul qui est étroitement lié à G09 et que nous avons utilisé dans ce travail.

II-2-10 Details de simulation

Les structures moléculaires et géométriques des molécules de picène($C_{22}H_{14}$), fulminène ($C_{26}H_{16}$) et [7]phénacènes($C_{30}H_{18}$), ont d'abord été construites à l'aide du logiciel de modélisation GaussView06, ensuite elles ont été optimisées à l'aide des méthodes ab-initio(RHF) et DFT (B3LYP, CAM-B3LYP, WB97XD) et la base 6-311G telles que implémentées dans le code de simulation numérique Gaussian 09W, afin de trouver la forme la plus stable. Au cours du calcul des fréquences, aucune fréquence imaginaire n'a été observée, ce qui indique le succès de l'optimisation de la géométrie réelle et indique également que la structure de la molécule correspond au moins à un minimum local sur la surface de l'énergie potentielle. Les molécules initiales ont été dopées avec des alcalins tels que le potassium et le rubidium, et ensuite optimisées à l'aide des méthodes et bases citées plus haut, et aucune fréquence imaginaire n'a été observée. Nos différentes propriétés ont été calculés à la température $T=298K$ et la pression $P=1atm$.

Les bases de la chimie quantique sont apparues et se sont améliorées dans les années 1920 grâce à des scientifiques comme Bohr, Schrödinger, Born, Oppenheimer, Hartree ou encore Slater. C'est avec le développement des moyens informatiques (mémoire plus importante, vitesse de processeur, mémoire de stockage, infographie, développement des paquets et procédures quantiques) que les scientifiques ont mis sur pied les méthodes numériques comme ab-initio et DFT pour le calcul de la structure électronique des systèmes moléculaires. Dans ce

chapitre, nous avons présenté les méthodes ab-initio, DFT et TD-DFT avec leurs approximations respectives, les fonctions de base, les détails de nos simulations, les logiciels Gaussian 09 W et GaussView 06. Notre prochain chapitre sera consacré à la présentation et à l'interprétation de nos résultats obtenus en utilisant le code de simulation numérique Gaussian 09W.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Introduction

Ce chapitre est dédié à la présentation et discussion des résultats obtenus au cours de notre travail en utilisant le logiciel Gaussian 09. L'objectif ici est de montrer l'impact des alcalins (potassium, rubidium) sur les propriétés électroniques, thermodynamiques et d'optique non linéaire des Phénacènes (picène($C_{22}H_{14}$), fulminène($C_{26}H_{16}$) et le [7]phénacène($C_{30}H_{18}$)).

Ce chapitre est structuré ainsi qu'il suit : la première partie est consacrée à l'analyse des propriétés structurales des molécules optimisées, la seconde partie sur la prédiction des propriétés électroniques et thermodynamique de nos molécules, la troisième partie concerne l'analyse des propriétés d'optiques non linéaires et enfin la quatrième partie porte sur l'analyse des spectroscopies UV-Vis.

III-1 Les propriétés structurales des molécules**III-1- 1 Structures optimisées des molécules**

Le [tableau 3.1](#) présente les différentes valeurs de l'énergie électronique de nos molécules, en utilisant la base et les fonctionnelles mentionnées dans les détails de simulation. Ce tableau montre qu'en raison de la corrélation électronique, qui n'est pas prise en compte, la méthode *ab initio* (RHF) fournit la plus haute valeur d'énergie. Par ailleurs, nous constatons que la méthode DFT/B3LYP donne la plus basse valeur des énergies électroniques. Cela s'explique par le fait qu'elle prend en compte les interactions à courte portée. Le [tableau 3.2](#) présente les énergies d'optimisation des molécules de picène, de fulminène et de [7]phénacène, dopées et non dopées, obtenues avec la méthode DFT/B3LYP/6-311G. Dans ce tableau, A, B, C, D et E correspondent respectivement aux molécules : pure, dopée à un atome de potassium, dopée à deux atomes de potassium, dopée à un atome de rubidium et dopée à deux atomes de rubidium. De manière générale, nous notons que le dopage réduit considérablement les énergies électroniques. De plus, l'énergie du composé D est inférieure à celle du composé B, et l'énergie du composé E est plus faible que celle du composé C. Cela peut être dû au fait que le rubidium possède un nombre d'électrons supérieur à celui du potassium. Plusieurs travaux de la littérature [\[36,37\]](#) ont montrés que la B3LYP donne de meilleurs résultats. Ainsi, nos résultats sont en accord avec ceux de la littérature. Les [figures 3.1, 3.2 et 3.3](#) illustrent respectivement les structures

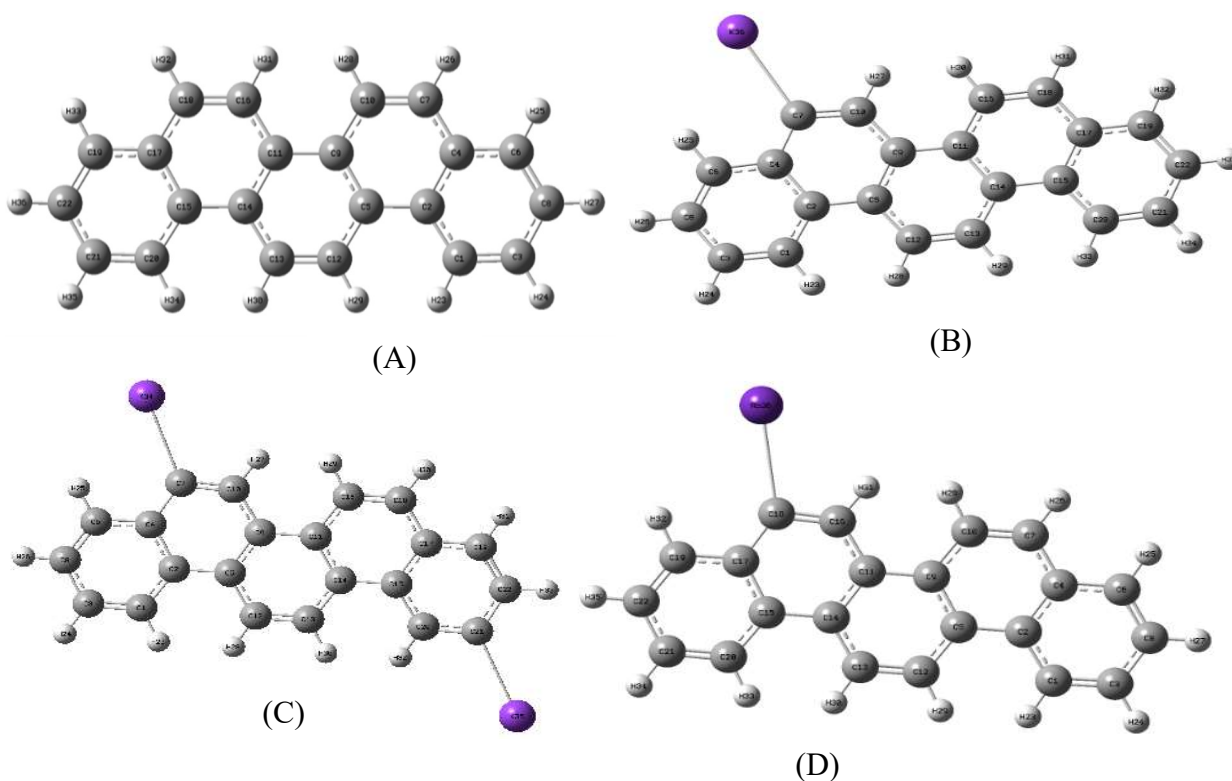
optimisées les plus stables des composés A, B, C, D et E de picène, fulminène et [7]phénacène, obtenues avec la méthode DFT/B3LYP/6-311G.

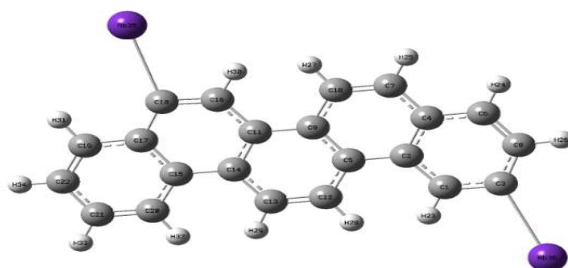
Tableau 3-1 Tableau des énergies électroniques totales en Hartree des molécules pures obtenus avec différentes méthodes

Molécules	DFT			
	AB-INITIO			
	RHF	B3LYP	CAM-B3LYP	WB97XD
$C_{22}H_{14}$	-841,16	-846,80	-846,30	-846,50
$C_{26}H_{16}$	-993,78	-1000,44	-999,85	-1000,08
$C_{30}H_{18}$	-1146,41	-1154,08	-1153,40	-1153,67

Tableau 3-2 Tableau des énergies électroniques totales en Hartree des molécules dopées et non dopées obtenus avec la DFT/B3LYP/6-311G.

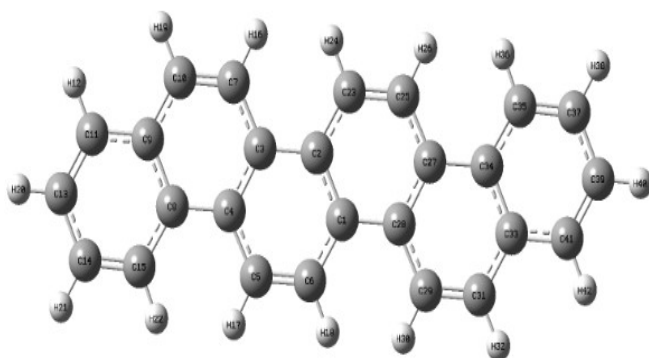
Molécules	A	B	C	D	E
$C_{22}H_{14}$	-846,80	-1446,10	-2045,39	-3772,67	-6698,53
$C_{26}H_{16}$	-1000,44	-1599,74	-2199,03	-3926,31	-6852,17
$C_{30}H_{18}$	-1154,08	-1753,38	-2352,67	-4079,95	-7005,81



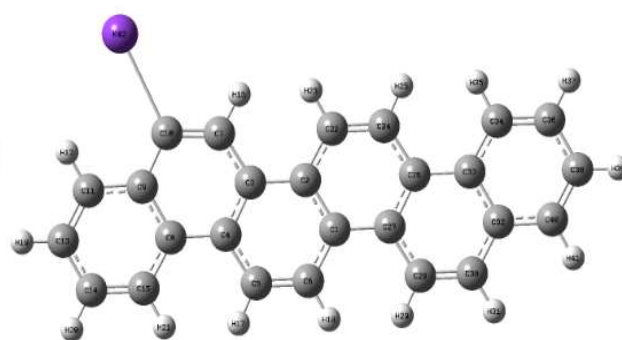


(E)

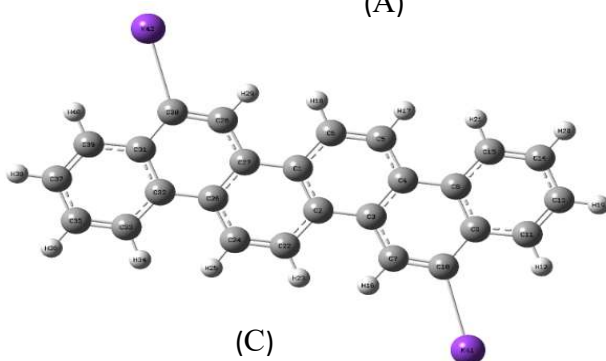
Figure 3-1 Structures optimisées du Picène obtenues avec la DFT/B3LYP/6-311G A :non dopé, B :dopé à un atome de potassium, C :dopé à deux atomes de potassium, D :dopé à un atome de Rubidium, E :dopé à deux atomes de Rubidium.



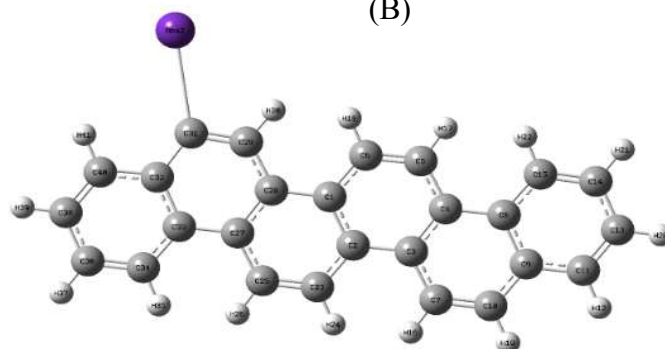
(A)



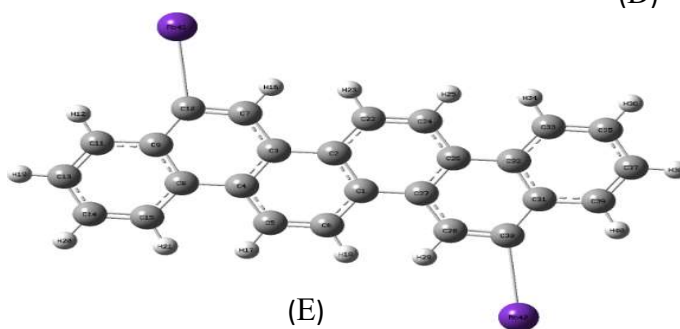
(B)



(C)



(D)



(E)

Figure 3-2 Structures optimisées du fulminène obtenues avec la DFT/B3LYP/6-311G A :non dopé, B :dopé à un atome de potassium, C :dopé à deux atomes de potassium, D :dopé à un atome de Rubidium, E :dopé à deux atomes de Rubidium

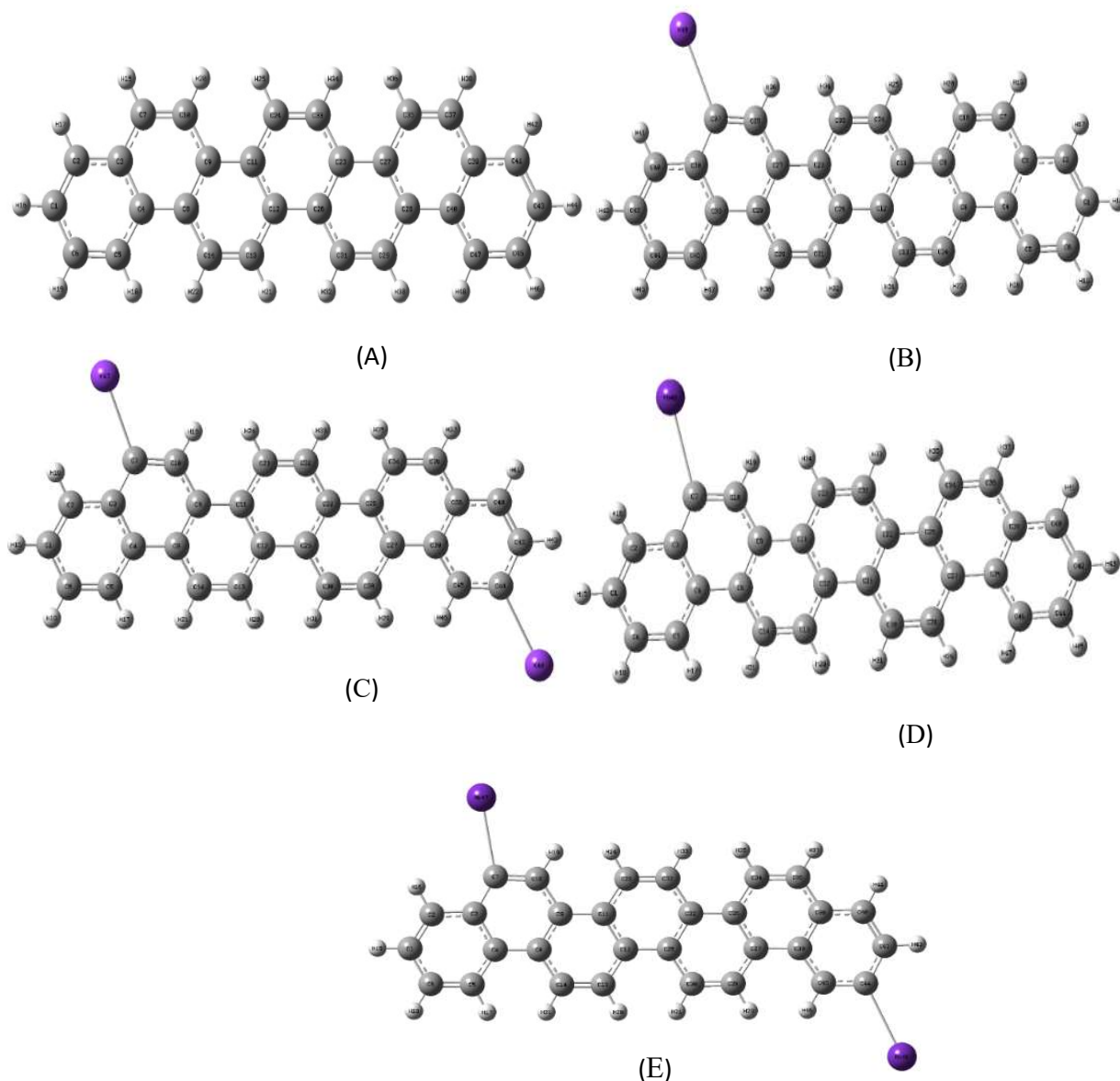


Figure 3-3 Structures optimisées du [7]Phenacene obtenues avec la DFT/B3LYP/6-311G A :non dopé, B :dopé à un atome de potassium, C :dopé à deux atomes de potassium, D :dopé à un atome de Rubidium, E :dopé à deux atomes de Rubidium.

III-1-2 Paramètres géométriques des molécules de picène($C_{22}H_{14}$), fulminène($C_{26}H_{16}$) et [7]phénacène($C_{30}H_{18}$)

Les figures 3.4, 3.5 et 3.6 représentent graphiquement les longueurs de liaison C-C, C-H, C=C, ainsi que les angles de valence C-C-H et C-C-C des molécules de picène, de fulminène et de [7]phénacène, obtenues en utilisant la base 6-311G et les fonctionnelles RHF, B3LYP, CAM-B3LYP et WB97XD.

Premièrement, nous constatons que les longueurs de liaison C-H des molécules de picène, de fulminène et de [7]phénacène obtenues avec la méthode RHF sont plus petites que celles obtenues avec la méthode DFT. Cette différence peut s'expliquer par la corrélation électronique, qui n'est pas prise en compte dans la méthode *ab initio*. De plus, nous avons l'ordre suivant pour les longueurs de liaison C-H : $(\text{C-H})_{\text{B3LYP}} > (\text{C-H})_{\text{WB97XD}} > (\text{C-H})_{\text{CAMB-B3LYP}}$. Par conséquent, la fonctionnelle B3LYP fournit la plus grande longueur de liaison C-H, ce qui peut être justifié par le fait qu'elle prend en compte uniquement les interactions à courte portée. En général, la distance C-H maximale de nos trois molécules est d'environ 1,083 Å, ce qui est en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature [38,39]. Concernant les liaisons C-C des différentes molécules, celles-ci sont très proches de celles mentionnées dans la littérature [38,39], correspondant aux liaisons dans le benzène. Cependant, nous observons que l'introduction de la corrélation électronique augmente les longueurs de liaison C=C.

