

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Hadj Lakhdar - BATNA 1

Faculté des Sciences de la Matière

Département de chimie



# THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du  
Diplôme de Doctorat

par :  
**MIDOUNE Assia**

Thème :

---

**Etude de la structure électronique de conducteurs  
moléculaires de complexes métalliques à ligand  
multifonctionnels**

---

*Spécialité : Chimie des matériaux*

Soutenue le 02 /07 / 2020

**Devant le jury :**

|              |                     |            |                      |
|--------------|---------------------|------------|----------------------|
| Président :  | DIBI Ammar          | Professeur | Université de Batna1 |
| Rapporteur : | MESSAOUDI Abdelatif | Professeur | Université de Batna1 |
| Examineurs : | BENAMIRA Messaoud   | M. C.A     | Université de Jijel  |
|              | BELLOUM Mohamed     | Professeur | Université de Batna1 |
|              | MESSAADIA Lyamine   | M. C.A     | Université de Jijel  |
|              | LATELLI Nadjia      | Professeur | Université de M'sila |

## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à mes chers parents pour leur soutien, leur patience, leur encouragement durant mon parcours scolaire. À mes frères et ma sœur.*

## **Remerciements**

*En premier lieu, on tient à remercier mon Dieu ALLAH qui à donner la force à achever ce projet.*

*Ce travail de recherche a été effectué au Laboratoire de Chimie des Matériaux et des Vivants : Activité & Réactivité (LCMVAR), Département de chimie, Faculté des Sciences de la matières , Université de Batna 1.*

*Je m'adresse tous mes remerciements et ma sincère reconnaissance a mon directeur de thèse Monsieur, Abdelatif MESSAOUDI Directeur du Laboratoire LCMVAR et Professeur au Département de chimie, Faculté des sciences de la matière, Université de Batna 1, qui a bien prodiguer ses précieux conseils et de son aide et pour m'avoir soutenue tout au long de cette tache. Je tiens à le remercier de la qualité de son suivi et de la confiance qu'il a bien voulu m'accorder.*

*J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à Monsieur, Ammar DIBI Professeur à l'université de Batna 1, qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse.*

*Je tiens à remercier les membres du jury pour avoir accepté de référer ces travaux : Messieurs Messaoud BENAMIRA Maître de conférences à l'université de Jijel, Mohamed BELLOUM Professeur à l'université de Batna 1, Lyamine MESSAADIA Maître de conférences à l'université de Jijel et Madame Nadjia LATELLI Professeur à l'université de M'sila.*

*Merci aussi à tous ceux qui ont contribué à ce travail notamment Pr. Carlo MEALLI (ICCOM, Florence, Italie), Dr. koukeb ROUGUIEG Attachée de recherche clinique - Nouvel Hopital Civil de Strasbourg et Dr Jérémie TOPIN Maître de Conférences ICN Université Côte d'Azur Nice, France.*

*Enfin, je remercie chaleureusement tous les membres du Laboratoire de Chimie des Matériaux et des Vivants : Activité & Réactivité (LCMVAR).*

# Sommaire

## Liste des abréviations

## Liste des figures

## Liste des schémas

## Liste des tableaux

|                                  |   |
|----------------------------------|---|
| Introduction générale.....       | 1 |
| Références bibliographiques..... | 3 |

## Chapitre I : Généralités sur le tétrathiafulvalène

|  |    |
|--|----|
| I.1 Introduction.....                                      | 5  |
| I.2 Matériaux organiques -Bref aperçu historique.....      | 5  |
| I.3 Propriétés fondamentales du TTF.....                   | 7  |
| I.4 Modifications structurales du noyau TTF.....           | 8  |
| I.5 L'utilisation de l'unité TTF.....                      | 11 |
| I.5.1 Matériaux conducteurs.....                           | 12 |
| I.5.2 Chimie supramoléculaire.....                         | 13 |
| I.5.2.1 Complexes de TTF avec le C <sub>60</sub> .....     | 14 |
| I.5.2.2 Capteurs électrochimiques (éponges à cations)..... | 15 |
| I.5.2.3 Les navettes et les commutateurs moléculaires..... | 16 |
| I.5.3 Dendrimères .....                                    | 18 |
| I.5.4 Polymères conducteurs.....                           | 19 |
| Références bibliographiques.....                           | 20 |

## Chapitre II : Méthodes de calculs utilisés

|   |    |
|---|----|
| II.1 Introduction.....  | 24 |
| II.2 Modélisation moléculaire.....                                      | 24 |
| II.3 Objectif de la chimie quantique .....                              | 24 |
| II.4 Résolutions approchées.....  | 25 |
| II.5 La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) .....              | 29 |
| II.5.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....                              | 29 |
| II.5.2 Théorèmes de Kohn et Sham.....                                   | 31 |
| II.6 Principales méthodes de la fonctionnelle de la densité.....        | 32 |
| II.6.1 Méthodes à approximation locale de la densité (LDA) .....        | 32 |
| II.6.2 Méthodes à gradient généralisé (GGA) .....                       | 33 |
| II.6.3 Fonctionnelles hybrides.....                                     | 33 |
| II.7 Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps..... | 34 |
| II.7.1 Théorèmes de Runge-Gross.....                                    | 35 |
| II.7.2 Equations KS dépendantes du temps.....                           | 36 |
| II.7.3 Théorie de la réponse linéaire.....                              | 37 |
| II.8 Bases d'orbitales atomiques.....                                   | 38 |
| II.8.1 Bases de Pople.....  | 39 |



|  |    |
|--|----|
| II.8.2 La base LANL2DZ.....  | 40 |
| II.9 Méthodes basées sur les orbitales moléculaires.....                   | 40 |
| II.9.1 APT Charge.....   | 41 |
| II.9.2 Potentiel électrostatique.....                                      | 41 |
| II.10 DFT conceptuelle.....  | 42 |
| II.10.1 Potentiel chimique ( $\mu$ ) et électronégativité ( $\chi$ ) ..... | 43 |
| II.10.2 Dureté ( $\eta$ ) et mollesse (S) .....                            | 44 |
| II.10.3 Index d'électrophilicité ( $\omega$ ) .....                        | 44 |
| II.10.4 Fonctions de Fukui $f(r)$ .....                                    | 44 |
| Références bibliographiques.....   | 46 |