En outre, les figures 3.7, 3.8 et 3.9 illustrent respectivement les représentations graphiques des longueurs de liaison C-C, C-H, C=C, ainsi que des angles de valence C-C-H et C-C-C, obtenus avec la méthode DFT/B3LYP/6-311G. Pour les composés B, C, D et E de picène, fulminène et [7]phénacène, nous pouvons observer que les distances maximales C-H sont respectivement de 1,085 Å, 1,086 Å, 1,088 Å et 1,088 Å pour le picène ; de 1,085 Å, 1,085 Å, 1,087 Å et 1,088 Å pour le fulminène ; et de 1,085 Å, 1,088 Å, 1,087 Å et 1,088 Å pour le [7]phénacène. Ainsi, lors du passage du composé A aux composés B, C, D et E, nous notons une augmentation des distances C-H de 0,002 Å, 0,003 Å, 0,004 Å et 0,004 Å respectivement pour le picène ; de 0,002 Å, 0,002 Å, 0,004 Å et 0,005 Å pour le fulminène ; et de 0,002 Å, 0,004 Å, 0,004 Å et 0,005 Å pour le [7]phénacène. Nous constatons que le dopage avec un atome de rubidium influence beaucoup plus la distance C-H que le dopage avec un atome de potassium. Ce phénomène est également observé dans le cas du dopage avec deux atomes de rubidium. Cela peut s'expliquer par le fait que le nombre d'électrons dans l'atome de rubidium est supérieur à celui du potassium.

Pour la molécule de picène, les valeurs les plus élevées des distances C-C sont de 1,456 Å, 1,457 Å, 1,457 Å, 1,457 Å et 1,459 Å pour les composés A, B, C, D et E, respectivement. Cela représente une augmentation de 0,048 %, 0,06 %, 0,054 % et 0,21 % lors du passage des composés A à B, A à C, A à D et A à E. Pour la molécule de fulminène, les distances C-C sont de 1,456 Å, 1,455 Å, 1,455 Å, 1,455 Å et 1,455 Å pour les composés A, B, C, D et E, respectivement, ce qui correspond à une diminution de 0,013 %, 0,048 %, 0,0068 % et 0,048 % lors du passage de A à B, A à C, A à D et A à E. Enfin, pour la molécule de [7]phénacène,

les valeurs des distances C-C sont de 1,455 Å, 1,4552 Å, 1,455 Å, 1,454 Å et 1,455 Å pour les composés A, B, C, D et E, ce qui représente une diminution de 0,0068 %, 0,048 %, 0,0618 % et 0,034 % lors du passage de A à B, A à C, A à D et A à E. Concernant les longueurs de liaison C=C maximales que nous avons obtenues pour chacune des trois molécules, nous remarquons qu'elles sont en moyenne de 1,38 Å pour les composés A, B, C, D et E.

En outre, les valeurs maximales des longueurs de liaison C-K obtenues pour les composés B et C sont respectivement de 2,6985 Å et 2,6933 Å pour le picène, de 2,6997 Å et 2,6891 Å pour le fulminène, et de 2,6992 Å et 2,6929 Å pour la molécule de [7]phénacène. Concernant les valeurs les plus élevées de la distance C-Rb obtenues pour les composés D et E, celles-ci sont respectivement de 2,7877 Å et 2,7982 Å pour le picène, de 2,7953 Å et 2,7753 Å pour le fulminène, et de 2,7956 Å et 2,8138 Å pour le [7]phénacène. Ainsi, nous avons : distance(C-Rb) > distance(C-K) et également distance(C-Rb) > distance(C-K) > distance(C-H).

Il ressort des figures 3.4, 3.5 et 3.6 que l'angle de valence C-C-H des molécules picène, fulminène et [7]phénacène, varie légèrement lors du passage de la méthode RHF aux méthodes DFT. De plus, l'angle de valence maximal et minimal est respectivement de 120,457° et 118,364° pour le picène, et ces valeurs sont obtenues avec la fonctionnelle CAM-B3LYP. Pour le fulminène et le [7]phénacène, les angles varient de 120,245° à 118,387° et de 120,240° à 118,373° selon les fonctionnelles RHF et CAM-B3LYP. Nous observons également que l'angle C-C-C est maximal avec la fonctionnelle CAM-B3LYP, atteignant 120,189° et 123,002° pour les molécules de picène et de fulminène, et 121,966° avec la fonctionnelle B3LYP pour la molécule de [7]phénacène. Ainsi, l'inclusion de la corrélation électronique augmente l'angle de valence C-C-H, tandis que les interactions à courte et à longue portée augmentent l'angle C-C-C. Ces angles de liaison, comparés à certaines valeurs connues dans la littérature pour des composés similaires, montrent de bonnes similitudes [40].

Sur les figures 3.7, 3.8 et 3.9, on constate que le dopage augmente légèrement l'angle de valence C-C-H. La valeur maximale de cet angle, obtenue avec la méthode B3LYP pour la molécule A, est de 120,049°, 120,049° et 120,034° respectivement pour le picène, le fulminène et le [7]phénacène. Après dopage avec deux atomes de rubidium, cette valeur passe à 120,651° pour le picène, à 120,134° après dopage avec un atome de potassium pour le fulminène, et à 120,179° après dopage avec un atome de rubidium pour le [7]phénacène.

En conséquence, tout ceci est la preuve que le dopage augmente considérablement les longueurs de liaison et angles de valences des molécules et ainsi, améliore donc les propriétés électroniques des nouvelles molécules obtenues par dopage.

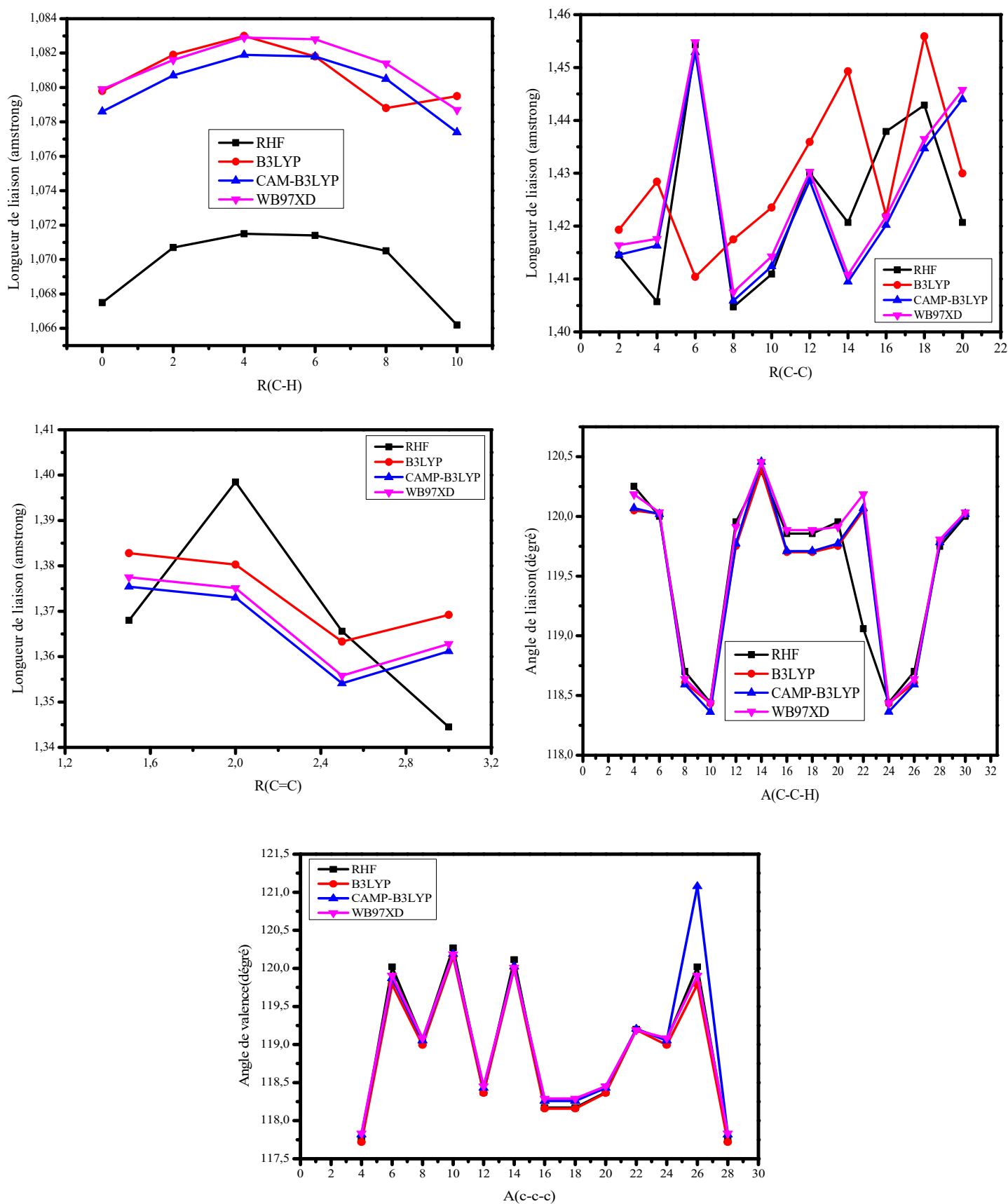


Figure 3-4 Représentations graphique des Longueurs de liaison C-H, C-C, C=C et des Angles de valence C-C-H et C-C-C de la molécule de picène ($C_{22}H_{14}$) obtenus avec la 6-311G.

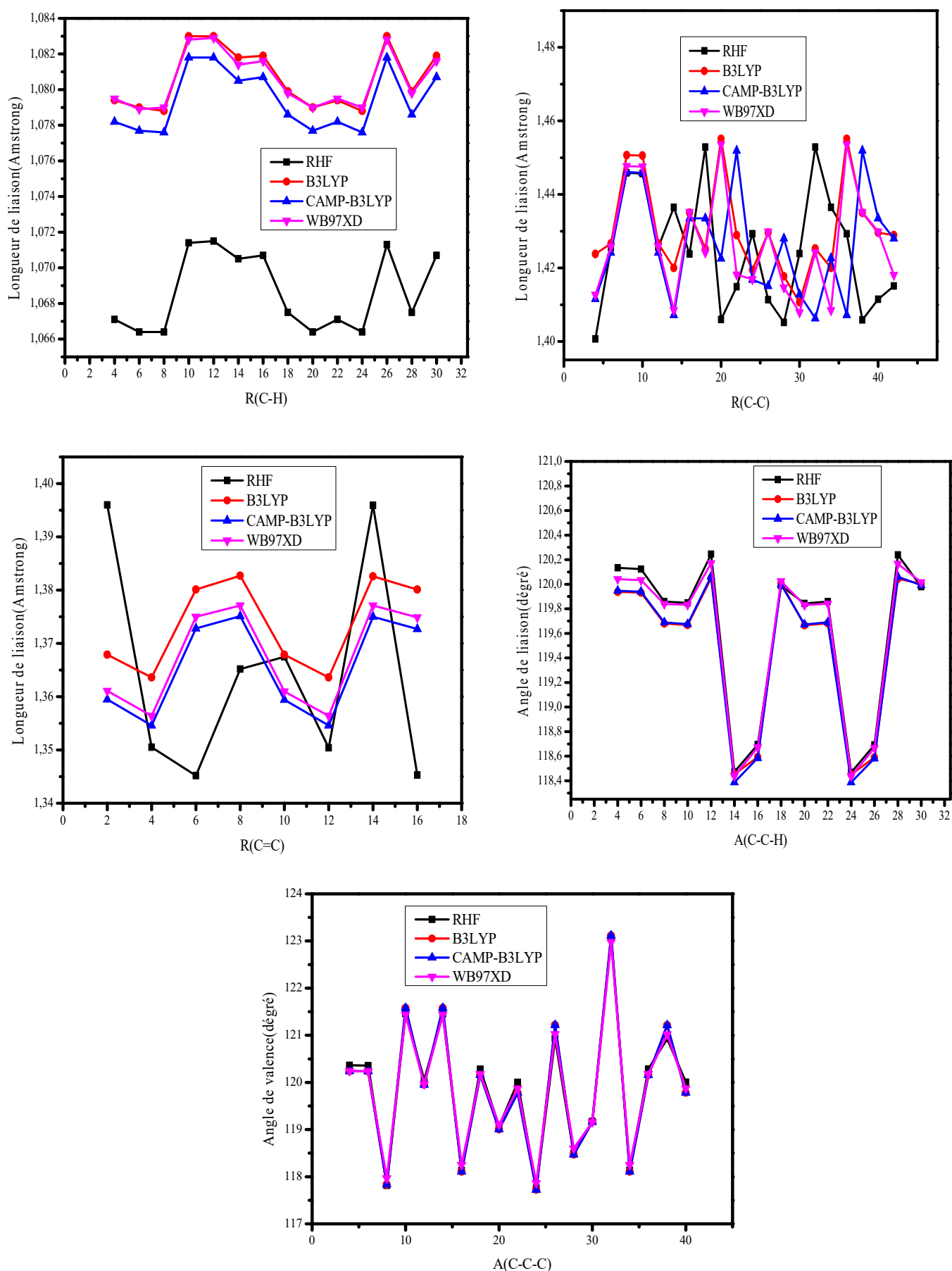


Figure 3-5 Représentations graphique des Longueurs de liaison C-H, C-C, C=C et des Angles de valence C-C-H et C-C-C de la molécule de fulminène ($C_{26}H_{16}$) obtenus avec la 6-311G.

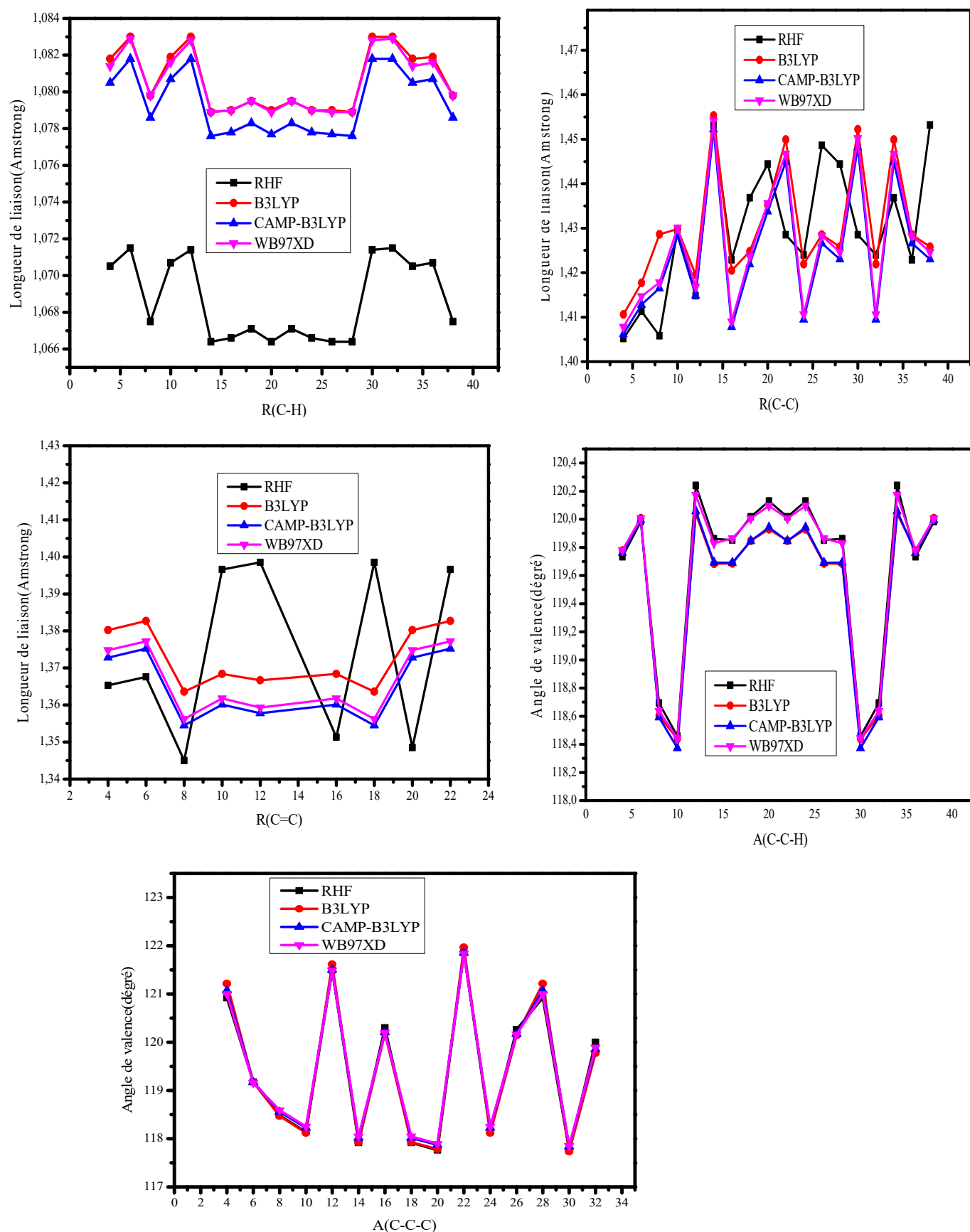


Figure 3-6 Représentations graphique des Longueurs de liaison C-H, C-C, C=C et des Angles de valence C-C-H et C-C-C de la molécule de [7]phénacène ($C_{30}H_{18}$) obtenus avec la 6-311G

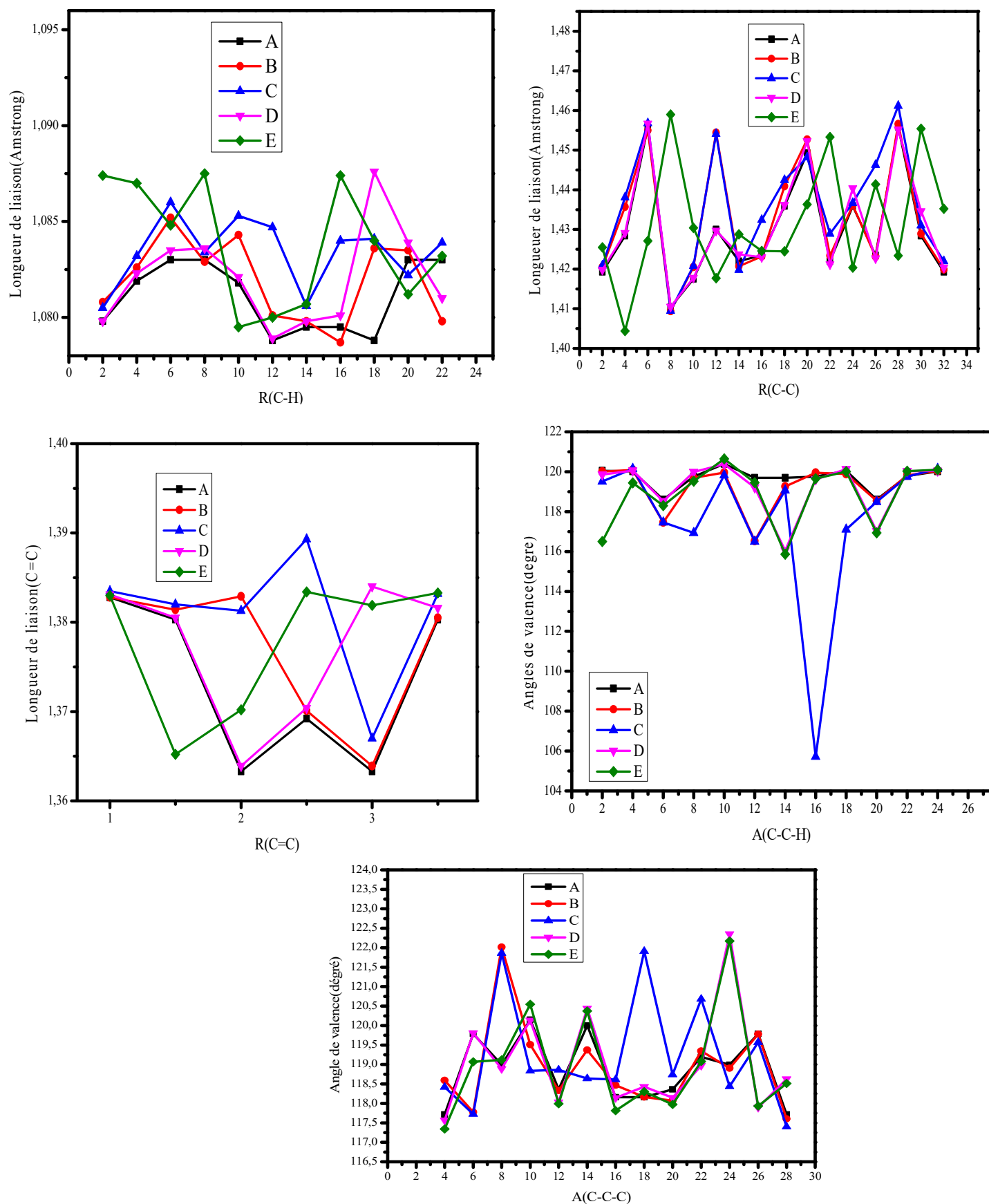


Figure 3-7 Représentation graphique des Longueurs de liaison C-H, C-C, C=C et Angles de valences C-C-H et C-C-C des molécules de picène obtenus avec la DFT/B3LYP/6-311G.

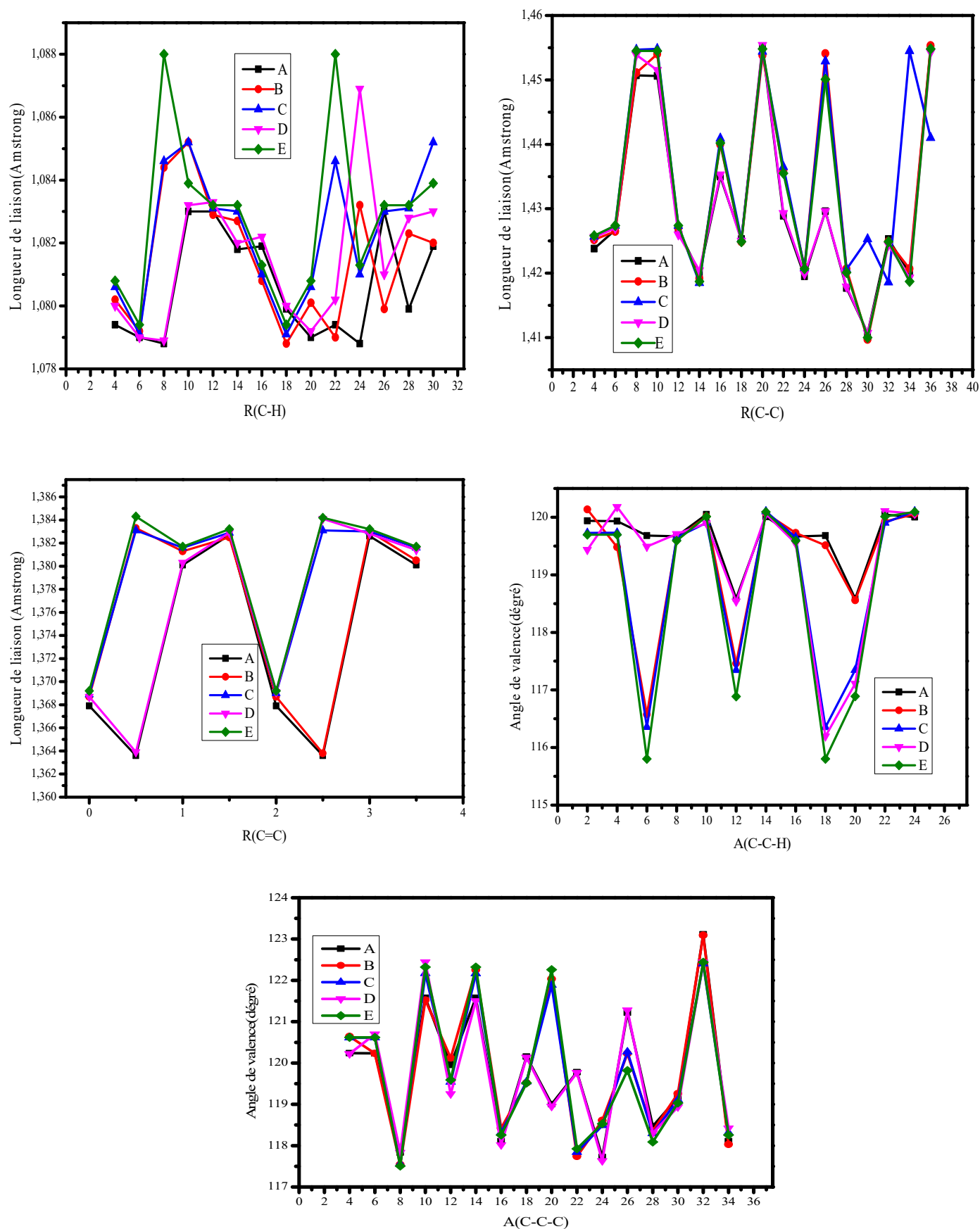


Figure 3-8 Représentations graphiques des Longueurs de liaison C-H, C-C, C=C et des Angles de valence C-C-C et C-C-H des molécules de fulminène obtenus avec la DFT/B3LYP/6-311G.

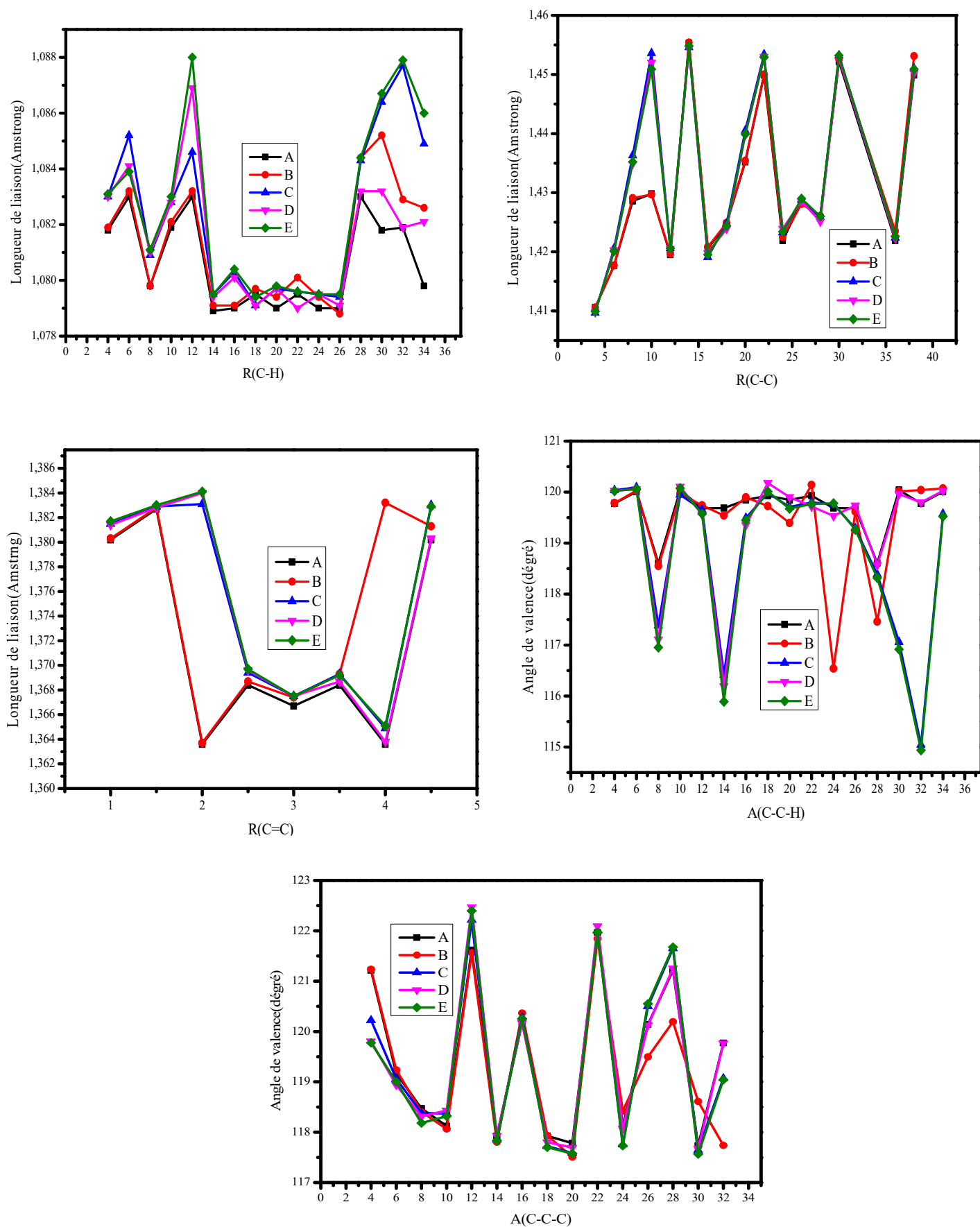


Figure 3-9 Représentation graphique des Longueurs de liaison C-H, C-C, C=C et des Angles de valence C-C-H et C-C-C des molécules de [7]phénacène obtenus avec la DFT/B3LYP/6-311G.

III-1-3 Analyse de fréquence vibrationnelle

Les spectres Raman et infrarouges (IR) sont utilisés pour mesurer les fréquences vibrationnelles et les phonons moléculaires. Ces techniques se sont avérées efficaces pour déterminer la structure et la composition chimique des matériaux. L'analyse combinée des deux spectres d'un composé fournit une richesse d'informations sur sa composition et sa structure, ce qui n'est pas le cas lorsque l'une des techniques est utilisée seule [41]. Les figures 3.10, 3.11 et 3.12 illustrent les spectres IR et Raman des molécules de picène, de fulminène et de [7]phénacène. Nous remarquons respectivement 102, 120 et 138 modes normaux actifs. Il est à noter qu'aucune fréquence imaginaire n'apparaît dans nos spectres vibrationnels, ce qui indique que les minimas trouvés sont effectivement des minimas locaux. Étant donné que nos résultats sont similaires à ceux rapportés dans la littérature [41,42], nous pouvons affirmer que nos systèmes, dopés et non dopés, présentent une bonne stabilité.

❖ Vibration C-H

Selon les études théoriques, les modes vibrationnels correspondant à la courbure de la liaison C-H dans les composés aromatiques sont attendus dans la bande de fréquence de 3000 à 3100 cm^{-1} [42], et dans la bande de fréquence de 3095 à 3075 cm^{-1} pour les alcènes substitués [42]. Dans notre étude, les vibrations d'étirement asymétrique C-H se situent dans les gammes de fréquence suivantes :

- Pour les molécules A, B, C, D et E de picène : 3158,59-3224,37 cm^{-1} , 3112,42-3213,46 cm^{-1} , 3083,67-3205,84 cm^{-1} , 3066,41-3212,78 cm^{-1} , et 3068,49-3202,63 cm^{-1} .
- Pour les composés A, B, C, D et E de fulminène : 3158,89-3222,95 cm^{-1} , 3111,17-3218,08 cm^{-1} , 3108,85-3209,93 cm^{-1} , 3076,55-3219,78 cm^{-1} , et 3062,92-3204,69 cm^{-1} .
- Pour les composés A, B, C, D et E de [7]phénacène : 3158,79-3227,29 cm^{-1} , 3108,94-3218,59 cm^{-1} , 3081,67-3217,51 cm^{-1} , 3076,34-3220,59 cm^{-1} , et 3060,55-3215,25 cm^{-1} .

Globalement, ces plages de fréquence diminuent avec le dopage, car l'insertion d'impuretés entraîne un excès d'électrons, ce qui augmente la réactivité des structures impures. De plus, le composé E présente le plus petit écart de fréquence. Néanmoins, ces valeurs calculées des vibrations C-H coïncident avec celles trouvées dans la littérature [41-43]. Les modes de flexion C-H dans le plan sont généralement observés dans la région de 1300 à 1000 cm^{-1} [43]. Sur toutes nos figures, nous observons plusieurs flexions dans le plan.

❖ Vibration C-C

Sur les spectres IR et Raman des composés A, B, C, D et E de picène, fulminène et [7]phénacène, nous observons un mouvement d'étirement C-C dans la plage de fréquence suivante :

- Pour les composés A, B, C, D et E de picène : 1201,43-1652,76 cm^{-1} , 1206,21-1656,62 cm^{-1} , 1205,73-1647,25 cm^{-1} , 1205,72-1656,73 cm^{-1} , et 1205,12-1646,57 cm^{-1} .
- Pour les composés A, B, C, D et E de fulminène : 1202,43-1662,68 cm^{-1} , 1210,57-1658,89 cm^{-1} , 1207,53-1644,89 cm^{-1} , 1210,58-1658,67 cm^{-1} , et 1206,78-1644,10 cm^{-1} .
- Pour les composés A, B, C, D et E de [7]phénacène : 1200,07-1661,69 cm^{-1} , 1202,32-1652,37 cm^{-1} , 1202,79-1649,93 cm^{-1} , 1202,45-1659,63 cm^{-1} , et 1202,58-1650,19 cm^{-1} .

Par rapport aux résultats obtenus pour les molécules non dopées, nous notons une légère augmentation des valeurs pour les molécules dopées. La vibration d'étirement C-C dans les composés aromatiques donne lieu à des bandes caractéristiques dans les spectres IR et Raman, couvrant la plage spectrale de 1200 à 1650 cm^{-1} [41]. Par conséquent, nos résultats coïncident avec ceux de la littérature.

❖ Vibration C=C

Les vibrations C=C sont observées dans la gamme de fréquence suivante :

- Pour les composés A, B, C, D et E de picène : 1407,50-1626,64 cm^{-1} , 1402,83-1629,82 cm^{-1} , 1408,00-1626,26 cm^{-1} , 1404,46-1629,33 cm^{-1} , et 1402,79-1626,45 cm^{-1} .
- Pour les composés A, B, C, D et E de fulminène : 1411,09-1618,68 cm^{-1} , 1409,01-1619,76 cm^{-1} , 1405,22-1625,42 cm^{-1} , 1410,54-1619,95 cm^{-1} , et 1403,44-1624,82 cm^{-1} .
- Pour les composés A, B, C, D et E de [7]phénacène : 1409,84-1615,54 cm^{-1} , 1407,12-1613,54 cm^{-1} , 1400,60-1636,16 cm^{-1} , 1401,79-1636,45 cm^{-1} , et 1401,56-1635,89 cm^{-1} .

Dans la littérature, ces vibrations se situent dans l'intervalle de 1430 à 1625 cm^{-1} [43]. Par conséquent, nos résultats sont en accord avec ceux de la littérature

❖ Vibrations C-K et C-Rb

En l'absence de données expérimentales, nous n'avons pas pu attribuer tous les modes vibrationnels présents dans nos molécules dopées. Néanmoins, en utilisant le logiciel de

visualisation Gauss [41], nous suggérons que, pour la molécule de picène, les vibrations observées aux fréquences 31,35 et 164,90 cm^{-1} , 168,33 et 181,07 cm^{-1} , 23,67 et 123,35 cm^{-1} , ainsi que 119,47 et 127,55 cm^{-1} pour les composés B, C, D et E pourraient être attribuées aux étirements C-K et C-Rb. De même, dans le cas du fulminène, les vibrations aux fréquences 36,93 et 160,93 cm^{-1} , 153,90 et 168,20 cm^{-1} , 25,04 et 123,41 cm^{-1} , ainsi que 121,41 et 129,47 cm^{-1} pour les composés B, C, D et E pourraient également être attribuées à des étirements C-K et C-Rb. Enfin, pour le [7]phénacène, les vibrations observées aux fréquences 34,94 et 155,49 cm^{-1} , 256,10 et 167,11 cm^{-1} , 24,38 et 122,33 cm^{-1} , ainsi que 125,86 et 137,08 cm^{-1} pour les composés B, C, D et E pourraient également être attribuées aux étirements C-K et C-Rb.

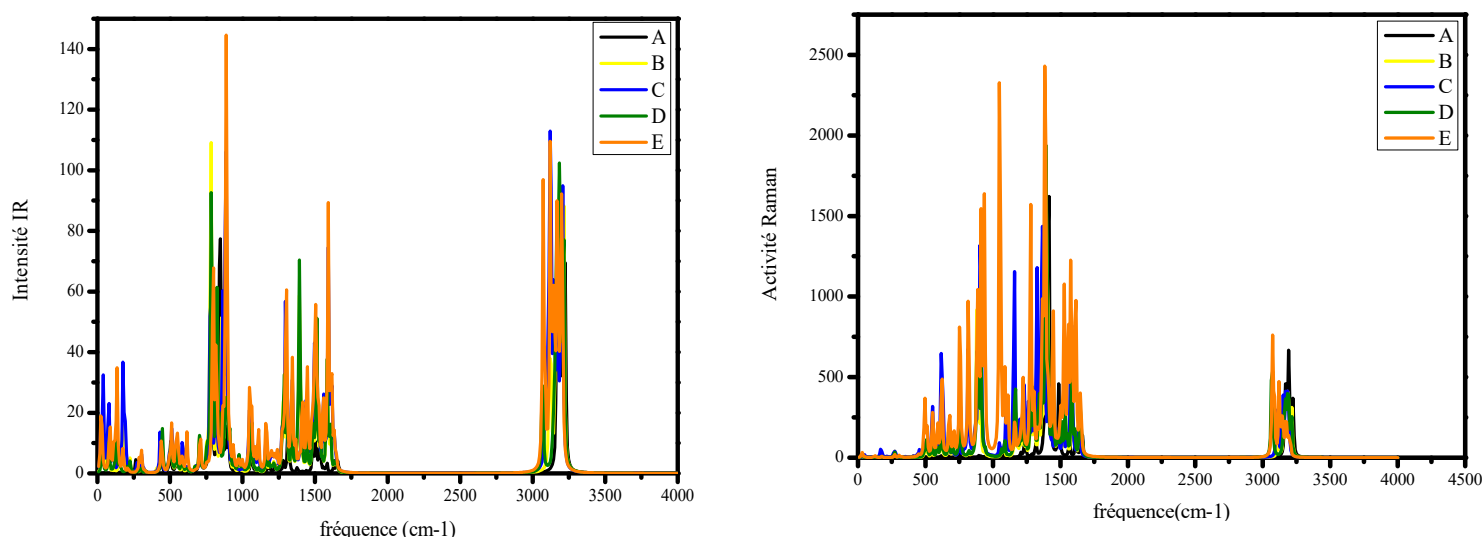


Figure 3-10 Spectre vibrationnel IR et Raman des molécules de picène obtenus en utilisant la méthode DFT/B3LYP/6-311G.