### **Chapitre III : Etudes structurales et électroniques du TTF-CH=CH-BTA.**

|  |    |
|--|----|
| III.1 Introduction.....                                    | 49 |
| III.1.1 Matériaux moléculaires multifonctionnels.....      | 49 |
| III.1.2 Dyades donneur-accepteur (D-A) .....               | 49 |
| III.2 Méthodologie de calcul.....                          | 50 |
| III.3 Résultats et discussion.....                         | 50 |
| III.3.1 TTF neutre et son espèce oxydée.....               | 50 |
| III.3.1.1 Aspects géométriques.....                        | 50 |
| III.3.1.2 Aspects électroniques.....                       | 54 |
| III.3.2. La molécule TTF-CH=CH-BTA .....                   | 55 |
| III.3.2.1 Aspect géométrique de TTF-CH=CH-BTA .....        | 56 |
| III.3.2.2 Analyse vibrationnelle.....                      | 58 |
| III.3.2.3 Analyse des charges atomiques (APT) .....        | 61 |
| III.3.2.4 Potentiel électrostatique moléculaire (PEM)..... | 62 |
| III.3.2.5 Analyse des orbitales frontalières.....          | 63 |
| III.3.2.6 Analyse spectrale UV-Vis.....                    | 64 |
| III.3.2.7 Descripteurs de réactivité globale.....          | 66 |
| III.3.2.8 Indice de réactivité locale.....                 | 68 |
| III.3.2.9 Orbitales naturelles de liaison (NBO) .....      | 68 |
| III.3.2.10 Propriétés optiques non linéaires (NLO) .....   | 70 |
| III.4 Conclusion.....                                      | 71 |
| Références bibliographiques.....                           | 73 |

### **Chapitre IV : Etudes des complexes organométalliques**

|  |    |
|--|----|
| IV.1 Introduction.....   | 77 |
| IV.2 Méthodologie de calcul.....   | 77 |
| IV.3 Résultats et discussion.....  | 78 |
| IV.3.1 Etude des complexes $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2$ et $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2]^{2+}$ ..... | 78 |
| IV.3.1.1 Aspects géométriques.....   | 78 |
| IV.3.1.2 Aspects électroniques.....  | 81 |
| IV.3.1.3 Calcul TD-DFT du spectre d'absorption.....  | 84 |
| IV.3.2 Etude du complexe $[\text{Cu}(\text{L})_2]^{2+}$ .....  | 89 |

|   |    |
|---|----|
| IV.3.2.1 Aspect géométriques.....                   | 89 |
| IV.3.2.2 Aspect électronique.....                   | 90 |
| IV.3.2.3 Calcul TD-DFT du spectre d'absorption..... | 92 |
| IV.4 Orbitales naturelles de liaison (NBO) .....    | 94 |
| IV.5 Conclusion.....                                | 95 |
| Références bibliographiques.....                    | 97 |
| Conclusion générale.....                            | 99 |

**Annexe**

**Résumé**

## Liste des abréviations

|          |   |
|----------|---|
| A :      | Acceptor  |
| APT :    | Atomic polarizability tensor                    |
| B3LYP :  | Becke 3-paramètres Lee-Yang-Parr                |
| BTA :    | 1,3-benzothiazole                               |
| CTC :    | Charge transfer complexes                       |
| D :      | Donor   |
| DFT :    | Density-functional theory                       |
| GGA :    | Generalized gradient approximation              |
| hfac :   | Hexafluoroacétylacétonate                       |
| HOMO :   | Highest occupied molecular orbital              |
| ICT :    | Intramolecular charge transfer                  |
| L :      | Ligand  |
| LCAO :   | Linear Combination of Atomic Orbitals           |
| LDA :    | Local density approximation                     |
| LP :     | Lone pair                                       |
| LUMO :   | Lowest unoccupied molecular orbital             |
| MEP :    | Potentiel électrostatique moléculaire           |
| NBO :    | Natural bond orbitals                           |
| NLO :    | Nonlinear optical                               |
| MO :     | Molecular orbital                               |
| SCR :    | Sels de cations radicaux                        |
| SV :     | Split valence                                   |
| TCNQ :   | 7, 7, 8, 8-tetracyano- <i>p</i> -quinodimethane |
| TD-DFT : | Time-dependent density-functional theory        |
| TTF :    | Tetrathiafulvalene                              |

## Liste des figures

|        |   |    |
|--------|---|----|
| I.1.   | Structures du pérylène, TCNQ et TTF.....  | 5  |
| I.2.   | a) Empilement des unités TTF et TCNQ au sein du complexe, b) Evolution de la conductivité de TTF-TCNQ en fonction de la température.....  | 6  |
| I.3.   | a) La structure cristalline de TTF-TCNQ déterminée par diffraction des rayons X, b) La relation angulaire entre les molécules TTF et TCNQ.....  | 6  |
| I.4.   | Voltampérogramme du TTF (TBAPF <sub>6</sub> 0.1M dans CH <sub>3</sub> CN, 0.1V.s <sup>-1</sup> ).....   | 8  |
| I.5.   | a) Structures du TMTSF, b) Arrangement des molécules (TMTSF) <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub>  | 9  |
| I.6.   | a) Structures du BEDT-TTF, b) Arrangement des molécules κ-(BEDT-TTF) <sub>2</sub> I <sub>3</sub> .....  | 10 |
| I.7.   | Structures du β-(BEDT-TTF) <sub>2</sub> [(H <sub>2</sub> O)(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> M(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ], M = Cr <sup>3+</sup> .....   | 10 |
| I.8.   | Quelques exemples de TTF π étendus .....  | 11 |
| I.9.   | a) Structures du TMTSF, b) Arrangement des molécules (TMTTF) <sub>2</sub> X...  | 13 |
| I.10.  | Projection de la structure cristalline [BEDT-TTF] <sub>2</sub> •C <sub>60</sub> le long de l'axe c.....   | 14 |
| I.11.  | a) Structure du exTTF, b, c) Géométrie de l'ex-TTF et complémentarité avec le C <sub>60</sub> .....   | 15 |
| I.12.  | a) système podant, b, c) éthers-couronnes.....  | 16 |
| I.13.  | Représentation schématique de caténane, rotaxane et pseudorotaxane....  | 16 |
| I.14.  | Représentation schématique du mouvement d'une navette moléculaire.....  | 17 |
| I.15.  | Représentations schématiques de (a) un [2] caténane (b) un [2] rotaxane montrant l'équilibre entre les conformations de l'état fondamental (GSCC) et de l'état métastable (MSCC) (isomères de traduction). Les stations représentent TTF (vert) et 1,5 DNP (rouge)..... | 17 |
| I.16.  | Dendrimère de tétrathiafulvalène [TTF] <sub>21</sub> -glycol.....   | 18 |
| I.17.  | Structure du polymère dérivé d'EDT-TTF.....   | 19 |
| II.2.  | Le diagramme des fonctions de base STO et GTO.....  | 38 |
| III.1. | Les différentes conformations de TTF.....   | 51 |
| III.2. | Représentation l'orbitale moléculaire du TTF neutre.....  | 54 |
| III.3. | Structure du TTF-CH=CH-BTA.....   | 55 |
| III.4. | Empilement des unités TTF et BTA.....   | 56 |
| III.5. | La structure géométrique du TTF-CH=CH-BTA.....  | 57 |
| III.6. | Spectres calculés de TTF-CH=CH-BTA a) FT-IR b) FT-Raman.....  | 60 |
| III.7. | Potentiel électrostatique moléculaire du TTF-CH=CH-BTA : a) Carte de contour 2D, b) MEP.....  | 63 |
| III.8. | Présentation des orbitales moléculaires (de HOMO-2 à LUMO+3) de TTF-CH=CH-BTA.....  | 64 |
| III.9. | Spectre d'absorption électronique a) théorique et b) expérimentale de TTF-CH=CH-BTA .....   | 66 |
| IV.1.  | Structures du :a) Cu(hfac) <sub>2</sub> (TTF-CH=CH-BTA) <sub>2</sub> , b) [Cu(hfac) <sub>2</sub> (TTF-  | 77 |

|        |   |    |
|--------|---|----|
|        | CH=CH-BTA) <sub>2</sub> ](AsF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> et c) [Cu(TTF-CH=CH-BTA) <sub>2</sub> ](ReO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....   |    |
| IV.2.  | Structure du : a) Cu(hfac) <sub>2</sub> (L) <sub>2</sub> , b) [Cu(hfac) <sub>2</sub> (L) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> .....   | 78 |
| IV.3.  | Structures géométriques des complexes : a) Cu(hfac) <sub>2</sub> (L) <sub>2</sub> , b) [Cu(hfac) <sub>2</sub> (L) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> .....  | 79 |
| IV.4.  | Distribution de la densité de spin des composés a) Cu(hfac) <sub>2</sub> (L) <sub>2</sub> , b) [Cu(hfac) <sub>2</sub> (L) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> correspondant à l'état fondamental S=1/2. La surface d'isodensité représentée correspond à une valeur de 0,002e <sup>-</sup> / bohr <sup>3</sup> (les valeurs positives et négatives sont respectivement présentées comme des surfaces bleue et vert)..... | 83 |
| IV.5.  | Spectre d'absorption électronique simulé de : a) ligand, b) complexe et c) [Cu(hfac) <sub>2</sub> (L) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> en utilisant la méthode TD-DFT/B3LYP /GEN .....  | 84 |
| IV.6.  | Diagramme des orbitales moléculaires des complexes Cu(hfac) <sub>2</sub> (L) <sub>2</sub> et [Cu(hfac) <sub>2</sub> (L) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> . Les niveaux énergétiques des orbitales centrées sur le : TTF, BTA, Cu <sup>2+</sup> et hfac <sup>-</sup> sont respectivement présentés en orange, bleu, noir et vert.....  | 86 |
| IV.7.  | Structure géométrique du [Cu(L) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> .....  | 89 |
| IV.8.  | Distribution de la densité de spin du composé [Cu(L) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> correspondant à l'état fondamental S=1/2. La surface d'isodensité représentée correspond à une valeur de 0,002e <sup>-</sup> /bohr <sup>3</sup> .....   | 92 |
| IV.9.  | Spectre d'absorption électronique simulé du complexe [Cu(L) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> en utilisant la méthode TD-DFT/B3LYP /GEN .....  | 92 |
| IV.10. | Diagramme des orbitales moléculaires du complexe [Cu(L) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> . Les niveaux énergétiques des orbitales centrées sur le : TTF, BTA, Cu <sup>1+</sup> et L sont respectivement représentés en orange, bleu, noir et vert.  | 94 |

## Liste des schémas

|       |   |    |
|-------|---|----|
| I.1.  | Les états d'oxydation du dibenzotétrathiafulvalène .....  | 7  |
| I.2.  | Les trois états d'oxydation du TTF.....   | 7  |
| I.3.  | Modifications structurales sur le cœur TTF.....   | 9  |
| I.4.  | Quelques utilisations de l'unité TTF.....   | 12 |
| I.5.  | L'interaction entre un donneur D et un accepteur A.....   | 12 |
| I.6.  | Une pince à base de TTF pour la complexation de C <sub>60</sub> .....   | 15 |
| II.1. | Première et deuxième dérivées de E [N; v (r)].....  | 43 |
| III.1 | Interaction entre différentes propriétés physiques au sein des matériaux<br>moléculaires multifonctionnels..... | 49 |
| III.2 | Géométries optimisées du TTF et ses espèces oxydées (DFT /B3LYP/6-31G <sup>‡</sup>                              | 53 |