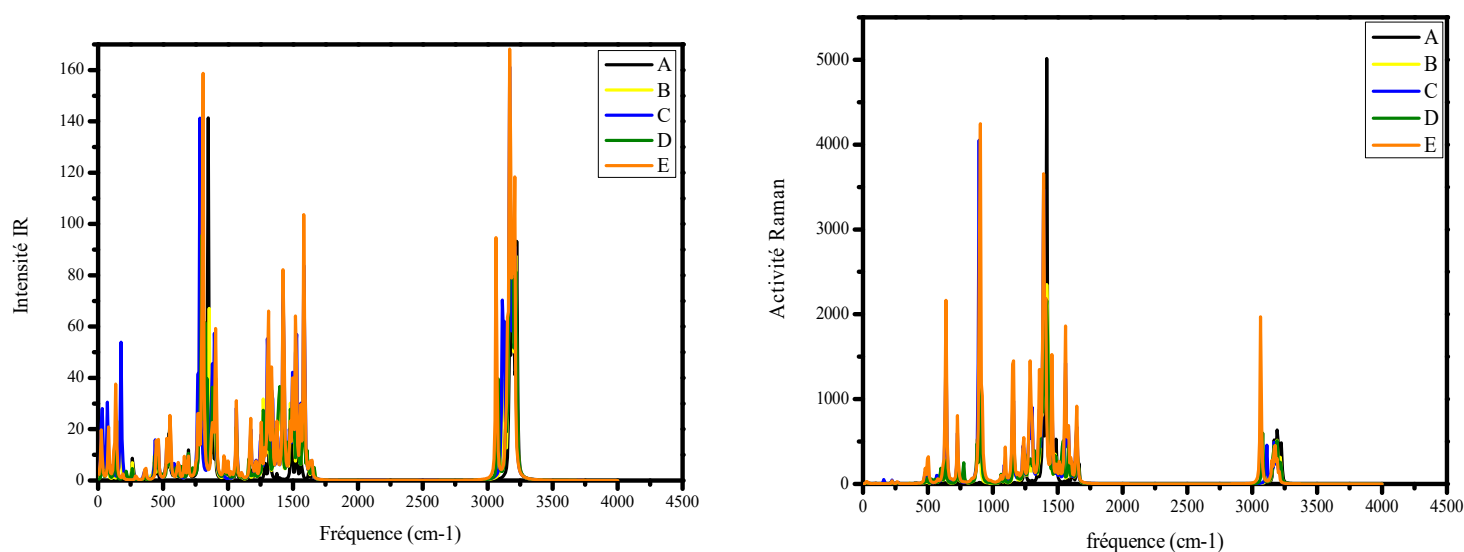


Figure 3-11 Spectre vibrationnel IR et Raman des molécules de fulminène obtenus en utilisant la méthode DFT/B3LYP/6-311G.

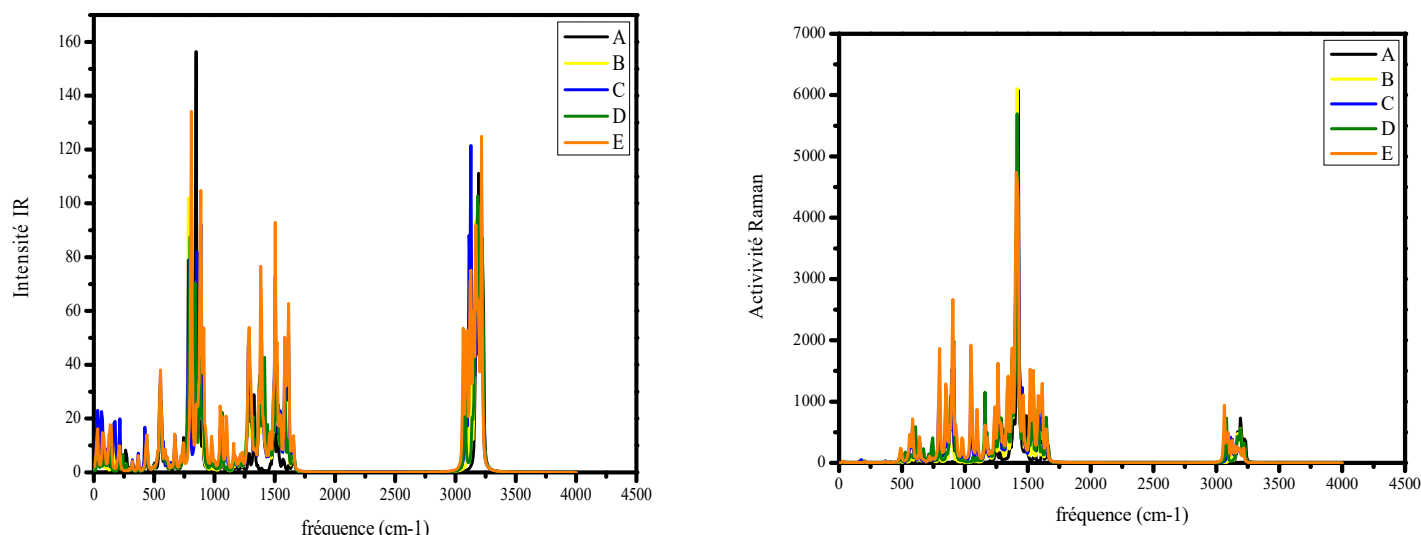


Figure 3-12 Spectre vibrationnel IR et Raman des molécules de [7]phénacène obtenus en utilisant la méthode DFT/B3LYP/6-311G.

III-2 Les propriétés électroniques et descripteur de réactivité globale de picène($C_{22}H_{14}$), fulminène($C_{26}H_{16}$) et [7]phénacène($C_{30}H_{18}$)

En vue d'examiner le caractère semi-conducteur de nos molécules, les propriétés électroniques à l'instar de EHOMO, ELUMO, énergie de gap (E_g) et les paramètres descripteurs de réactivité globale tels que potentiel d'ionisation (IP), affinité électronique (EA), potentiel chimique (μ), électronégativité (χ), dureté (η), souplesse (S), indice d'électrophile (ω), indice de nucléophile (ν), transfert de charge maximal (ΔN_{max}), électrofuge (ΔE_e) et nucléofuge (ΔE_n) ont été calculés et résumés dans les tableaux 3.3, 3.4 et 3.5 respectivement pour les molécules de picène, de fulminène et de [7]phénacène.

III-2-1 Energies et analyse des orbitales moléculaires

L'énergie LUMO est définie comme l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée. Plus cette énergie est élevée, plus le composé se comporte comme un donneur d'électrons. Pour la molécule de picène, cette quantité suit cet ordre $A > C, E > B, D$, ce qui signifie que le composé A est le meilleur donneur d'électrons, tandis que les composés B et D sont les moins donneurs. Pour la molécule de fulminène, l'ordre observé est $E > C > A > B, D$, indiquant que le composé E est le plus grand donneur d'électrons, tandis que les composés B et D sont les moins donneurs. Concernant la molécule de [7]phénacène, l'énergie LUMO suit l'ordre $A \text{ et } B > C > E > D$, ce qui implique que les composés A et B sont les meilleurs donneurs d'électrons, tandis que le composé D est le moins donneur.

L'énergie HOMO, quant à elle, est l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus occupée et fournit également des informations sur les caractéristiques donneurs et accepteurs de nos molécules. Plus cette valeur est élevée, plus la molécule est disposée à donner des électrons, favorisant ainsi une forte conduction électronique [41]. Dans le cas du picène, du fulminène et du [7]phénacène, le composé E transfère facilement des électrons, tandis que le composé A transfère moins d'électrons.

Le paramètre clé caractérisant un semi-conducteur est le **gap d'énergie (E_{gap})**. Un gap élevé indique que les molécules sont dures et présentent une bonne stabilité chimique, tandis qu'un gap faible signifie que les molécules sont chimiquement plus polarisables, plus réactives, flexibles et moins stables. Dans cette étude, cette valeur a été calculée à partir de l'équation (1.11). Pour les composés A, B, C, D et E, les valeurs de E_{gap} sont respectivement de 4,27 eV, 2,72 eV, 2,44 eV, 2,43 eV et 2,17 eV pour le picène ; 4,08 eV, 2,73 eV, 2,55 eV, 2,30 eV et 2,28 eV pour le fulminène ; 4,07 eV, 2,74 eV, 2,54 eV, 2,45 eV et 2,26 eV pour le [7]phénacène. Dans chaque cas, les valeurs de E_{gap} pour les composés B, C, D et E sont inférieures à 3 eV, ce qui indique de bonnes propriétés semi-conductrices. Lorsqu'on passe d'A à B, de A à C, de A à D et de A à E, E_{gap} diminue respectivement de 36,29 %, 42,86 %, 43,09 % et 49,18 % pour le picène. Pour le fulminène, on observe une baisse de 33,08 %, 37,5 %, 43,62 % et 44,11 %. En ce qui concerne le [7]phénacène, le gap d'énergie diminue de 32,67 %, 37,59 %, 39,80 % et 44,47 % dans les mêmes transitions. Ces résultats montrent que la substitution des hydrogènes par des atomes de potassium et de rubidium améliore la conductivité de notre matériau. Plus spécifiquement, le dopage avec deux atomes de rubidium a un impact significatif sur la conductivité. Globalement, bien que le dopage de ces molécules avec du rubidium améliore fortement la conductivité, les molécules dopées obtenues dans cette étude représentent des candidats prometteurs pour des applications électroniques.

Nous avons illustré sur les figures 3.10, 3.11 et 3.12 la distribution de la densité de charges des orbitales moléculaires HOMO et LUMO, ainsi que l'énergie de gap (E_{gap}) des molécules de picène, fulminène et [7]phénacène. Ces représentations visent à mieux comprendre le transfert de charge au sein de ces molécules. Sur ces figures, la couleur rouge indique les zones des surfaces chargées négativement (c'est-à-dire les zones où l'acceptation des électrophiles est la plus favorable), tandis que la couleur verte représente les zones chargées positivement (où l'acceptation des nucléophiles est la plus favorable). Nous observons une forte contribution des orbitales HOMO dans les molécules dopées, ce qui accroît le déplacement électronique et, par conséquent, le transfert de charge dans nos molécules dopées B, C, D et E.

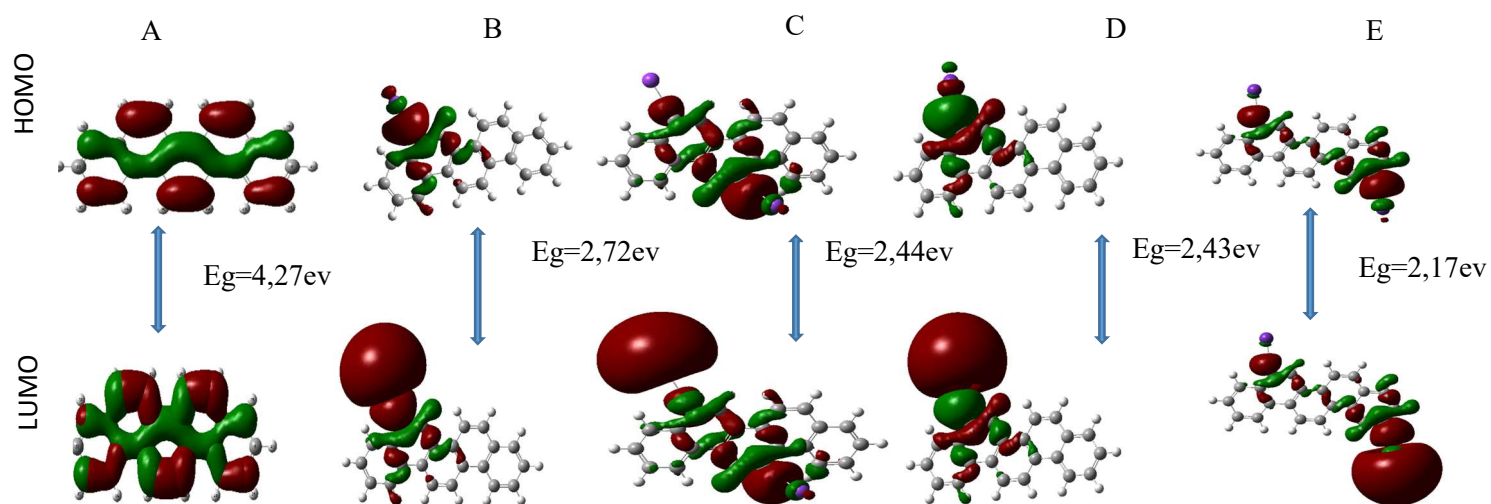


Figure 3-13 Représentations des orbitales de frontière des molécules de Picène obtenues avec la DFT/B3LYP/6-311G.

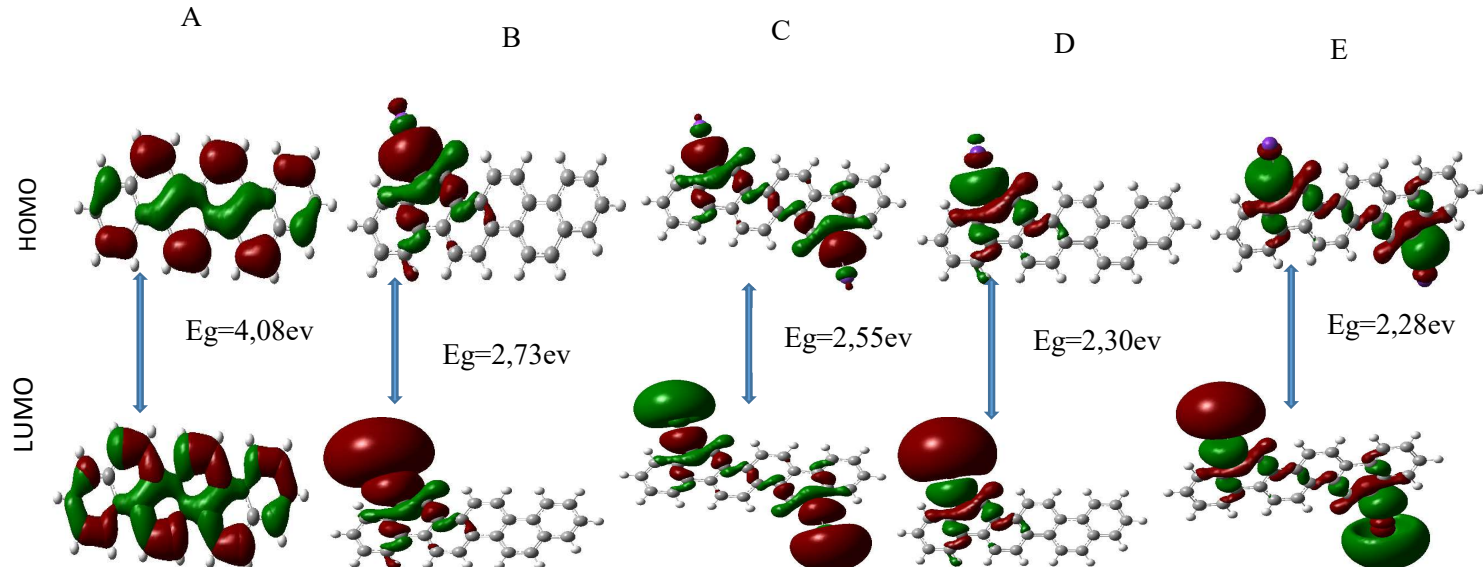


Figure 3-14 Représentations des orbitales de frontière des molécules de du fulminène obtenues avec la DFT/B3LYP/6-311G.

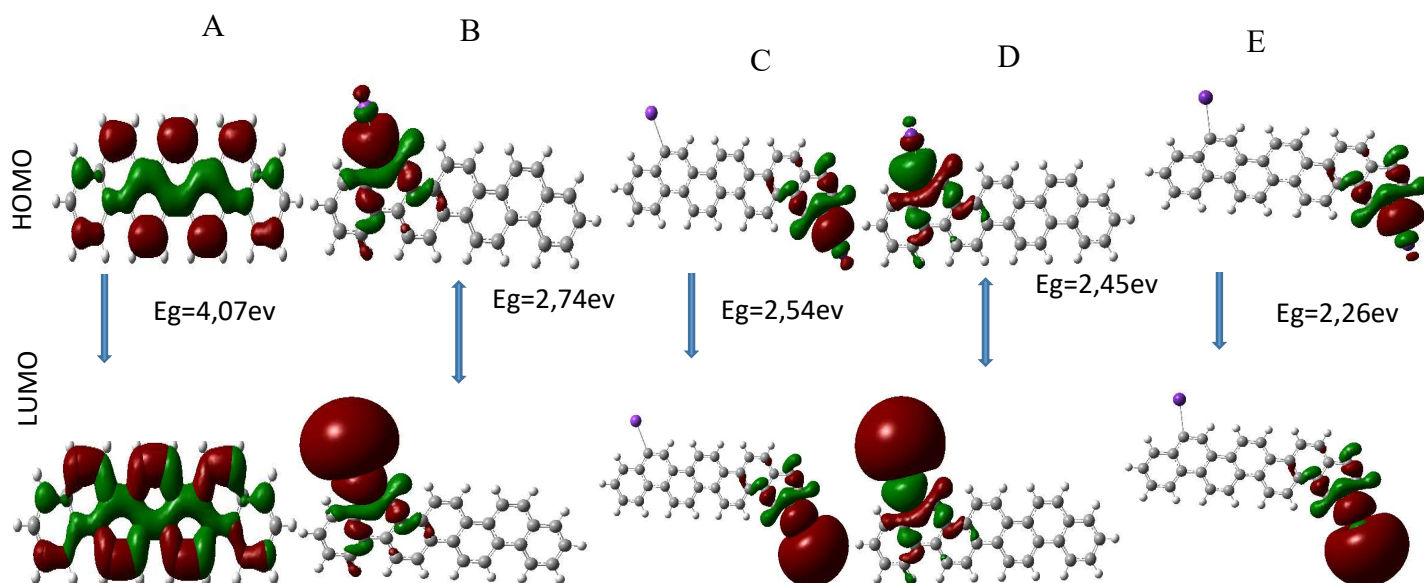
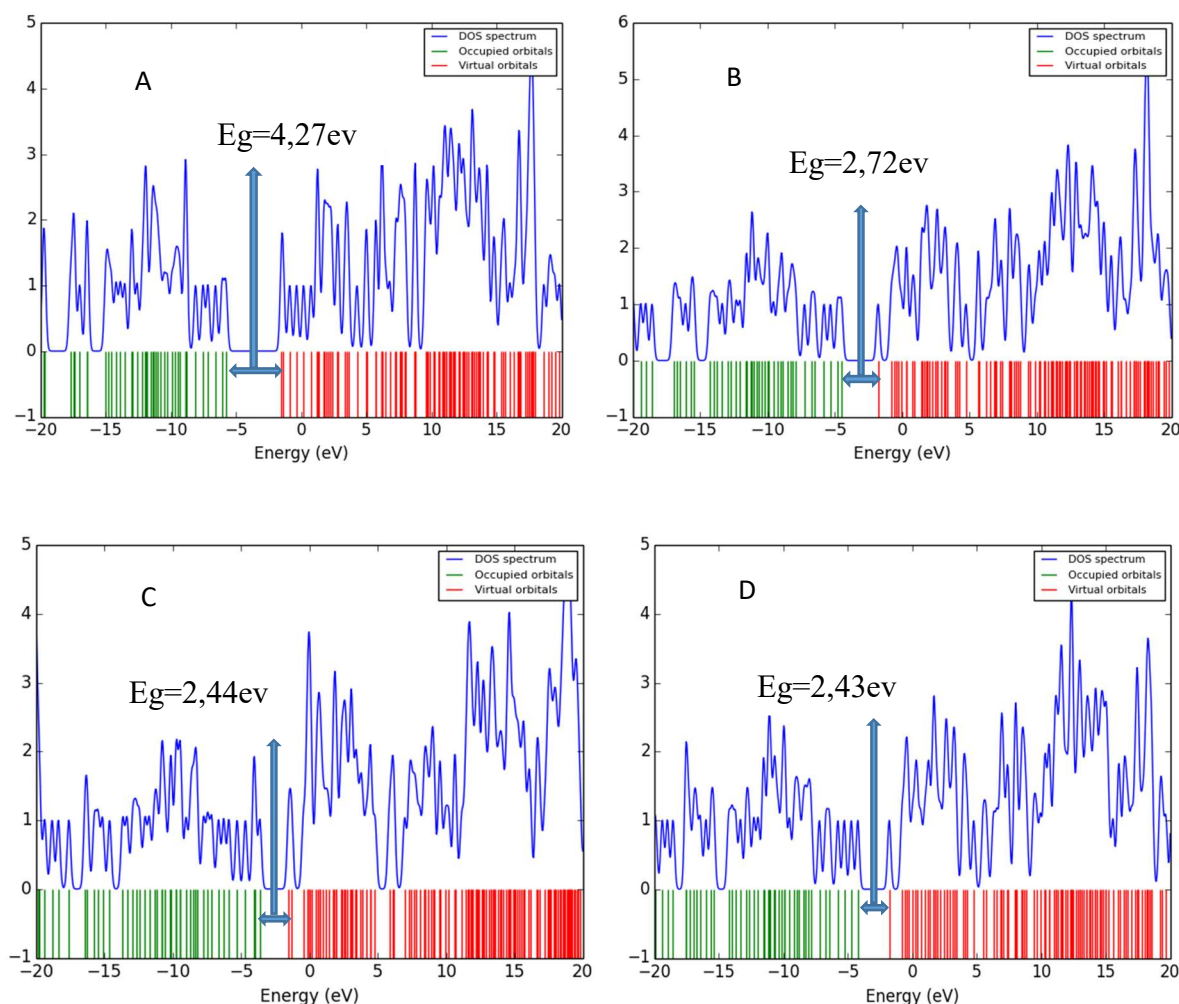


Figure 3-15 Représentations des orbitales de frontière des molécules de [7]phénacène obtenues avec la DFT/B3LYP/6-311G

III-2-2 Densité totale d'état électronique (DOS)

Les densités d'état (DOS) fournissent des informations précieuses sur la structure de la bande. Les figures 3.13, 3.14 et 3.15 montrent les courbes de densité totale d'état électronique (DOS) des molécules de picène, de fulminène et de [7]phénacène, obtenues avec la méthode DFT/B3LYP/6-311G. Ces résultats ont été générés à l'aide du logiciel Gauss-Sum 3.0 [44]. Sur ces figures, les orbitales HOMO sont représentées en vert, tandis que les orbitales LUMO sont indiquées en rouge. Nous observons également une forte influence du gap énergétique due à la substitution de l'hydrogène par les atomes de potassium et de rubidium.