## Liste des tableaux

|         |   |    |
|---------|---|----|
| III.1.  | Paramètres géométriques calculés et expérimentaux de TTF et ses espèces oxydés. Les distances sont en Å et les angles en degrés (°). .....  | 52 |
| III.2.  | Les charges atomiques APT du TTF neutre et ses espèces oxydées .....  | 55 |
| III.3.  | Résultats de calcul des paramètres géométriques de TTF-CH=CH-BTA (DFT /B3LYP/6-31G**). .....  | 57 |
| III.4.  | Fréquences de vibration obtenues en utilisant (DFT /B3LYP/6-31G**). .....   | 58 |
| III.5.  | Résultats de calcul des charges APT de TTF-CH=CH-BTA. ....  | 62 |
| III.6.  | Transitions électroniques de la molécule TTF-CH=CH-BTA obtenues par la méthode TD-DFT/B3LYP /6-31G** .....  | 65 |
| III.7.  | Indices de réactivité du TTF-CH=CH-BTA. ....  | 66 |
| III.8.  | Valeurs de la fonction de Fukui du composé TTF-CH=CH-BTA. ....  | 68 |
| III.9.  | Analyse de la théorie de perturbation du second ordre de la matrice de Fock dans la base NBO de la molécule TTF-CH=CH-BTA optimisée au niveau du calcul DFT/B3LYP/6-31G** .....   | 69 |
| III.10. | Les moments dipolaires $\mu$ , la polarisabilité $\alpha$ , la polarisabilité isotrope moyenne ( $\langle\alpha\rangle$ ), l'anisotropie de la polarisabilité $\Delta\alpha$ et la première hyperpolarisabilité $\beta_{\text{tot}}$ de TTF-CH=CH-BTA. .... | 71 |
| IV.1.   | Longueurs de liaisons optimisées et expérimentaux des complexes (en Å). ....  | 80 |
| IV.2.   | Résultats de calcul des charges APT des complexes. ....   | 81 |
| IV.3.   | Configuration électronique naturelle des complexes. ....  | 82 |
| IV.4.   | Transitions électroniques des complexes $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2$ obtenues par la méthode TD-DFT/B3LYP /GEN. ....  | 88 |
| IV.5.   | Longueurs de liaisons optimisées et expérimentaux du complexe $[\text{Cu}(\text{L})_2]^{2+}$ (en Å). ....   | 89 |
| IV.6.   | Résultats de calcul des charges APT du complexe $[\text{Cu}(\text{L})_2]^{2+}$ . ....   | 90 |
| IV.7.   | Configuration électronique du métal. ....   | 91 |
| IV.8.   | Transitions électroniques du complexe $[\text{Cu}(\text{L})_2]^{2+}$ obtenues par la méthode TD-DFT/B3LYP /GEN. ....  | 93 |
| IV.9.   | Analyse de la théorie de perturbation du second ordre de la matrice de Fock dans la base NBO des complexes optimisés au niveau de calcul DFT/B3LYP/GEN. ....  | 95 |

## Introduction générale

A ce jour, les recherches et la synthèse des nouveaux matériaux dérivés de tétrathiafulvalène (TTF) continuent de prendre place [1-3]. Il constitue un composé organique hétérocyclique remarquable avec une structure relativement simple mais utilisé dans diverses applications grâce à ses propriétés. Depuis une cinquantaine d'années, ce composé a stimulé la recherche autour de matériaux conducteurs voire supraconducteurs. Ces dernières années, les recherches sur ce motif se sont orientées vers la synthèse de nouveaux matériaux multifonctionnels. Ces derniers sont utilisés comme des commutateurs fluorescents, des capteurs d'ions métalliques, des cellules photovoltaïques et optiques non linéaires...etc. [4-7]

Dans cette thèse, nous présentons une étude théorique en utilisant les techniques de modélisation moléculaire. Cette étude a été réalisée sur deux types des matériaux moléculaires multifonctionnels basés sur une dyade donneur-accepteur (D-A) dérivés de TTF (TTF-CH=CH-BTA, où BTA=1.3-benzothiazole).

Pour cela, deux axes principaux ont été explorés: tout d'abord l'étude de cette dyade qui présente une conductivité électrique et des propriétés optiques non linéaires (NLO) et l'autre axe consistait à étudier les complexes organométalliques qui utilisent cette dyade comme un ligand. Ces complexes présentent une conductivité électrique et des interactions magnétiques.

L'objectif principal de ce travail est la détermination de la structure moléculaire et électronique d'un ligand et des complexes appartenant à la famille des matériaux multifonctionnels dérivés de la molécule TTF.

### Plan de la thèse

Cette thèse est divisée en quatre chapitres : le premier et le deuxième synthétisent les études et les données bibliographiques. Tandis que les deux autres rassemblent les études réalisées avec des calculs numériques.

Le premier chapitre se focalise sur le tétrathiafulvalène et ses dérivés. Au début, nous allons présenter un bref historique sur le développement des conducteurs moléculaires. Ensuite, on rappelle quelques propriétés fondamentales du TTF et de ses modifications structurales. Le chapitre se termine par la présentation des applications de ce dernier.



## Introduction générale

Dans le second chapitre, un court rappel de méthodes théoriques sera présenté. Une première partie sera consacrée à l'équation de Schrödinger suivie par la présentation des solutions approximatives de cette dernière. Ensuite, nous allons présenter les méthodes de calculs quantiques, les méthodes de la fonctionnelle de la densité (DFT et TD-DFT). Dans une troisième partie, nous d'écrivons la DFT conceptuelle qui présente les propriétés de la réactivité des composés chimiques.

Le troisième chapitre est consacré quand à lui aux résultats obtenus par les calculs théoriques. Ces derniers ont été effectués en utilisant la méthode DFT / B3LYP avec le jeu de base 6-31G\*\*. Dans un premier temps, on étudie les propriétés structurales et électroniques de la molécule TTF et ses espèces oxydés. Ensuite, les propriétés structurales et spectroscopiques de la dyade TTF-CH=CH-BTA sont explorées avant d'analyser l'énergie d'excitation, la longueur d'onde et la force de l'oscillateur déterminées par l'utilisation de la méthode DFT en fonction du temps. Enfin, on d'écrit l'analyse des orbitales naturelles (NBO) et les propriétés optiques non linéaires de cette dyade.