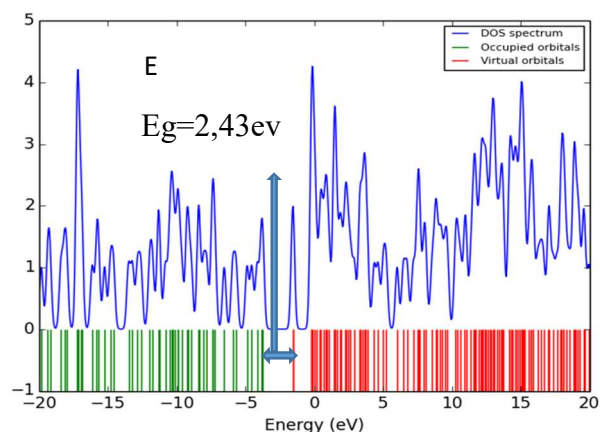
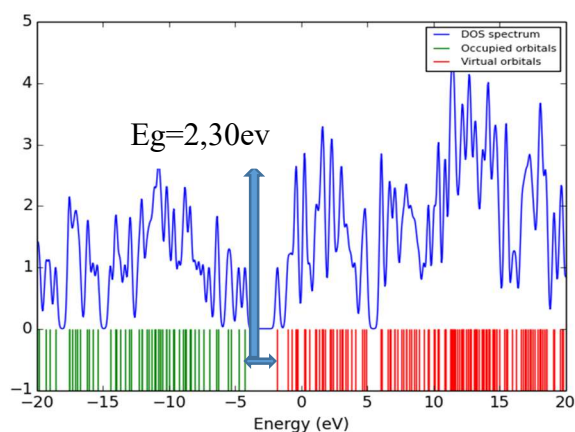
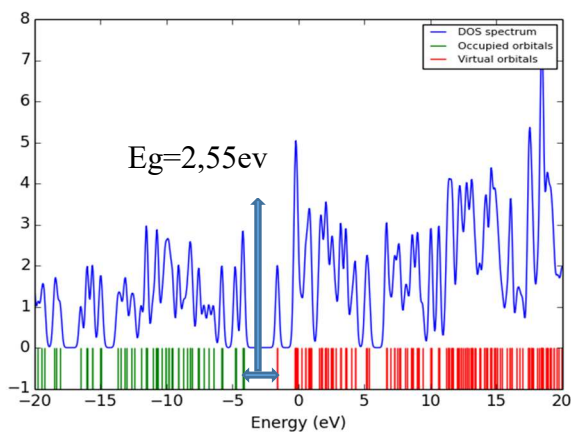
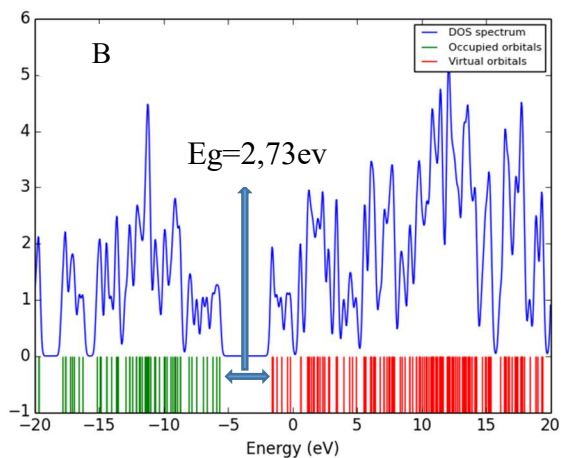
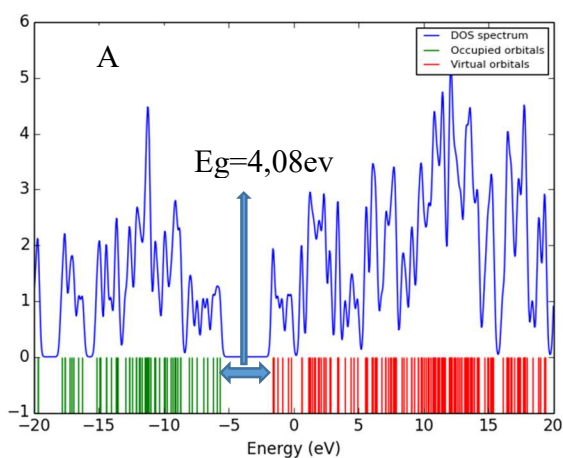


Figure 3-16 Spectre de densité totale des molécules de picène obtenues avec la DFT/B3LYP/6-311G.



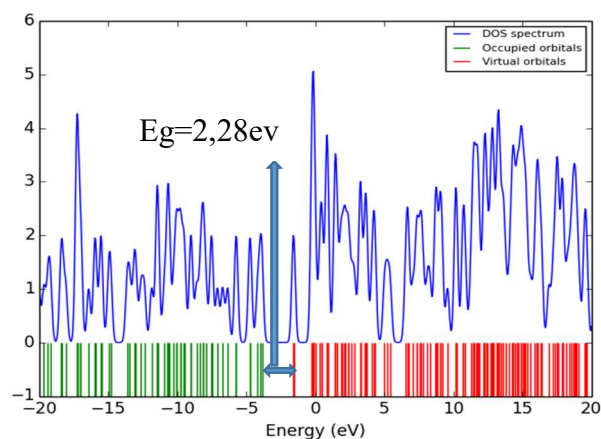
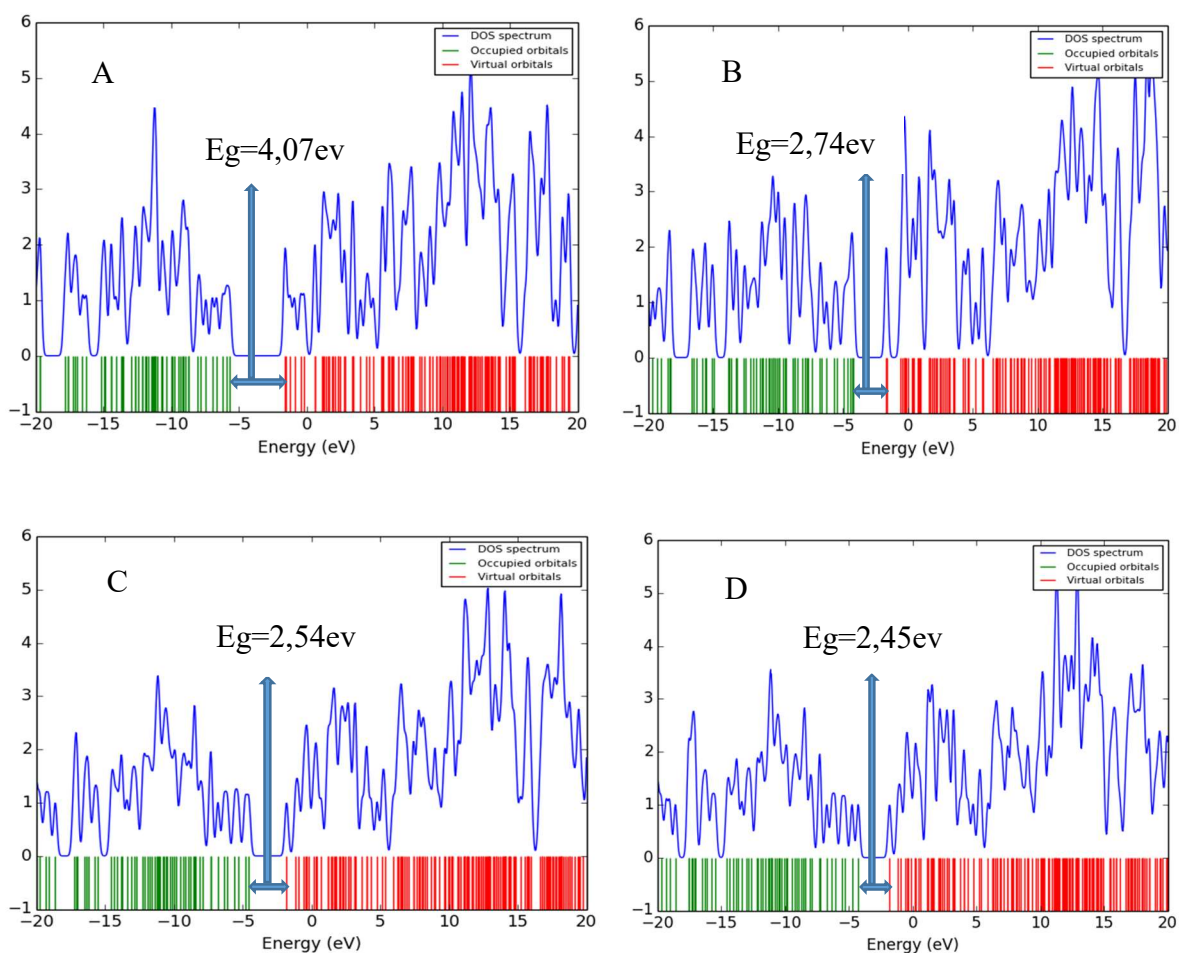


Figure 3-17 Spectre de densité totale des molécules de fulminène obtenues avec la DFT/B3LYP/6-311G.



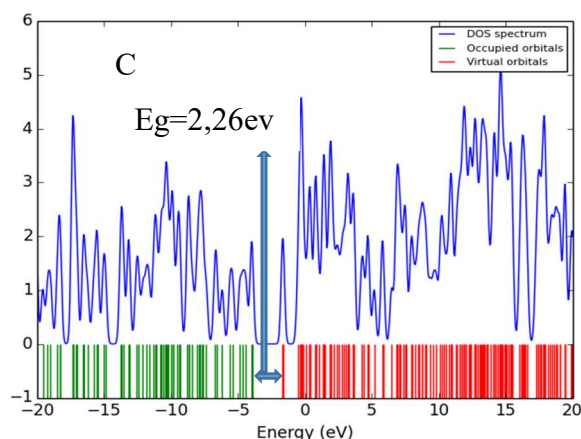


Figure 3-18 Spectre de densité totale des molécules de [7]phénacène obtenues avec la DFT/B3LYP/6-311G.

III-2-3 Descripteur de réactivité globale

Le **potentiel d'ionisation (IP)** est l'énergie requise pour éjecter un électron d'une molécule. Une faible énergie d'ionisation indique un système présentant une réactivité intéressante [45]. Dans notre étude, cette valeur a été calculée à l'aide de l'équation (1.14). Nous constatons qu'elle suit l'ordre suivant : $A > B > D > C > E$ pour le picène, $A > B > C > D > E$ pour le fulminène, et $A > B > D > C > E$ pour le [7]phénacène. Ainsi, toutes les valeurs de (IP) des molécules dopées sont inférieures à celles de la molécule A de départ. La plus petite valeur de (IP) pour le picène est de 3,73 eV, obtenue pour le composé E, représentant une diminution de 35,36 %. Pour le fulminène, la valeur la plus basse est de 3,86 eV, également pour le composé E, soit une réduction de 32,23 %. Concernant le [7]phénacène, la valeur minimale est de 3,93 eV, encore une fois pour le composé E, ce qui correspond à une diminution de 30,99 %. Il en résulte que le composé E des trois molécules étudiées est le plus réactif.

L'**affinité électronique (AE)** est la quantité d'énergie libérée lorsqu'un électron est ajouté à une molécule neutre ; elle renseigne sur la tendance d'une molécule à conserver ses électrons. Les valeurs calculées de cette grandeur, à l'aide de l'équation (1.15), se présentent dans l'ordre croissant suivant : $B, D > C, E > A$ pour le picène ; $B, D > C > E > A$ pour le fulminène ; et $D > E > C > A$ et B successivement pour le [7]phénacène. La valeur maximale d'AE pour le picène est de 1,78 eV, obtenue pour les composés B et D, ce qui représente une augmentation de 0,279 eV par rapport à la molécule de départ. Pour le fulminène, cette valeur atteint 1,79 eV, également pour les composés B et D, correspondant à une hausse de 0,18 eV par rapport à la molécule A. Dans le cas du [7]phénacène, la plus grande valeur est de 1,80 eV, donnée par le composé D, indiquant une progression de 0,19 eV par rapport à la molécule A. Ainsi, le dopage

avec du potassium ou du rubidium constitue une voie efficace pour augmenter l'affinité électronique des molécules.

Le potentiel chimique électronique (μ) d'un système moléculaire est défini comme la tendance à la fuite des électrons d'un système stable [46]. La littérature indique que la réactivité d'une molécule augmente lorsque μ augmente [39]. Ce paramètre, calculé à l'aide de l'équation (1.13), suit l'ordre suivant : $A < B < D < C < E$ pour les molécules de picène, $A < B < D < C < E$ pour le fulminène, et $A < D < B < C < E$ pour le [7]phénacène. Ainsi, le composé A est le moins réactif, tandis que le composé E montre une grande réactivité.

La dureté chimique (η) est un paramètre clé qui décrit la stabilité chimique et la réactivité d'un composé [47]. Plus cette valeur est élevée, plus le système moléculaire est stable et moins réactif. Nos résultats montrent que, en passant de A à B, A à C, A à D et A à E, η diminue respectivement de 68,12 %, 71,43 %, 71,56 % et 74,60 % pour le picène ; de 33,03 %, 37,49 %, 43,71 % et 44,19 % pour le fulminène ; et de 32,69 %, 37,50 %, 39,86 % et 44,52 % pour le [7]phénacène. Cela indique que le dopage augmente la réactivité des composés B, C, D et E, réduisant ainsi leur stabilité. En particulier, le dopage avec un atome et avec deux atomes de rubidium accroît considérablement la réactivité des systèmes moléculaires.

L'inverse de la dureté, décrit comme la **souplesse (S)**, est défini comme la capacité d'un atome ou d'un groupe d'atomes à recevoir des électrons [48]. Cette flexibilité augmente considérablement avec le dopage, atteignant des valeurs maximales de 0,944 eV⁻¹, 0,877 eV⁻¹ et 0,884 eV⁻¹ pour les composés E du picène, du fulminène et du [7]phénacène. Ainsi, la substitution de l'hydrogène par deux atomes de rubidium confère à ces matériaux une plus grande flexibilité.

L'indice global d'électrophilie (ω) mesure l'énergie de stabilisation d'une molécule en réponse à une charge électronique externe, ou sa résistance à l'échange électronique avec le système [41]. Cette quantité, calculée à l'aide de l'équation (1.20), montre que sa valeur double avec le dopage pour le picène, tandis que pour le fulminène et le [7]phénacène, elle augmente légèrement. En conséquence, les composés A et D du picène, du fulminène et du [7]phénacène sont respectivement de bons nucléophiles et bons électrophiles.

Concernant **l'indice de nucléophilie (ν)**, il suit une tendance inverse à celle de l'électrophilie. Pour les molécules de picène, de fulminène et de [7]phénacène, le composé C est identifié comme un bon électrophile.

Enfin, **le transfert de charge maximal ($\Delta N_{\max}$)** représente la capacité d'un système à acquérir des charges supplémentaires [41]. Pour les composés dopés, la valeur de $\Delta N_{\max}$ est supérieure

à celle de la molécule de départ, indiquant une bonne capacité d'acquisition de charges supplémentaires. Parmi toutes les molécules, le composé D présente la plus grande valeur de $\Delta N_{\max}$, avec des augmentations de 190 %, 43,15 % et 50,41 % respectivement pour le picène, le fulminène et le [7]phénacène.

Tableau 3-3 Descripteur globale et réactivité chimique EHOMO, ELUMO, énergie de gap(Eg), potentiel d'ionisation (IP) affinité électronique (EA), potentiel chimique (μ), électronégativité (χ), dureté (η), souplesse (S), indice d'électrophile (ω), indice de nucléophile (ν), transfert de charge maximal ($\Delta N_{\max}$), électrofuge (ΔE_e) et nucléofuge (ΔE_n) des molécules de picène ($C_{22}H_{14}$)

Molécules/Propriétés	A	B	C	D	E	EXP
EHOMO	-5,77	-4,50	-4,01	-4,22	-3,73	
ELUMO	-1,50	-1,78	-1,56	-1,78	-1,56	
Egap(ev)	4,27	2,72	2,44	2,43	2,17	3,3 [15]
IP(ev)	5,77	4,50	4,01	4,22	3,73	
AE(ev)	1,50	1,78	1,56	1,78	1,56	
μ (ev)	-3,64	-3,14	-2,79	-3,00	-2,56	
χ (ev)	3,64	3,14	2,79	3,00	2,56	
η (ev)	4,27	1,36	1,22	1,21	1,08	
S(ev ⁻¹)	0,23	0,73	0,82	0,82	0,92	
ω (ev)	1,55	3,61	3,18	3,70	3,22	
ν (ev ⁻¹)	0,65	0,28	0,31	0,27	0,31	
$\Delta N_{\max}$	0,85	2,31	2,29	2,47	2,36	
ΔE_e	7,33	7,44	6,58	7,31	6,14	
ΔE_n	0,04	1,16	1,00	1,31	1,01	

Tableau 3-4 Descripteur globale et réactivité chimique EHOMO, ELUMO, énergie de gap(Eg), potentiel d'ionisation (IP) affinité électronique (EA), potentiel chimique (μ), électronégativité (χ), dureté (η), souplesse (S), indice d'électrophile (ω), indice de nucléophile (ν), transfert de charge maximal ($\Delta N_{\max}$), électrofuge (ΔE_e) et nucléofuge (ΔE_n) des molécules de fulminène ($C_{26}H_{16}$).