Le dernier chapitre est consacré aux résultats obtenus par des calculs théoriques sur les trois complexes organométalliques :  $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{TTF-CH=CH-BTA})_2$ ,  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{TTF-CH=CH-BTA})_2]^{2+}$ , où hfac=hexafluoroacétylacétonate et  $[\text{Cu}(\text{TTF-CH=CH-BTA})_2]^{2+}$ . Ces calculs ont été effectués en utilisant la méthode DFT avec la fonction hybride B3LYP, combinée avec la base LANL2DZ pour le cuivre et la base 6-31G\*\* pour les autres atomes. On débute par une analyse structurale et électronique ainsi l'énergie d'excitation, la longueur d'onde et la force de l'oscillateur sont déterminées par l'utilisation de la méthode DFT en fonction du temps. On finit par la présentation de l'analyse des orbitales naturelles.

### Références bibliographiques

1. N. Mroweh, F. Pop, C. Mézière, M. Allain, P. Auban-Senzier, N. Vanthuyne, P. Alemany, E. Canadell et N. Avarvari, *Cryst. Growth Des.*, **2020**, 1-21
2. D. Bechu, L. S. Xie, N. L. Breton, S. Choua, M. Dincă, M. W. Hosseini et S. A. Baudron, *Chem. Commun.*, **2020**, 56, 2407-2410.
3. A. Jana, S. Bähring, M. Ishida, S. Goeb, D. Canevet, M. Salle, J.O. Jeppesen et J. L. Sessler, *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, 47, 5614
4. L. Ouahab, *Multifunctional Molecular Materials*. (CRC Press, **2013**).
5. F. Pointillart, S. Golhen, O. Cador, L. Ouahab, *Comptes Rendus Chimie.*, **2013**, 16, 679-687.
6. C.G. Liu, X. H. Guan, et Z.M. Su, *J. Phys. Chem.*, **2011**, 115, 6024-603.
7. A. D. Aléo, F. Pointillart, L. Ouahab, C. Andraud, O. Maury, *Coord. Chem. Rev.*, **2012**, 256, 1604-1620.

# **Chapitre I :**

# **Généralités sur le**

# **tétrathiafulvalène**

# Chapitre I : Généralités sur le tétrathiafulvalène

## I.1. Introduction

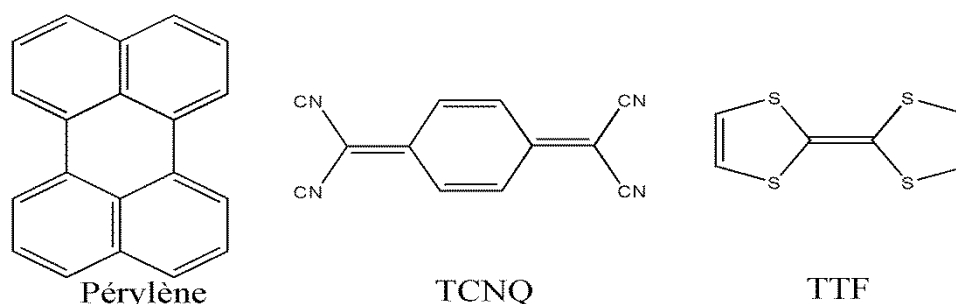
Aujourd'hui, le tétrathiafulvalène (TTF) et ses dérivés font l'objet d'un très grand nombre d'études grâce à ses propriétés électroniques remarquables. En tant que donneurs d'électrons, ils ont ainsi été associés à des molécules acceptrices d'électrons pour former des matériaux organiques hautement conducteurs. Pour cela nous présentons au cours de ce chapitre une idée générale sur ce motif, avant d'entamer tous les détails concernant ce travail.

## I.2. Matériaux organiques-Bref aperçu historique

Jusqu'au début du 20<sup>ème</sup> siècle, les composés organiques étaient considérés comme des isolants et l'étude de leurs capacités de transport électrique et magnétique n'était pas considérée comme un sujet d'intérêt. Cette pensée a été modifiée en 1911 par McCoy et Moore [1] lorsqu'ils ont suggéré qu'il était possible d'obtenir des matériaux moléculaires à haute conductivité électrique.

En 1954, la découverte du premier matériau moléculaire à haute conductivité électrique, le bromure de pérylène, par H. Akamatu et *al.* [2] mais ce complexe est instable et a perdu sa conductivité progressivement pendant plusieurs jours. À partir de cette découverte, la recherche sur les composés moléculaires a commencé à se développer afin d'obtenir plus de matériaux, où les mêmes caractéristiques ont été vérifiées [3].

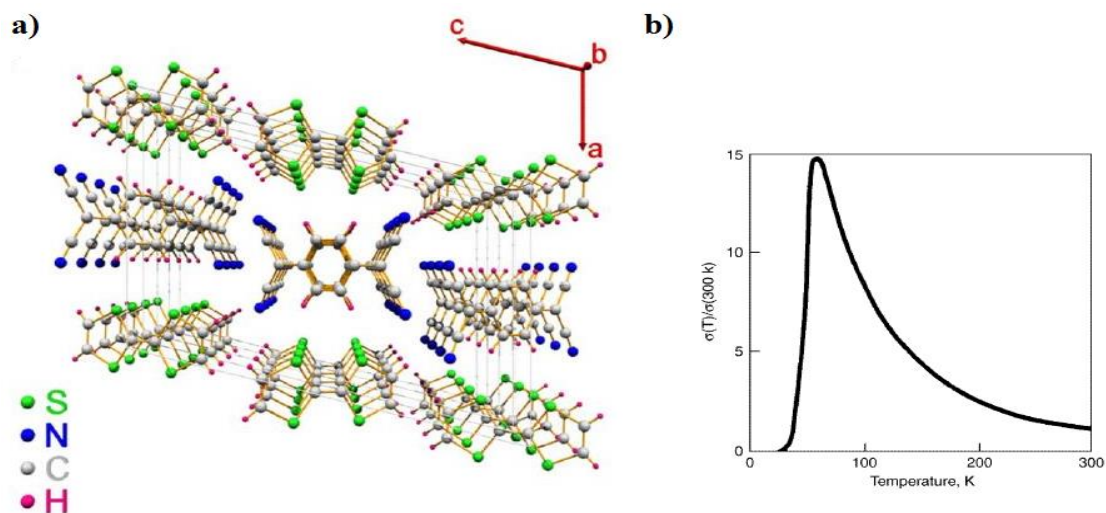
Un pas fondamental, en 1973 deux équipes américaines [4,5] découvraient le premier "métal organique" par l'association du motif TTF avec l'accepteur TCNQ (7, 7, 8, 8-tétracyano-*p*-quinodiméthane) pour former le complexe à transfert de charge (CTC) TTF-TCNQ.



**Figure I.1.** Structures du pérylène, TCNQ et TTF.

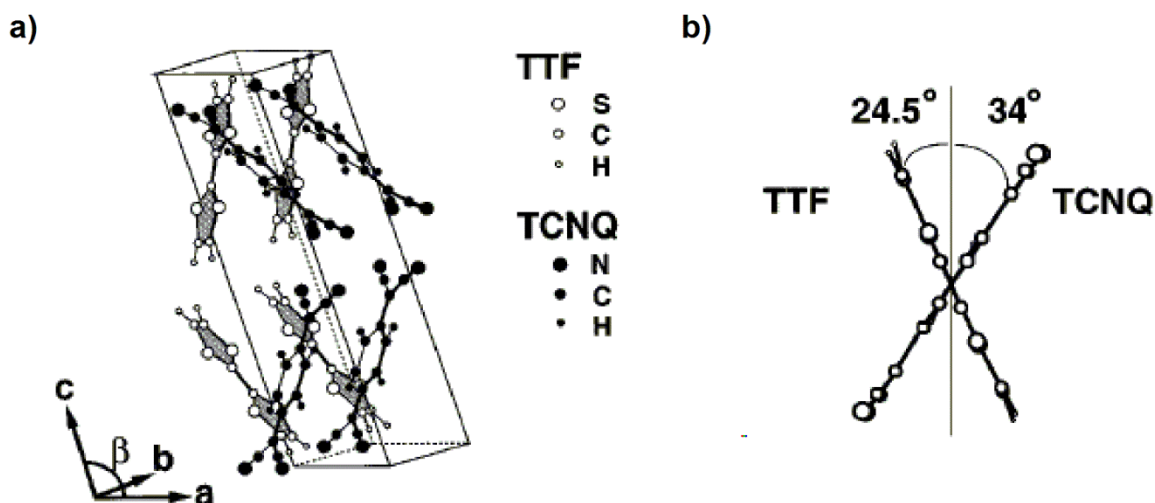
Ce complexe présente un comportement métallique entre 300 et 58K. Au-dessous de 58K a lieu une transition métal-isolant qui entraîne une chute de la conductivité du complexe (Fig. I.2) [6].

## Chapitre I : Généralités sur le tétrathiafulvalène



**Figure I.2.** a) Empilement des unités TTF et TCNQ au sein du complexe, b) Evolution de la conductivité de TTF-TCNQ en fonction de la température [6].

Le complexe TTF-TCNQ cristallise dans une structure monoclinique. Sa maille élémentaire appartient au groupe d'espace  $P2_1/c$ , avec les paramètres de réseau suivant :  $a = 12.298 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.819 \text{ \AA}$ ,  $c = 18.468 \text{ \AA}$  et  $\beta = 104.46^\circ$  [6]. Ce composé présente des empilements séparés de donneurs et d'accepteurs. En effet, le recouvrement orbitalaire donne lieu à des bandes d'énergie qui sont responsables de la conductivité. Celle-ci ne s'exprime que selon l'axe de l'empilement, donnant ainsi caractère conducteur unidimensionnel expliquant la transition abrupte métal-isolant à basse température, à cause d'une transition de Peierls [7] incommensurable.



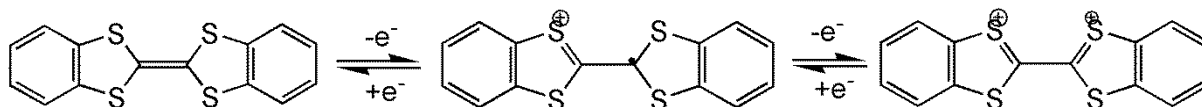
**Figure I.3.** a) La structure cristalline de TTF-TCNQ déterminé par diffraction des rayons X, b) La relation angulaire entre les molécules TTF et TCNQ [8].

## Chapitre I : Généralités sur le tétrathiafulvalène

En 1979, Bechgaard et *al.* ont décrit les premières supraconducteurs à base d'analogues de TTF contenant du sélénium [9]. Au cours des décennies suivantes, un travail considérable a été effectué pour renforcer la force électro-donneuse des TTF et améliorer la conductivité des complexes et des sels de transfert de charges.

### I.3. Propriétés fondamentales du TTF

Le tétrathiafulvalène ou bien le TTF est un composé chimique contenant deux hétérocycles soufrés non-aromatique à 14 électrons  $\pi$  de formule brute  $C_6H_4S_4$ . La première synthèse d'un dérivé de ce composé était décrite par Hurtley et Smiles en 1926 [10]. Mais la recherche sur ce motif n'a connu un essor spectaculaire qu'en 1969, grâce à Hünig et *al.* [11] qui mettent en évidence les étonnantes propriétés électrochimiques d'un dérivé de tétrathiafulvalène (Schéma I.1).

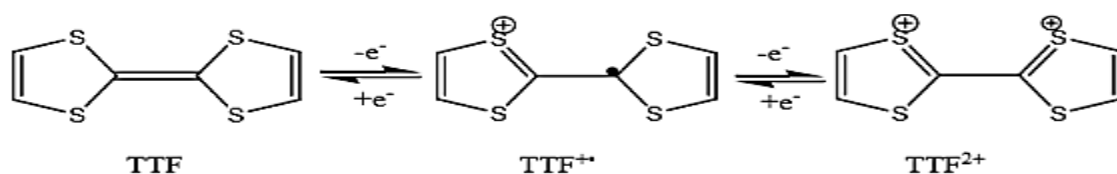


**Schéma I.1.** Les états d'oxydation du dibenzotétrathiafulvalène.

Suivi rapidement par la première synthèse du tétrathiafulvalène non substitué [12], puis le sel de chlorure de tétrathiafulvalène ( $TTF^+ Cl^-$ ). Ce dernier présente une bonne stabilité [13] et une bonne conductivité de type semi-conducteur [14]. Enfin, la synthèse du TTF-TCNQ [4,5].