Molécules/Propriétés	A	B	C	D	E	EXP
EHOMO	-5,69	-4,53	-4,14	-4,10	-3,86	
ELUMO	-1,61	-1,79	-1,59	-1,79	-1,58	
Egap(ev)	4,08	2,73	2,55	2,30	2,28	3,1 [15]
IP(ev)	5,69	4,53	4,14	4,10	3,86	
AE(ev)	1,61	1,79	1,59	1,79	1,58	
μ (ev)	-3,65	-3,16	-2,86	-2,95	-2,72	
χ (ev)	3,65	3,16	2,86	2,95	2,72	
η (ev)	2,04	1,37	1,28	1,15	1,14	
S(ev ⁻¹)	0,48	0,73	0,78	0,87	0,88	
ω (ev)	3,27	3,65	3,21	3,77	3,24	
ν (ev ⁻¹)	0,30	0,27	0,31	0,26	0,31	
$\Delta N_{\max}$	1,78	2,31	2,24	2,56	2,39	
ΔE_e	7,94	7,50	6,71	7,29	6,53	
ΔE_n	0,63	1,18	0,98	1,40	1,09	

Tableau 3-5 Descripteur globale et réactivité chimique EHOMO, ELUMO, énergie de gap(Eg), potentiel d'ionisation (IP) affinité électronique (EA), potentiel chimique (μ), électronégativité (χ), dureté

(η), souplesse (S), indice d'électrophile (ω), indice de nucléophile (ν), transfert de charge maximal ($\Delta N_{\max}$), électrofuge (ΔE_e) et nucléofuge (ΔE_n) des molécules de [7]phénacène ($C_{30}H_{18}$).

Molécules/Propriétés	A	B	C	D	E	EXP
EHOMO	-5,69	-4,55	-4,20	-4,26	-3,93	
ELUMO	-1,61	-1,61	-1,65	-1,80	-1,66	
Egap(ev)	4,07	2,74	2,54	2,45	2,26	3,1 [15]
IP(ev)	5,69	4,55	4,20	4,26	3,93	
AE(ev)	1,61	1,61	1,65	1,80	1,66	
μ (ev)	-3,65	-3,17	-2,93	-3,30	-2,79	
χ (ev)	3,65	3,17	2,93	3,30	2,79	
η (ev)	2,04	1,37	1,27	1,23	1,13	
$S(\text{ev}^{-1})$	0,49	0,73	0,79	0,82	0,88	
ω (ev)	3,27	3,67	3,37	3,75	3,45	
$\nu(\text{ev}^{-1})$	0,31	0,27	0,30	0,27	0,29	
$\Delta N_{\max}$	1,79	2,32	2,30	2,69	2,47	
ΔE_e	7,94	7,53	6,93	8,36	6,81	
ΔE_n	0,64	1,19	1,08	1,76	1,22	

III-3 Les propriétés Thermodynamiques des molécules de picène($C_{22}H_{14}$), fulminène($C_{26}H_{16}$) et [7]phénacène($C_{30}H_{18}$)

Afin de juger la stabilité thermodynamique des molécules de picène, de fulminène et de [7]phenacène, nous avons procédé à la détermination de quelques grandeurs thermodynamiques dans les conditions normales de température (298,150 k) et de pression (1 Atm) à l'instar de : Énergie électronique (EE), énergie de vibration du point zéro (ZPVE), énergie thermique (E_T), correction thermique de l'énergie(U), correction thermique de l'enthalpie (H_{Th}), correction thermique de l'énergie de Gibbs (G_{Th}), somme de l'énergie thermique et point zéro (E1), somme des énergies électroniques et thermiques (E2), somme des enthalpies électroniques et thermiques (H), somme des énergies libres de Gibbs électroniques et thermiques (G), capacité thermique à volume constant (C_V), énergie de translation (E_{Trans}), énergie de vibration (E_{Vib}). Les valeurs obtenues sont répertoriées dans les [tableaux 3.6, 3.7, 3.8](#) respectivement pour les molécules de picène, de fulminène et de [7]phénacène.

Pour les molécules de picène, de fulminène et de [7]phénacène, les grandeurs énergétiques EE, ZPVE, E_T , U, H_{Th} , G_{Th} , E1 et E2 diminuent avec le dopage. L'enthalpie libre (G) suit cet ordre : $A > B > C > D > E$, ce qui indique que le dopage a augmenté la stabilité thermodynamique de la molécule de référence (A). Il convient de noter que le composé E est le plus stable en raison de sa plus faible valeur de G.

L'entropie (S) mesure le degré de désordre d'un système moléculaire. Avec le dopage, elle suit un ordre décroissant de $A < B < D < C < E$ pour le picène et le fulminène, et $A < D < B < C < E$ pour le [7]phénacène. Cela suggère une augmentation du désordre à l'échelle

macroscopique due au dopage. Ainsi, un fort transfert de charges se produit au sein de la molécule une fois dopée, avec un transfert particulièrement élevé pour le composé E.

Tableau 3-6 - Energie électronique (EE), énergie de vibration du point zéro (ZPVE), énergie thermique (E_T), correction thermique de l'énergie (U), correction thermique de l'enthalpie (H_{Th}), correction thermique de l'énergie de Gibbs (G_{Th}), somme de l'énergie thermique et point zéro (E1), somme des énergies électroniques et thermiques (E2), somme des enthalpies électroniques et thermiques (H), somme des énergies libres de Gibbs électroniques et thermiques (G), capacité thermique à volume constant (C_V), énergie de translation (E_{Trans}), énergie de vibration (E_{Vib}) des molécules de (C₂₂H₁₄) obtenues avec la DFT/B3LYP/6-311G.

Molécules/Propriétés	A	B	C	D	E
EE × 10 ⁵ (Kcal/mol)	-5,31	-9,07	-12,84	-23,67	-42,03
ZPVE (Kcal/mol)	181,69	173,37	165,10	174,35	166,44
E _T (Kcal/mol)	190,89	184,01	177,06	184,89	178,39
U (Kcal/mol)	190,89	184,01	177,06	184,89	178,39
H _{Th} (Kcal/mol)	191,49	184,60	177,65	185,48	178,99
G _{Th} (Kcal/mol)	155,39	143,90	133,17	144,51	132,94
E1 × 10 ⁵ (Kcal/mol)	-5,31	-9,07	-12,83	-23,67	-42,03
E2 × 10 ⁵ (Kcal/mol)	-5,31	-9,07	-12,83	-23,67	-42,03
H × 10 ⁵ (Kcal/mol)	-5,31	-9,07	-12,83	-23,67	-42,03
G × 10 ⁵ (Kcal/mol)	-5,31	-9,07	-12,83	-23,67	-42,03
C _V (Cal/mol/°K)	63,09	68,42	73,58	67,43	72,39
S (Cal/mol/°K)	121,06	136,52	149,17	137,40	154,44
E _{Trans} (Kcal/mol)	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89
E _{Vib} (Kcal/mol)	189,12	182,23	175,28	183,11	176,62

Tableau 3-7 Energie électronique (EE), énergie de vibration du point zéro (ZPVE), énergie thermique (E_T), correction thermique de l'énergie (U), correction thermique de l'enthalpie (H_{Th}), correction thermique de l'énergie de Gibbs (G_{Th}), somme de l'énergie thermique et point zéro (E1), somme des énergies électroniques et thermiques (E2), somme des enthalpies électroniques et thermiques (H), somme des énergies libres de Gibbs électroniques et thermiques (G), capacité thermique à volume constant (C_V), énergie de translation (E_{Trans}), énergie de vibration (E_{Vib}) des molécules de (C₂₆H₁₆) obtenues avec la DFT/B3LYP/6-311G.

Molécules/Propriétés	A	B	C	D	E
EE × 10 ⁵ (Kcal/mol)	-6,28	-10,04	-13,80	-24,64	-42,10
ZPVE (Kcal/mol)	211,08	202,73	194,65	203,82	196,62
E _T (Kcal/mol)	222,02	215,12	208,43	216,09	210,21
U (Kcal/mol)	222,02	215,12	208,43	216,09	210,21
H _{Th} (Kcal/mol)	222,61	215,71	209,02	216,68	210,81
G _{Th} (Kcal/mol)	182,21	171,15	159,79	171,66	160,86
E1 × 10 ⁵ (Kcal/mol)	-6,28	-10,01	-13,80	-24,64	-42,10
E2 × 10 ⁵ (Kcal/mol)	-6,28	-10,01	-13,80	-24,64	-42,10
H × 10 ⁵ (Kcal/mol)	-6,28	-0,01	-13,80	-24,64	-42,10
G × 10 ⁵ (Kcal/mol)	-6,28	-10,04	-13,80	-24,64	-42,10
C _V (Cal/mol/°K)	74,77	80,14	85,33	79,10	83,34
S (Cal/mol/°K)	134,81	150,35	165,13	150,98	167,51
E _{Trans} (Kcal/mol)	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89

E_{vib} (Kcal/mol)	220,24	213,34	206,66	214,31	208,44
----------------------	--------	--------	--------	--------	--------

Tableau 3-8 Energie électronique (EE), énergie de vibration du point zéro (ZPVE), énergie thermique (ET), correction thermique de l'énergie (U), correction thermique de l'enthalpie (H_{Th}), correction thermique de l'énergie de Gibbs (G_{Th}), somme de l'énergie thermique et point zéro (E1), somme des énergies électroniques et thermiques (E2), somme des enthalpies électroniques et thermiques (H), somme des énergies libres de Gibbs électroniques et thermiques (G), capacité thermique à volume constant (C_V), énergie de translation (E_{Trans}), énergie de vibration (E_{vib}) des molécules de ($C_{26}H_{16}$) obtenues avec la DFT/B3LYP/6-311G.

Molécules/Propriétés	A	B	C	D	E
$EE \times 10^5$ (Kcal/mol)	-7,24	-11,00	-14,76	-25,60	-43,96
ZPVE (Kcal/mol)	240,74	232,14	224,13	233,34	225,56
E_T (Kcal/mol)	253,35	246,27	239,61	247,32	240,90
U (Kcal/mol)	253,35	246,27	239,61	247,32	240,90
H_{Th} (Kcal/mol)	253,94	246,86	240,20	247,91	241,49
G_{Th} (Kcal/mol)	210,00	197,83	187,29	199,04	187,97
$E1 \times 10^5$ (Kcal/mol)	-7,24	-11,00	-14,76	-25,60	-43,96
$E2 \times 10^5$ (Kcal/mol)	-7,24	-11,00	-14,76	-25,60	-43,96
$H \times 10^5$ (Kcal/mol)	-7,24	-11,00	-14,77	-25,60	-43,96
$G \times 10^5$ (Kcal/mol)	-7,24	-11,00	-14,76	-25,60	-43,97
C_V (Cal/mol/°K)	86,32	91,81	97,03	90,70	95,52
S (Cal/mol/°K)	147,36	164,46	177,46	163,91	179,53
E_{Trans} (Kcal/mol)	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89
E_{vib} (Kcal/mol)	251,57	244,49	237,83	245,54	239,12

III-4 Les propriétés d'optique non linéaire des molécules de picène($C_{22}H_{14}$), fulminène($C_{26}H_{16}$) et [7]phénacène($C_{30}H_{18}$)

Dans le but de comprendre les relations structure-propriétés de nos molécules liées à leur caractère d'ONL, les calculs de chimie quantiques tels que la polarisabilité moyenne α_0 , l'anisotropie $\Delta\alpha$, le moment dipolaire μ , l'hyperpolarisabilité de premier ordre β ont été effectués avec la DFT/B3LYP/6-311G et résumés dans les [tableaux 3.9, 3.10 et 3.11](#) respectivement pour le picène, le fulminène et le [7]phénacène.

Dans chacun des tableaux, nous remarquons que le dopage modifie la réponse optique non linéaire (ONL). Concernant la **polarisabilité moyenne α_0** , celle-ci augmente avec le dopage dans l'ordre suivant : $A < B < D < C < E$. En effectuant la transition de A à B, A à C, A à D, et A à E, nous observons une augmentation de respectivement 9,31 %, 35,11 %, 25,80 % et 66,82 % pour le picène ; une augmentation de 18,13 %, 40,41 %, 21,67 % et 46,58 % pour le fulminène ; et une hausse de 15,65 %, 36,52 %, 18,65 % et 44,64 % pour le [7]phénacène. Cette augmentation de la réponse ONL est attribuée à la délocalisation des électrons dans les composés B, D, C et E.

Cependant, parmi les différents dopages, celui avec deux atomes de rubidium accroît considérablement la valeur de α_0 . De plus, en raison de la délocalisation des électrons dans les composés B, C, D et E, l'anisotropie $\Delta\alpha$ augmente avec le nombre de liaisons carbone-potassium (C-K) et carbone-rubidium (C-Rb). En passant de A à B, A à C, A à D, et A à E, la différence est estimée à 35,38 %, 48,90 %, 10,39 % et 56,23 % pour le picène ; 6,11 %, 19,95 %, 5,93 % et 20,07 % pour le fulminène ; et 6,69 %, 25,64 %, 6,54 % et 30,04 % pour le [7]phénacène. La plus grande valeur de $\Delta\alpha$ est obtenue avec le composé E.

Pour un système moléculaire donné, lorsque les valeurs de l'hyperpolarisabilité (β_{mol}) de premier ordre et du moment dipolaire μ sont supérieures à celles de l'urée ($\mu = 3,8851 \text{ D}$ et $\beta_{\text{mol}} = 372,8 \times 10^{-33} \text{ esu}$), la molécule présente d'excellentes propriétés d'optique non linéaire[43]. En ce qui concerne le picène, le fulminène et le [7]phénacène, pour un dopage avec un seul alcalin, les valeurs de μ et β_{mol} suivent respectivement l'ordre $\mu_A < \mu_{\text{urée}} < \mu_B < \mu_D$ et $A < B < D$. Ainsi, la réponse de D reste supérieure à celle de B. Lorsqu'on substitue l'hydrogène par deux atomes de potassium ou deux atomes de rubidium, les valeurs de μ et β_{mol} suivent successivement les ordres : $\mu_A < \mu_C < \mu_{\text{urée}} < \mu_E$ et $A < C < E$ pour le picène ; $\mu_A < \mu_C < \mu_E < \mu_{\text{urée}}$ et $A < C < E$ pour le fulminène ; $\mu_A < \mu_C < \mu_{\text{urée}} < \mu_E$ et $A < C < E$ pour le [7]phénacène. Par conséquent, β_{mol} est meilleur pour le composé E.

En général, une grande polarisation linéaire nécessite une grande hyperpolarisation non linéaire [43]. De même, un écart énergétique HOMO-LUMO (Egap) plus petit conduit à une réponse ONL élevée [43]. Ainsi, réduire l'énergie de gap grâce au dopage permet d'augmenter la conductivité électrique de nos molécules.

Tableau 3-9 La polarisabilité moyenne α_0 , l'anisotropie $\Delta\alpha$, le moment dipolaire μ , l'hyperpolarisabilité β_{mol} des molécules de picène ($\text{C}_{22}\text{H}_{14}$) obtenues avec la DFT/B3LYP/6-311G.

Molécule/propriétés	A	B	C	D	E
$\alpha_0(\text{esu}) \times 10^{-23}$	3,90	4,30	6,01	4,91	6,51
$\Delta\alpha(\text{esu}) \times 10^{-23}$	4,99	6,76	7,43	5,52	7,80
$\mu \text{ en D}$	0,05	10,57	2,05	11,24	2,53
$\beta_{\text{mol}}(\text{esu}) \times 10^{-30}$	0,19	184,70	62,90	265,89	86,95

Tableau 3-10 La polarisabilité moyenne α_0 , l'anisotropie $\Delta\alpha$, le moment dipolaire μ , l'hyperpolarisabilité de premier ordre β_{mol} des molécules de fulminène ($\text{C}_{26}\text{H}_{16}$) obtenues avec la DFT/B3LYP/6-311G.

Molécule/propriétés	A	B	C	D	E
$\alpha_0(\text{esu}) \times 10^{-23}$	4,81	5,69	6,76	5,86	7,05

$\Delta\alpha(\text{esu}) \times 10^{-23}$	6,57	6,97	7,88	6,96	7,89
$\mu \text{ en D}$	0,00	10,72	0,01	11,40	0,01
$\beta\text{mol}(\text{esu}) \times 10^{-30}$	0,00	184,52	0,10	268,01	0,19

Tableau 3-11 La polarisabilité α_0 , l'anisotropie $\Delta\alpha$, le moment dipolaire μ , l'hyperpolarisabilité de premier ordre βmol des molécules de [7]phénacène ($\text{C}_{30}\text{H}_{18}$) obtenues avec la DFT/B3LYP/6-311G.

Molécule/propriétés	A	B	C	D	E
$\alpha_0(\text{esu}) \times 10^{-23}$	5,76	6,66	7,86	6,83	8,33
$\Delta\alpha(\text{esu}) \times 10^{-23}$	8,20	8,75	10,30	8,74	10,66
$\mu \text{ en D}$	0,05	10,88	2,53	11,54	4,09
$\beta\text{mol}(\text{esu}) \times 10^{-30}$	0,16	186,16	71,00	272,56	135,26

III-5 Propriétés optiques : Spectroscopie UV-Visible

De nos jours, l'analyse de la théorie fonctionnelle de la densité dépendant du temps est plus populaire et plus largement répandue. Cette méthode est utilisée pour le calcul des structures électroniques dans l'état fondamental en chimie quantique et physique du solide. A l'ère actuelle, la TD-DFT s'est avérée être une bonne méthode pour déterminer les caractéristiques statistiques et dynamiques des molécules dans leurs états excités. La TD-DFT présente un équilibre favorable entre précision et efficacité de calcul par rapport aux méthodes semi-empiriques et aux approches ab-initio traditionnelles [43].

Dans notre étude, à partir des géométries optimisées des molécules de picène, de fulminène et de [7]phénacène, et en utilisant le niveau théorique TD-B3LYP. Nous avons effectué des calculs TD-DFT et nous avons obtenue des valeurs de l'énergie d'excitation (E) des 06 premiers états excités, des longueurs d'onde λ des transitions correspondantes, la force de l'oscillateur (f) et les contributions majeures. Ces valeurs ont été répertoriées dans les tableaux 3.12, 3.13 et 3.14 respectivement pour les picènes, les fulminènes et les [7]phénacènes.

Les spectres d'absorption théorique des molécules (a) de picène, (b) de fulminène et (c) de [7]phénacène obtenus avec la B3LYP en utilisant l'ensemble de base 6-311G, sont représentés sur la figure 3.16, avec l'absorbances (ϵ) en ordonnée à gauche, la force de l'oscillateur (f) en ordonnée à droite et la longueur d'onde (λ) en abscisse

Premièrement, sur la figure 3-16 (a), nous remarquons que le spectre de la **molécule A** présente deux transitions intenses, se produisant à $\lambda = 282,14 \text{ nm}$ et $\lambda = 325,25 \text{ nm}$. Ainsi, cette molécule absorbe dans l'ultraviolet à $\lambda = 282,14 \text{ nm}$, une valeur comparable à la valeur expérimentale de $\lambda = 285 \text{ nm}$ obtenue par Chang *et al.* [6]. D'après le tableau 3.12, cette longueur

d'onde est associée à une énergie d'excitation $E = 4,39\text{eV}$ et une force de l'oscillateur $f = 0,66$, correspondant à une contribution combinée H-1->L+1 (77%), HOMO->LUMO (10%).

De même, sur le spectre de la **molécule B**, une partie de sa bande d'absorption se situe dans l'ultraviolet à la longueur d'onde $\lambda = 369,7\text{ nm}$, tandis que l'absorption maximale se situe dans le visible à $\lambda_{\text{max}} = 536,05\text{ nm}$, avec une force de l'oscillateur $f = 0,27$ et une contribution principale HOMO->LUMO (99%), ainsi qu'une énergie d'excitation $E = 2,31\text{eV}$. Par rapport à la molécule vierge A, on constate que l'énergie d'excitation et la force de l'oscillateur diminuent respectivement de 2,08 eV et 0,39, tandis que λ augmente de 253,92 nm.