Bien que le TTF possède une structure relativement simple, celle-ci présente un ensemble de propriétés remarquables :

- Le TTF est un bon donneur d'électrons.
- L'oxydation du TTF en un cation radical  $TTF^{\bullet+}$  puis un dication  $TTF^{2+}$  se produisent de manière séquentielle et réversible dans une fenêtre de potentiels relativement accessibles ( $E_1^{1/2} = +0.37V$  et  $E_2^{1/2} = +0.67V$  [15], Schéma I. 2)

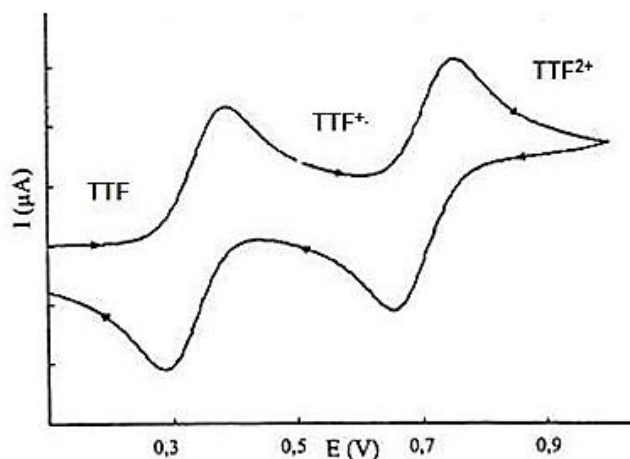


**Schéma I.2.** Les trois états d'oxydation du TTF

- Les potentiels d'oxydation peuvent être réglés avec précision par fixation de substituant (donneurs d'électrons ou attracteurs d'électrons).

## Chapitre I : Généralités sur le tétrathiafulvalène

- Les deux espèces oxydées ( $\text{TTF}^{+\bullet}$  et  $\text{TTF}^{2+}$ ) présentent un caractère aromatique, contrairement à l'état neutre.
- Les deux espèces ( $\text{TTF}^{+\bullet}$  et  $\text{TTF}^{2+}$ ) sont thermodynamiquement stables grâce à la délocalisation de la charge sur l'ensemble de la molécule. Cette stabilité a été illustrée avec l'observation de deux vagues en oxydation que l'on retrouve inchangées lors du balayage retour dans les voltampérogrammes réalisés sur les dérivés du TTF (Fig. I.4).



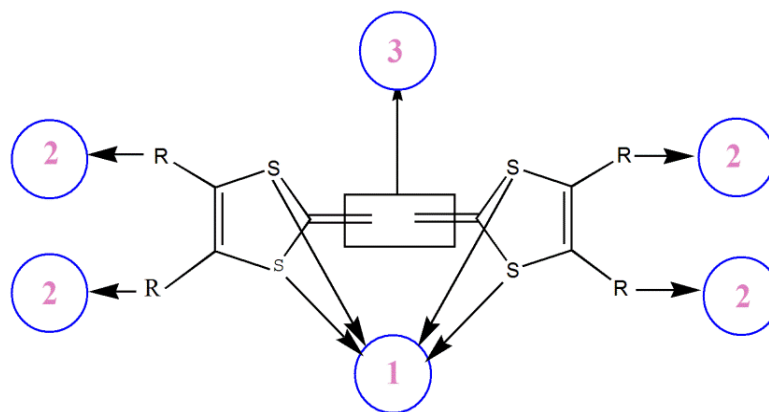
**Figure I.4:** Voltampérogramme du TTF (TBAPF<sub>6</sub> 0.1 M dans CH<sub>3</sub>CN, 0.1 V.s<sup>-1</sup>) [15].

- Les spectres d'absorption UV-vis de TTF neutre,  $\text{TTF}^{+\bullet}$  et  $\text{TTF}^{2+}$  sont nettement différents l'un de l'autre.
- Les dérivés du TTF forment facilement des dimères, des empilements hautement ordonnés ou des feuilles bidimensionnelles, qui sont stabilisés par des interactions intermoléculaires  $\pi$ - $\pi$  et des interactions soufre-soufre non liantes.
- Le TTF est stable vis-à-vis de nombreuses transformations synthétiques, bien qu'il soit important d'éviter les conditions fortement acides et les agents fortement oxydants.

### I.4. Modifications structurales du noyau TTF

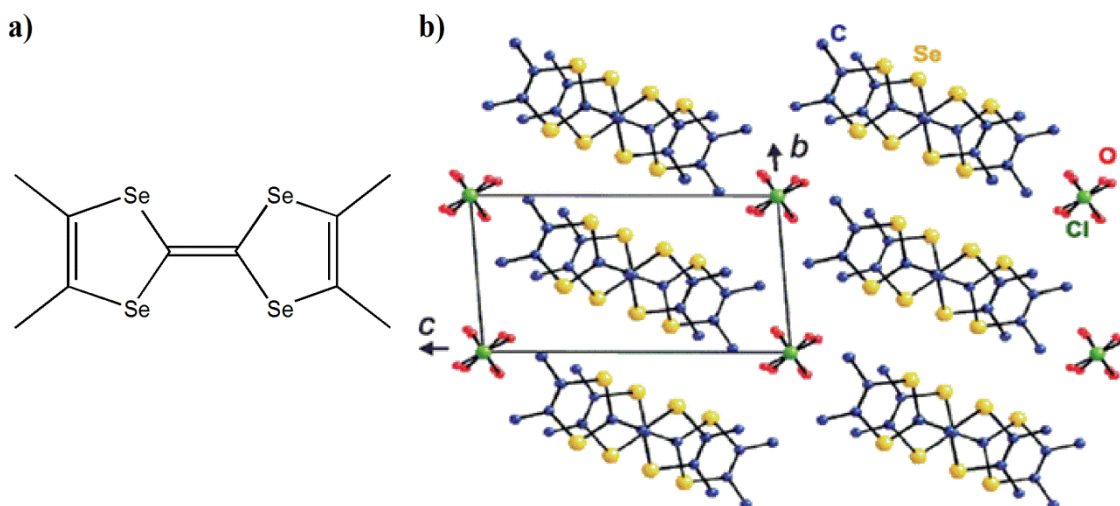
Comme nous l'avons vu précédemment, le tétrathiafulvalène subit une transition de Peierls à basse température [11]. Ces distorsions se produisent lorsque la conduction transverse est diffuse et le système dans un régime monodimensionnel (1D) [16,17]. Par conséquent, un grand nombre de stratégies a été élaboré afin d'éviter ces transitions pour conserver une conductivité métallique et si possible aussi d'atteindre un état supraconducteur. Raison pour laquelle, les efforts ont essentiellement porté sur des modifications structurales du motif TTF, qui ont été poursuivis dans différentes directions de recherches (schéma I.3):