Lorsque l'on substitue deux atomes d'hydrogène de la molécule pure A par deux atomes de potassium, on obtient la **molécule C**, qui présente une longueur d'onde maximale $\lambda_{\text{max}} = 652,34\text{ nm}$ dans le visible, avec une force de l'oscillateur $f = 0,34$ et une contribution combinée HOMO->LUMO (89%) HOMO->L+1 (9%), associés à une énergie $E = 1,90\text{ eV}$. Ainsi, le dopage de la molécule A avec deux atomes de potassium augmente la longueur d'onde maximale λ_{max} de 131,2 %, tout en diminuant l'énergie d'excitation et la force de l'oscillateur respectivement de 56,71 % et 48,48 %.

Sur le spectre de la **molécule D** (dopée avec un atome de rubidium), nous notons deux pics : le premier est situé dans l'ultraviolet à $\lambda = 399,17\text{nm}$, et le deuxième, correspondant à l'absorption maximale, se trouve à $\lambda_{\text{max}} = 603,56\text{nm}$ dans le visible. Cette longueur d'onde maximale correspond à une énergie d'excitation $E = 2,05\text{ eV}$, une force de l'oscillateur $f = 0,25$ et une contribution majoritaire HOMO->LUMO (99%), soit une augmentation de 321,42 nm par rapport à λ_{max} de la molécule A, avec une diminution de 2,34 eV et 0,41 respectivement pour l'énergie d'excitation et la force de l'oscillateur.

Enfin, le **composé E** est dérivé du dopage de notre molécule vierge par deux atomes de rubidium. Le pic d'absorption maximal est observé à la longueur d'onde $\lambda_{\text{max}} = 665,04\text{ nm}$, correspondant au domaine visible, ce qui représente une augmentation de 135,71 % par rapport à celui de A. Sa force de l'oscillateur est $f = 0,50$, soit 24,24 % de moins que A, avec une contribution majeure combinée H-1->L+1 (19%), HOMO->LUMO (65%). Cette transition est associée à une énergie d'excitation $E = 1,86$, soit une baisse de 57,63 % par rapport à A.

Deuxièmement, sur la [figure 3-16 \(b\)](#), nous notons la présence de deux pics sur le spectre de la **molécule vierge A** de fulminène, trouvés à 3,65eV ($\lambda = 339,48\text{nm}$) et 4,30eV ($\lambda = 288,34\text{ nm}$), avec des intensités d'oscillation respectives de 0,19 et 1,29. Ces résultats sont similaires à ceux rapportés par Fomekong *et al.* [43]. L'absorption maximale correspond à la longueur

d'onde $\lambda = 288,34$ nm, proche de la valeur expérimentale de $\lambda = 293$ nm trouvée par Chang *et al.* [6]. Ainsi, cette molécule absorbe dans l'ultraviolet.

Le spectre du **composé B**, dopé à un atome de potassium, présente également deux transitions électroniques intenses. La première se produit dans l'ultraviolet à $\lambda = 375,18$ nm, tandis que la seconde, correspondant à l'absorption maximale, se situe à $\lambda_{max} = 533,93$ nm, avec une force de l'oscillateur $f = 0,29$ et une contribution majeure HOMO->LUMO (98%), associés à une énergie d'excitation $E = 2,32$ eV. Par rapport à la molécule pure A, l'absorption maximale se déplace de 245,59 nm, tandis que l'énergie d'excitation et la force de l'oscillateur diminuent respectivement de 1,98 eV.

Lorsque l'on dope la molécule de départ par deux atomes de potassium, on obtient le **composé C**, qui présente un pic d'absorption maximal à $\lambda_{max} = 572,09$ nm dans le domaine visible. Cela représente une augmentation de 98,41 % par rapport à celui de A, avec une force de l'oscillateur $f = 0,54$, soit une diminution de 58,14 % par rapport à A, et une contribution majeure combinée H-2->L+1 (24%), HOMO->LUMO (74%). Cette transition est associée à une énergie d'excitation $E = 2,17$ eV, soit une baisse de 49,53 % par rapport à celle de A.

Le spectre de la **molécule D** (dopée à un atome de rubidium) montre deux transitions électroniques intenses dans le visible. Elles se produisent à $\lambda = 401,89$ nm pour la première, et $\lambda_{max} = 599,30$ nm pour la seconde, correspondant à l'absorption maximale. Cette longueur d'onde maximale correspond à une énergie d'excitation $E = 2,07$ eV, une force de l'oscillateur $f = 0,27$ et une contribution majeure HOMO->LUMO (99%), représentant une augmentation de 107,84% par rapport à λ_{max} de la molécule A, avec des diminutions respectives de 51,86 % et 79,07 % pour l'énergie d'excitation et la force de l'oscillateur de la molécule pure.

En outre, en substituant deux atomes d'hydrogène de la molécule pure A par deux atomes de rubidium, on obtient la **molécule E**, qui présente une longueur d'onde maximale $\lambda_{max} = 648,34$ nm dans le visible, avec une force de l'oscillateur $f = 0,34$ et une contribution combinée H-1->L+1 (21%), HOMO->LUMO (77%), associée à une énergie $E = 1,90$ eV. Ainsi, le dopage de la molécule A avec deux atomes de potassium augmente la longueur d'onde maximale λ_{max} de 131,2 % et diminue l'énergie d'excitation et la force de l'oscillateur respectivement de 56,71 % et 48,48 %.

Troisièmement, sur la [figure 3-16\(c\)](#), le spectre UV-vis du **composé A** pur présente deux bandes d'absorption intenses dans le visible. La première, correspondant à l'absorption maximale, se produit à une longueur d'onde $\lambda = 303,73$ nm avec une force de l'oscillateur $f = 0,85$, une contribution majeure combinée HOMO->LUMO (88%) H-1->L+1(9%), ainsi qu'une

énergie d'excitation $E = 4,08$ ev. La seconde transition se produit à $\lambda = 344,66$ nm, valeur comparable à la mesure expérimentale $\lambda = 344$ nm obtenue par Franck B *et al.* [11].

Lorsque nous remplaçons un hydrogène de la molécule de départ par un atome de potassium, nous obtenons la **molécule B**. À partir des données du [tableau 3-13](#) et de la [figure 3-16\(c\)](#), nous notons deux pics sur le spectre de cette molécule : le premier se situe dans l'ultraviolet à $\lambda = 387,17$ nm, et le second, correspondant à l'absorption maximale, se trouve à $\lambda_{max} = 533,33$ nm, avec une force de l'oscillateur $f = 0,30$, une énergie d'excitation $E = 2,32$ eV et une contribution majeure HOMO->LUMO (98%). On constate une diminution de l'énergie d'excitation et de la force de l'oscillateur, respectivement de 1,76, ev et 0,55, par rapport à la valeur obtenue pour le pic principal de la molécule A pure. La longueur d'onde maximale augmente également de 229,6 nm par rapport à A.

Le **composé C** est dérivé du dopage de notre molécule vierge par deux atomes de potassium. Le pic d'absorption maximal est observé à $\lambda_{max} = 568,70$ nm, correspondant au domaine visible, ce qui représente une augmentation de 87,23 % par rapport à A. Sa force de l'oscillateur est $f = 0,52$ (soit une diminution de 63,46 % par rapport à A), et sa contribution majeure est HOMO->LUMO (92%) H-1->L+1 (7%). Cette transition est associée à une énergie d'excitation $E = 2,18$ ev, soit une baisse de 87,16 % par rapport à A.

Sur le spectre de la **molécule D** (dopée à un atome de rubidium), nous notons deux pics qui absorbent dans le visible : le premier à $\lambda = 400,75$ nm et le second correspondant à l'absorption maximale à $\lambda_{max} = 597,25$ nm. Cette longueur d'onde maximale correspond à une énergie d'excitation $E = 2,08$ ev, une force de l'oscillateur $f = 0,28$, et une contribution majeure HOMO->LUMO (98%). Cela représente une augmentation de 293,52nm par rapport à λ_{max} de la molécule A, ainsi qu'une diminution de 2 ev et 0,57 respectivement pour l'énergie d'excitation et la force de l'oscillateur de la molécule pure.

Enfin, en poursuivant la substitution de deux hydrogènes par deux atomes de rubidium, nous obtenons le **composé E**, dont le spectre UV-vis présente un pic d'absorption maximale à $\lambda_{max} = 629,26$ nm. À cette longueur d'onde maximale est associée une énergie d'excitation $E = 1,97$ ev, une force de l'oscillateur $f = 0,62$, et des contributions majeures combinées H-1->L+1 (57%), HOMO->LUMO (41%). On note un déplacement de la longueur d'onde de l'absorption maximale de 325,53nm par rapport à celle de A, avec une baisse de l'énergie de 2,11 ev et de la force de l'oscillateur de 0,23.

On constate que le dopage, qui consiste en l'ajout d'électrons en excès à nos molécules initiales (picène, fulminène et [7]phénacène), a entraîné des modifications significatives de

leurs structures électroniques et géométriques. Ainsi, lorsqu'on passe de A à B, A à C, A à D et A à E, la longueur d'onde de l'absorption maximale de la molécule de picène pure $\lambda = 282,14\text{nm}$ augmente respectivement de 90 %, 131,21 %, 113,93 % et 135,72 %. Pour la molécule de fulminène vierge, avec $\lambda = 288,34\text{ nm}$, les augmentations sont de 85,17 % , 98,40 % , 107,84 % et 124,87 %. Quant à la longueur d'onde d'absorption maximale de la molécule de [7]phénacène, initialement à $\lambda = 303,73\text{ nm}$, elle augmente de 75,59 %, 87,24 %, 96,63 % et 107,17 % . Ce décalage de la longueur d'onde, passant de l'ultraviolet au visible, engendre un effet bathochrome, qui est particulièrement marqué pour la molécule E dopée avec deux atomes de rubidium. De plus, pour chacune des trois molécules initiales, on observe une diminution de l'absorbance en passant d'A à B, A à C, A à D et A à E. Cela se traduit par un effet hypochrome, plus prononcé pour la molécule D dopée avec un atome de rubidium. Ainsi, ces nouvelles molécules présentent un potentiel intéressant pour des applications dans la fabrication de matériaux optoélectroniques, tels que les diodes électroluminescentes (OLED) et les cellules photovoltaïques organiques.

Tableau 3-12 Spectre d'absorption électronique de la molécule de picène: longueur d'onde d'absorption $\lambda(\text{nm})$, énergie d'excitation $E(\text{ev})$, force de l'oscillateur (f) et contribution majeure.

Molécule	Etat excité	E(ev)	$\lambda(\text{nm})$	f	Contribution majeure
A	1	3,64	340,12	0,00	H-1->LUMO (36%), HOMO->L+1 (60%)
	2	3,81	325,24	0,18	H-1->L+1 (12%), HOMO->LUMO (85%)
	3	4,28	289,50	0,03	HOMO->L+1 (17%), HOMO->L+2 (55%)
	4	4,33	286,39	0,04	H-2->L+1 (38%), H-1->L+2 (47%)
	5	4,36	284,51	0,09	H-2->LUMO (21%), H-1->LUMO (46%)
	6	4,39	282,14	0,66	H-1->L+1 (77%), HOMO->LUMO (10%)
B	1	2,31	536,05	0,27	HOMO->LUMO (99%)
	2	2,49	498,80	0,00	H-1->LUMO (99%)
	3	3,07	403,25	0,00	HOMO->L+1 (85%) HOMO->L+2 (5%)
	4	3,14	395,47	0,00	H-2->LUMO (96%)
	5	3,17	390,51	0,00	HOMO->L+2 (87%) HOMO->L+1 (6%)
	6	3,35	369,69	0,03	HOMO->L+3 (98%)
C	1	1,90	652,34	0,34	HOMO->LUMO (89%) HOMO->L+1 (9%)
	2	1,93	641,74	0,09	HOMO->L+1 (90%) HOMO->LUMO (9%)
	3	2,22	559,69	0,03	H-2->LUMO (35%), H-1->LUMO (30%)
	4	2,24	552,83	0,19	H-2->LUMO (45%), H-1->LUMO (24%)
	5	2,25	549,83	0,00	H-2->L+1 (65%), H-1->LUMO (17%)
	6	2,39	519,72	0,00	H-1->LUMO (27%), H-1->L+1 (54%)
D	1	2,05	603,56	0,25	HOMO->LUMO (99%)
	2	2,44	509,06	0,00	H-1->LUMO (99%)
	3	2,83	438,77	0,00	HOMO->L+1 (91%) HOMO->L+5 (7%)
	4	2,96	419,54	0,00	HOMO->L+2 (93%)
	5	3,09	401,57	0,00	H-2->LUMO (99%)

	6	3,11	399,17	0,09	HOMO->L+3 (98%)
E	1	1,86	665,04	0,50	H-1->L+1 (19%), HOMO->LUMO (65%)
	2	1,93	641,30	0,01	HOMO->LUMO (28%), HOMO->L+1 (64%)
	3	2,00	620,54	0,04	H-1->L+1 (70%), HOMO->L+1 (20%)
	4	2,05	604,86	0,02	H-1->LUMO (96%) H-1->L+1 (3%)
	5	2,15	577,47	0,00	H-2->L+1 (93%) H-2->LUMO (5%)
	6	2,21	561,01	0,00	H-2->LUMO (92%) H-2->L+1 (5%)

Tableau 3-13 Spectre d'absorption électronique de la molécule de fulminène: longueur d'onde d'absorption λ (nm), énergie d'excitation E(ev), force de l'oscillateur (f) et contribution majeure

Molécule	Etat excité	E(ev)	λ (nm)	f	Contribution majeure
A	1	3,57	347,69	0,01	H-1->LUMO (33%), HOMO->L+1 (46%)
	2	3,65	339,48	0,19	HOMO->LUMO (73%), HOMO->L+1 (14%)
	3	4,01	309,41	0,00	H-2->LUMO (25%), HOMO->L+2 (68%)
	4	4,10	302,75	0,00	H-2->L+1 (41%), H-1->L+2 (40%)
	5	4,25	291,81	0,00	H-2->LUMO (66%), HOMO->L+2 (19%)
	6	4,30	288,34	1,29	H-1->LUMO (53%), HOMO->L+1 (32%)
B	1	2,32	533,93	0,29	HOMO->LUMO (98%)
	2	2,49	497,63	0,00	H-1->LUMO (98%)
	3	2,98	415,90	0,00	HOMO->L+1 (87%) HOMO->L+4 (8%)
	4	3,12	394,89	0,00	HOMO->L+2 (91%) HOMO->L+4 (2%)
	5	3,17	391,37	0,00	H-2->LUMO (99%)
	6	3,30	375,18	0,12	H-1->L+1 (92%) H-2->L+2 (3%)
C	1	2,17	572,09	0,54	H-2->L+1 (24%), HOMO->LUMO (74%)
	2	2,19	564,18	0,00	H-1->LUMO (95%) H-3->L+1 (4%)
	3	2,20	562,67	0,00	H-1->L+1 (95%) H-3->LUMO (4%)
	4	2,23	555,56	0,00	H-2->LUMO (23%), HOMO->L+1 (76%)
	5	2,37	521,35	0,00	H-2->LUMO (76%), HOMO->L+1 (23%)
	6	2,38	520,57	0,03	H-2->L+1 (75%), HOMO->LUMO (25%)
D	1	2,07	599,30	0,27	HOMO->LUMO (99%)
	2	2,43	509,19	0,00	H-1->LUMO (98%)
	3	2,73	453,45	0,00	HOMO->L+1 (90%) HOMO->L+4 (4%)
	4	2,90	427,71	0,00	HOMO->L+2 (92%) HOMO->L+5 (2%)
	5	3,09	401,89	0,08	HOMO->L+3 (97%)
	6	3,12	397,46	0,00	H-2->LUMO (98%)
E	1	1,91	648,38	0,47	H-1->L+1 (21%), HOMO->LUMO (77%)
	2	1,97	628,37	0,00	H-1->LUMO (21%), HOMO->L+1 (78%)
	3	2,10	590,03	0,00	H-1->LUMO (78%), HOMO->L+1 (21%)
	4	2,11	588,49	0,03	H-1->L+1 (77%), HOMO->LUMO (22%)
	5	2,16	573,81	0,00	H-2->LUMO (96%) H-3->L+1 (3%)
	6	2,17	572,12	0,00	H-2->L+1 (96%) H-3->LUMO (3%)

Tableau 3-14 Spectre d'absorption électronique de la molécule de [7]phénacène: longueur d'onde d'absorption λ (nm), énergie d'excitation E(ev), force de l'oscillateur (f) et contribution majeure.

Molécule	Etat excité	E(ev)	λ (nm)	f	Contribution majeure
A	1	3,48	355,97	0,00	H-1->LUMO (30%), HOMO->L+1 (61%)
	2	3,60	344,66	0,29	HOMO->LUMO (88%) H-1->L+1 (9%)
	3	3,92	316,27	0,00	H-2->L+1 (45%), H-1->L+2 (39%)
	4	3,95	314,13	0,00	HOMO->L+1 (11%), HOMO->L+2 (70%)
	5	4,02	308,21	0,05	H-1->LUMO (54%), HOMO->L+1 (15%)
	6	4,08	303,73	0,85	H-1->L+1 (82%), HOMO->LUMO (9%)
B	1	2,32	533,33	0,30	HOMO->LUMO (98%)
	2	2,50	495,44	0,00	H-1->LUMO (98%)
	3	2,96	418,54	0,00	HOMO->L+1 (84%), HOMO->L+3 (12%)
	4	3,03	409,15	0,00	HOMO->L+2 (87%) HOMO->L+1 (4%)
	5	3,15	393,97	0,00	H-2->LUMO (95%) H-3->LUMO (4%)
	6	3,20	387,17	0,13	H-1->L+1 (93%) H-2->L+2 (4%)
C	1	2,18	568,70	0,52	HOMO->LUMO (92%) H-1->L+1 (7%)
	2	2,25	548,67	0,14	H-1->L+1 (91%) HOMO->LUMO (7%)
	3	2,35	527,45	0,00	H-2->L+1 (90%) H-3->L+1 (7%)
	4	2,38	520,52	0,00	HOMO->L+1 (99%)
	5	2,45	505,50	0,00	H-3->LUMO (21%), H-2->LUMO (76%)
	6	2,46	503,42	0,00	H-1->LUMO (100%)
D	1	2,08	597,25	0,28	HOMO->LUMO (98%)
	2	2,45	506,65	0,00	H-1->LUMO (98%)
	3	2,70	459,31	0,00	HOMO->L+1 (88%) HOMO->L+3 (9%)
	4	2,80	444,30	0,00	HOMO->L+2 (90%) HOMO->L+6 (5%)
	5	3,09	400,75	0,00	H-2->LUMO (23%), HOMO->L+3 (36%)
	6	3,10	400,48	0,11	HOMO->L+4 (96%)
E	1	1,97	629,26	0,62	H-1->L+1 (57%), HOMO->LUMO (41%)
	2	2,01	616,46	0,04	H-1->L+1 (41%), HOMO->LUMO (58%)
	3	2,11	586,60	0,00	HOMO->L+1 (99%)
	4	2,16	573,99	0,00	H-1->LUMO (100%)
	5	2,30	537,47	0,00	H-2->L+1 (92%) H-3->L+1 (5%)
	6	2,40	516,40	0,00	H-3->LUMO (23%), H-2->LUMO (74%)

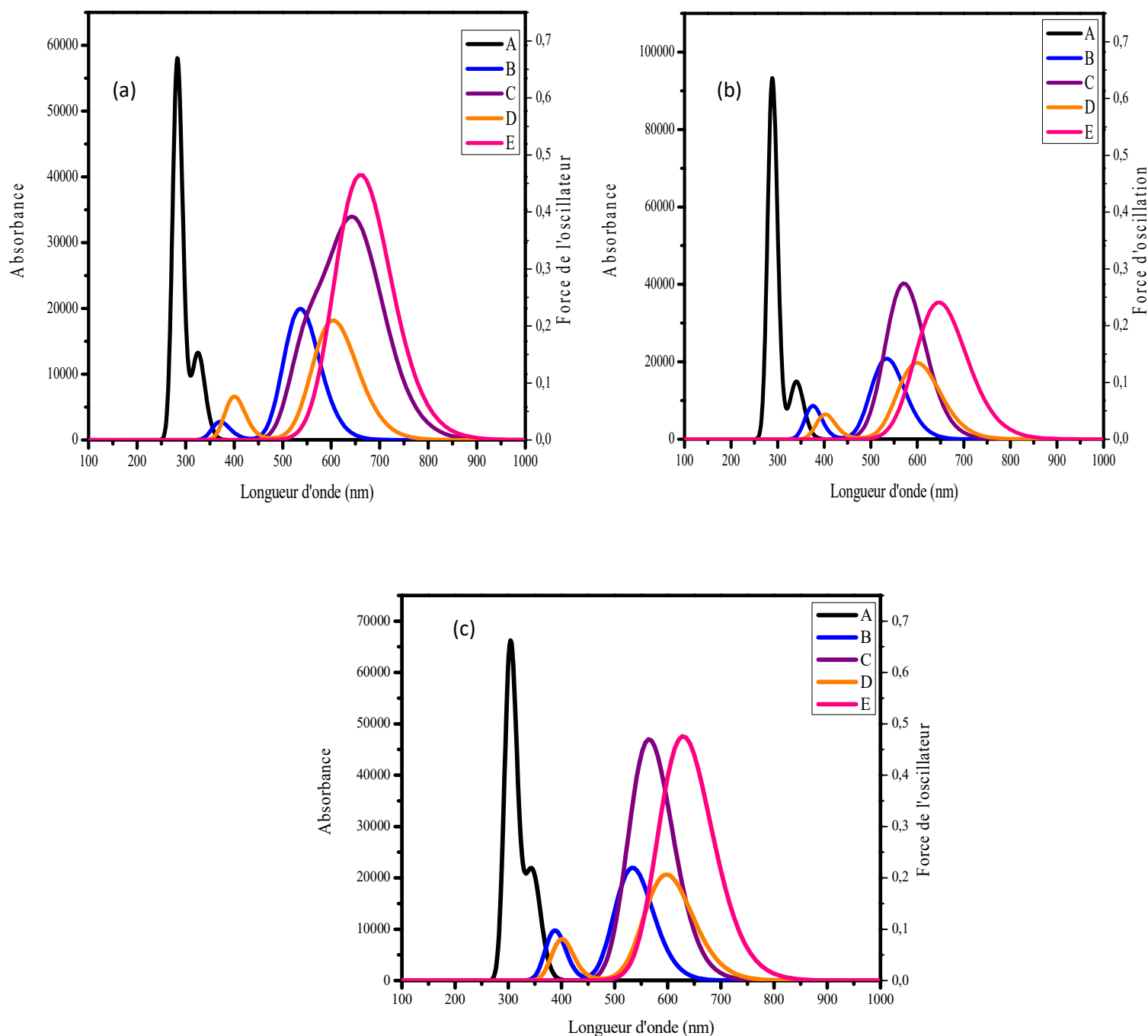


Figure 3-19 Spectres d'absorption UV-Visible de (a)picène, (b) fulminène et (c)[7]phénacène.

Dans ce chapitre, nous avons analysé l'impact des alcalins (potassium et rubidium) sur les propriétés structurales, vibrationnelles, électroniques, thermodynamiques, d'optique non linéaire et d'optique (spectroscopie UV-Vis) des phénacènes (picène, fulminène et [7]phénacène). Il ressort que, suite au dopage, les paramètres structuraux des molécules initiales ont été modifiés. De plus, l'analyse vibrationnelle n'a révélé aucune fréquence imaginaire,

indiquant ainsi que nos systèmes sont stables. Les nouvelles molécules B, C, D et E, dérivées du picène, du fulminène et du [7]phénacène, présentent une énergie de gap très faible par rapport à celle du composé pur. En particulier, la molécule E, dopée avec deux atomes de rubidium, affiche la plus petite valeur de l'énergie de gap, ce qui la rend prometteuse pour des applications en tant que semi-conducteur. En outre, l'étude des propriétés thermodynamiques montre que nos molécules issues du dopage sont stables. Le dopage a également permis d'obtenir des valeurs élevées de l'hyperpolarisabilité du premier ordre β_{mol} , ce qui ouvre des perspectives d'utilisation dans le domaine de l'optique non linéaire, notamment en télécommunications, dans le stockage de l'information et la communication optique. Enfin, nous avons observé que, pour chacune des molécules, le composé pur A absorbe dans l'ultraviolet. En revanche, suite au dopage, les composés B et D présentent des pics d'absorption dans l'ultraviolet et dans le visible, tandis que les composés C et E présentent des pics d'absorption uniquement dans le visible.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'objectif de ce travail de recherche était d'évaluer l'effet des alcalins sur les propriétés électroniques, thermodynamique et d'optique non linéaire des phénacènes. Nous avons choisi le potassium et le rubidium comme alcalins et le picène, le fulminène et le [7]phénacène comme molécule.

Au cours de ce travail, nous avons utilisé les méthodes ab initio (RHF) et DFT (B3LYP, CAM-B3LYP, WB97XD) avec l'ensemble de base 6-311G pour réaliser les calculs de structure électronique de nos molécules. L'étude des propriétés structurales a révélé que la méthode B3LYP fournit la plus faible valeur d'énergie électronique totale, et les longueurs de liaison obtenues avec cette fonctionnelle sont en bon accord avec les données de la littérature. Nous avons donc choisi B3LYP pour déterminer les propriétés vibrationnelles, électroniques, thermodynamiques et optiques (optique non linéaire et spectroscopie UV-Visible). Le dopage a permis d'améliorer les propriétés électroniques, avec une diminution de l'énergie de gap. Pour les composés de picène, par exemple, l'énergie de gap passe de 4,27 eV pour le composé A à 2,17 eV pour le composé E. Des tendances similaires sont observées pour le fulminène et le [7]phénacène. Cela indique que les composés dopés B, C, D et E sont des semi-conducteurs, adaptés à des applications dans des transistors organiques à effet de champ (OFETs), des diodes électroluminescentes (OLEDs) et des cellules photovoltaïques (OPVs). Nous avons conclu que le dopage avec deux atomes de rubidium donne les meilleurs résultats. Les valeurs d'enthalpie H et d'enthalpie libre de Gibbs G pour les composés A, B, C, D et E sont toutes négatives et suivent l'ordre $E < D < C < B < A$. De plus, les valeurs d'entropie S suivent l'ordre $E > D > C > B > A$, indiquant que les nouveaux composés sont thermodynamiquement stables, avec le composé E étant le plus stable. Concernant les propriétés d'optique non linéaire, les valeurs du moment dipolaire et de l'hyperpolarisabilité des molécules dopées sont supérieures à celles de l'urée, ce qui montre leur potentiel pour des applications en optique non linéaire. Le composé A (pur) absorbe uniquement dans l'ultraviolet, tandis que le composé E (dopé avec deux atomes de rubidium) et le composé C (dopé avec deux atomes de potassium) absorbent dans le visible. Les composés B et D montrent une absorption minimale dans l'ultraviolet et maximale dans le visible. Globalement, le composé dopé avec deux atomes de rubidium (E) présente les meilleures propriétés d'optique non linéaire et d'absorption UV-Visible.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Nous envisageons dans l'avenir de poursuivre les travaux de ce mémoire en analysant l'impact d'un dopage mixte (potassium et rubidium) sur des propriétés d'absorptions, électroniques, thermodynamiques et d'optique non-linéaire des molécules de picène, fulminène et [7]phénacène.

BIBIOGRAPHIE

- [1] P. W. Ayers et A. Cedillo, « 19 Shape Function », *Chem. React. Theory*, p. 269.
- [2] L. F. Tsague, G. W. Ejuh, et J. M. B. Ndjaka, « Study of the Optoelectronic, Nonlinear Properties and Spectroscopic analysis of the molecule fulminene using ab initio and DFT methods. | Optical & Quantum Electronics | EBSCOhost ». Consulté le: 21 août 2024.
- [3] T. P. Nguyen, J. H. Shim, et J. Y. Lee, « Density Functional Theory Studies of Hole Mobility in Picene and Pentacene Crystals », *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, n° 21, p. 11301-11310, mai 2015,
- [4] T. Olla, « Ingénierie moléculaire de polymères semi-conducteurs halogénés : influence de la nature et de la position des halogènes », phdthesis, Université de Strasbourg, 2019. Consulté le: 21 août 2024.
- [5] « Synthèse de nouveaux matériaux semi-conducteurs dérivés du pérylène pour l'électronique organique. | Theses.fr ». Consulté le: 21 août 2024.
- [6] N. Chang, « Studies on Synthesis and Physicochemical Properties of Substituted [n] Phenacenes (n= 5 and 6) through Cross-Coupling Reaction/Double Cyclization Sequences », 2013, Consulté le: 21 août 2024.
- [7] N. Komura *et al.*, « Characteristics of [6] phenacene thin film field-effect transistor », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, n° 8, 2012, Consulté le: 21 août 2024.
- [8] G. Naulet, S. Huet-Exiga, H. Bock, et F. Durola, « Synthesis of a [20] phenacene dodeca-ester by controlled condensation of seven naphthalene-based building blocks », *Org. Chem. Front.*, vol. 6, n° 7, p. 994-997, 2019.
- [9] H. Okamoto, M. Yamaji, S. Gohda, K. Sato, H. Sugino, et K. Satake, « Photochemical synthesis and electronic spectra of fulminene ([6] phenacene) », *Res. Chem. Intermed.*, vol. 39, p. 147-159, 2013.
- [10] F. B. Mallory, K. E. Butler, A. C. Evans, et C. W. Mallory, « Phenacenes: a family of graphite ribbons. 1. Syntheses of some [7] phenacenes by stilbene-like photocyclizations », *Tetrahedron Lett.*, vol. 37, n° 40, p. 7173-7176, 1996.
- [11] F. B. Mallory *et al.*, « Phenacenes: a family of graphite ribbons. 2. Syntheses of some [7] phenacenes and an [11] phenacene by stilbene-like photocyclizations », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 119, n° 9, p. 2119-2124, 1997.
- [12] M. Morvan, « Etude des transistors à effet de champ organiques: réalisation d'OFETs ambipolaires et étude des mécanismes d'injection dans les OFETs verticaux », PhD Thesis, Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2020. Consulté le: 21 août 2024.
- [13] S. R. Forrest, « The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic », *nature*, vol. 428, n° 6986, p. 911-918, 2004.

- [14] R. Mitsuhashi *et al.*, « Superconductivity in alkali-metal-doped picene », *Nature*, vol. 464, n° 7285, p. 76-79, 2010.
- [15] H. Okamoto *et al.*, « Synthesis of the extended phenacene molecules,[10] phenacene and [11] phenacene, and their performance in a field-effect transistor », *Sci. Rep.*, vol. 9, n° 1, p. 4009, 2019.
- [16] G. O. Mbala, C. D. D. Mveme, Z. Ntieche, G. W. Ejuh, J. M. B. Ndjaka, et M. O. Abe, « Effect of chlorine and bromine on the nonlinear optical, electronic, optoelectronic and thermodynamic properties on the BEDT-TTF molecule: ab-initio and DFT calculations », *Opt. Quantum Electron.*, vol. 53, p. 1-15, 2021.
- [17] P. E. Powers et J. W. Haus, *Fundamentals of Nonlinear Optics*, 2^e éd. Boca Raton: CRC Press, 2017.
- [18] J. Deb, D. Paul, et U. Sarkar, « Density functional theory investigation of nonlinear optical properties of T-graphene quantum dots », *J. Phys. Chem. A*, vol. 124, n° 7, p. 1312-1320, 2020.
- [19] B. Champagne et M. Spassova, « Theoretical investigation on the polarizability and second hyperpolarizability of polysilole », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 471, n° 1-3, p. 111-115, 2009.
- [20] A. Moliton, *Electronique et optoélectronique organiques*, vol. 37. Springer, 2011. Consulté le: 21 août 2024.
- [21] B. Zheng et L. Huo, « Recent advances of dithienobenzodithiophene-based organic semiconductors for organic electronics », *Sci. China Chem.*, vol. 64, p. 358-384, 2021.
- [22] R. P. Iczkowski et J. L. Margrave, « Electronegativity », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 83, n° 17, p. 3547-3551, 1961.
- [23] R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, et W. E. Palke, « Electronegativity: the density functional viewpoint », *J. Chem. Phys.*, vol. 68, n° 8, p. 3801-3807, 1978.
- [24] R. G. Pearson, « Recent advances in the concept of hard and soft acids and bases », *J. Chem. Educ.*, vol. 64, n° 7, p. 561, 1987.
- [25] N. S. Babu et D. Jayaprakash, « Studies for reactivity indexes of cyanuric acid tautomers in different solvents by ab initio Hartree–Fock (HF) theory. », *J. J. Adv. Chem.*, vol. 11, n° 8, 2015, Consulté le: 21 août 2024.
- [26] G. Roos *et al.*, « The activation of electrophile, nucleophile and leaving group during the reaction catalysed by pI258 arsenate reductase », *ChemBioChem*, vol. 7, n° 6, p. 981-989, 2006.
- [27] D. A. McQuarrie et J. D. Simon, « Molecular thermodynamics », *No Title*, 1999, Consulté le: 21 août 2024.
- [28] M. Born et W. Heisenberg, « Zur Quantentheorie der Molekeln », *Ann. Phys.*, vol. 379, n° 9, p. 1-31, janv. 1924, doi: 10.1002/andp.19243790902.
- [29] D. R. Hartree, « The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods », in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge university press, 1928, p. 89-110. Consulté le: 7 septembre 2024.

- [30] V. Fock, « Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems », *Z. Für Phys.*, vol. 61, n° 1-2, p. 126-148, janv. 1930,
- [31] J. C. Slater, « A Simplification of the Hartree-Fock Method », *Phys. Rev.*, vol. 81, n° 3, p. 385-390, févr. 1951, doi: 10.1103/PhysRev.81.385.
- [32] I. Ruiz, E. Matito, F. J. Holguín-Gallego, E. Francisco, Á. Martín Pendás, et T. Rocha-Rinza, « Fermi and Coulomb correlation effects upon the interacting quantum atoms energy partition », *Theor. Chem. Acc.*, vol. 135, n° 9, p. 209, sept. 2016,
- [33] P. Hohenberg et W. Kohn, « Inhomogeneous Electron Gas », *Phys. Rev.*, vol. 136, n° 3B, p. B864-B871, nov. 1964,
- [34] W. Kohn et L. J. Sham, « Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects », *Phys. Rev.*, vol. 140, n° 4A, p. A1133-A1138, nov. 1965,
- [35] J. P. Perdew et A. Zunger, « Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems », *Phys. Rev. B*, vol. 23, n° 10, p. 5048-5079, mai 1981,
- [36] C. Mveme, F. Tchangnwa Nya, G. wilson Ejuh, A. Malloum, J. Conradie, et J. Ndjaka, *DFT study of new organic materials based on PEDOT and 4-[2-(2-N, N-dihydroxy amino thiophene) vinyl] benzanamine*. 2021.
- [37] Z. Ntieche, M. Abe, G. F. Olinga Mbala, G. wilson Ejuh, et J. NDJAKA, *Electronic, Non-Linear Optical, Optoelectronic and Thermodynamic properties of undoped and doped bis (ethlenedithio) tetraselenafulvalene (BETS) (C10H8S4Se4)molecule: first study using ab-initio investigation*. 2022.
- [38] « Ordre de grandeur des longueurs de liaison [Les molécules] ». Consulté le: 19 août 2024.
- [39] L. Fomekong, G. wilson Ejuh, et J. Ndjaka, « Computational determination of the electronic structure, optoelectronics, thermodynamics and nonlinear optical properties of undoped and doped pentacene and tetracene », *Opt. Quantum Electron.*, vol. 54, août 2022.
- [40] J. Sancho Garcia et A. Pérez-Jiménez, « Theoretical study of stability and charge-transport properties of coronene molecule and some of its halogenated derivatives: A path to ambipolar organic-based materials? », *J. Chem. Phys.*, vol. 141, p. 134708, oct. 2014.
- [41] C. D. Ribouem a Bessong, M. Abe, Z. Ntieche, D. Noudem, J. B. Fankam Fankam, et J. Ndjaka, « Impact of doping with organic dopants and mixed doping with alkali metals and organic dopants on the absorption, electronic, optoelectronic, thermodynamic and nonlinear optical properties of dibenzo[b,def]chrysene in gaseous media: DFT and TD-DFT studies », *J. Mol. Model.*, vol. 30, p. 240, juill. 2024.
- [42] D. Fouejio, P. Noudem, C. D. D. Mveme, F. T. Nya, et S. S. Zekeng, « Theoretical Investigations of the Electronic Structure, Spectroscopic (IR, Raman and Uv-Vis), Optoelectronic, Thermodynamic and Nonlinear Optical Properties of 2-Styrylquinoline and 2-(3-Nitrostyryl) Quinoline », *Spectrosc. IR Raman Uv-Vis Optoelectron. Thermodyn. Nonlinear Opt. Prop. Of*, Consulté le: 7 octobre 2024.

- [43] L. Fomekong *et al.*, « Ab-initio and density functional theory (DFT) computational study of the effect of fluorine on the electronic, optical, thermodynamic, hole and electron transport properties of the circumanthracene molecule », *Heliyon*, vol. 9, p. e19647, sept. 2023.
- [44] Y. S. Mary, Y. S. Mary, G. Serdaroğlu, et B. K. Sarojini, « Conformational analysis and quantum descriptors of two bifonazole derivatives of immense anti-tuber potential by using vibrational spectroscopy and molecular docking studies », *Struct. Chem.*, vol. 32, n° 2, p. 859-867, avr. 2021
- [45] C. D. Ribouem a Bessong, M. Abe, Z. Ntieche, D. Noudem, G. F. Olinga Mbala, et J. Ndjaka, « Influence of lithium doping on optoelectronic, electronic, reactivity descriptors, thermodynamic and nonlinear optical properties of dibenzo[b,def]chrysene: insight by a DFT study », *Opt. Quantum Electron.*, vol. 55, sept. 2023.
- [46] G. Serdaroğlu, « A computational study on relationship between quantum chemical parameters and reactivity of the zwitterionic GABA and its agonists: Solvent effect », *Indian J. Chem. - Sect. Inorg. Phys. Theor. Anal. Chem.*, vol. 56, p. 1143-1153, nov. 2017.
- [47] A. Midoune et A. Messaoudi, « DFT/TD-DFT computational study of the tetrathiafulvalene-1,3-benzothiazole molecule to highlight its structural, electronic, vibrational and non-linear optical properties », *Comptes Rendus Chim.*, vol. 23, p. 143-158, juin 2020,
- [48] M. Abe *et al.*, « Predictive calculation of structural, nonlinear optical, electronic and thermodynamic properties of andirobin molecule from ab initio and DFT methods », *SN Appl. Sci.*, vol. 3, sept. 2021.