## Chapitre I : Généralités sur le tétrathiafulvalène



**Schéma I.3.** Modifications structurales sur le cœur TTF.

1. Remplacement du soufre par le sélénium [18] (Fig. I.5) ou le tellure [19], car ces éléments sont plus volumineux et leurs orbitales plus diffuses, afin d'améliorer les contacts inter-chaines entre les donneurs. Ceci a conduit à la découverte des premiers supraconducteurs : le sel de Bechgaard  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  [13] à  $T_c = 1.2 \text{ K}$  et sous 10 kbar, puis  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  en 1981 à pression ambiante  $T_c = 1,4 \text{ K}$  [20].

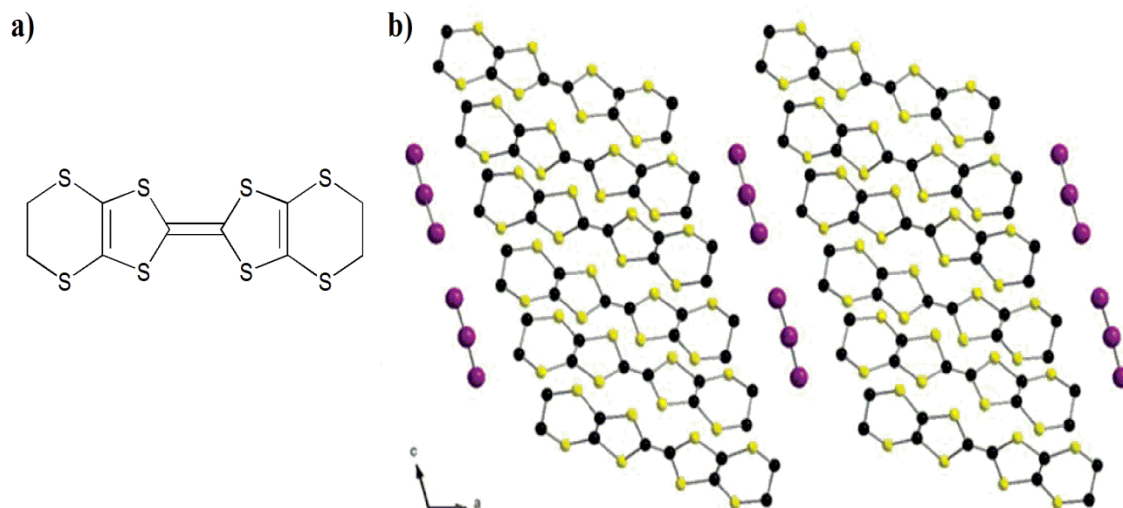


**Figure I.5.** a) Structures du TMTSF, b) Arrangement des molécules  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ .

2. Substitution d'hydrogène par des substituants riches en chalcogène pour favoriser les interactions inter-chaines dans les donneurs- $\pi$ , de manière à former un système bidimensionnelle ou tridimensionnelle, comme dans le cas du bis(éthylènedithio)tétrathiafulvalène (BEDT-TTF) (Fig. I.6). Ce dernier possède huit atomes de soufre qui participent à des interactions de Van der Waals latérales. Il a permis d'obtenir de nombreux sels tel que le  $\kappa$ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  [21] qui présente une conductivité quasi bidimensionnelle.



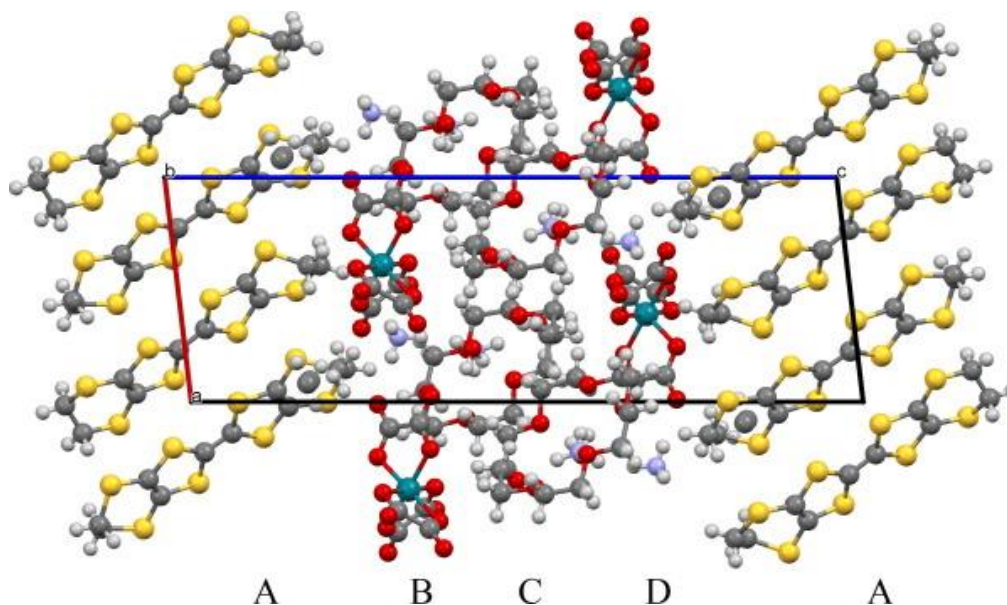
## Chapitre I : Généralités sur le tétrathiafulvalène



**Figure I.6.** a) Structures du BEDT-TTF, b) Arrangement des molécules  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ .

La majorité des supraconducteurs organiques ont été trouvés avec cette molécule. Par exemple en 2018 L. Martin [22] a décrit la synthèse de plusieurs matériaux conducteurs et supraconducteurs à partir de ce motif.

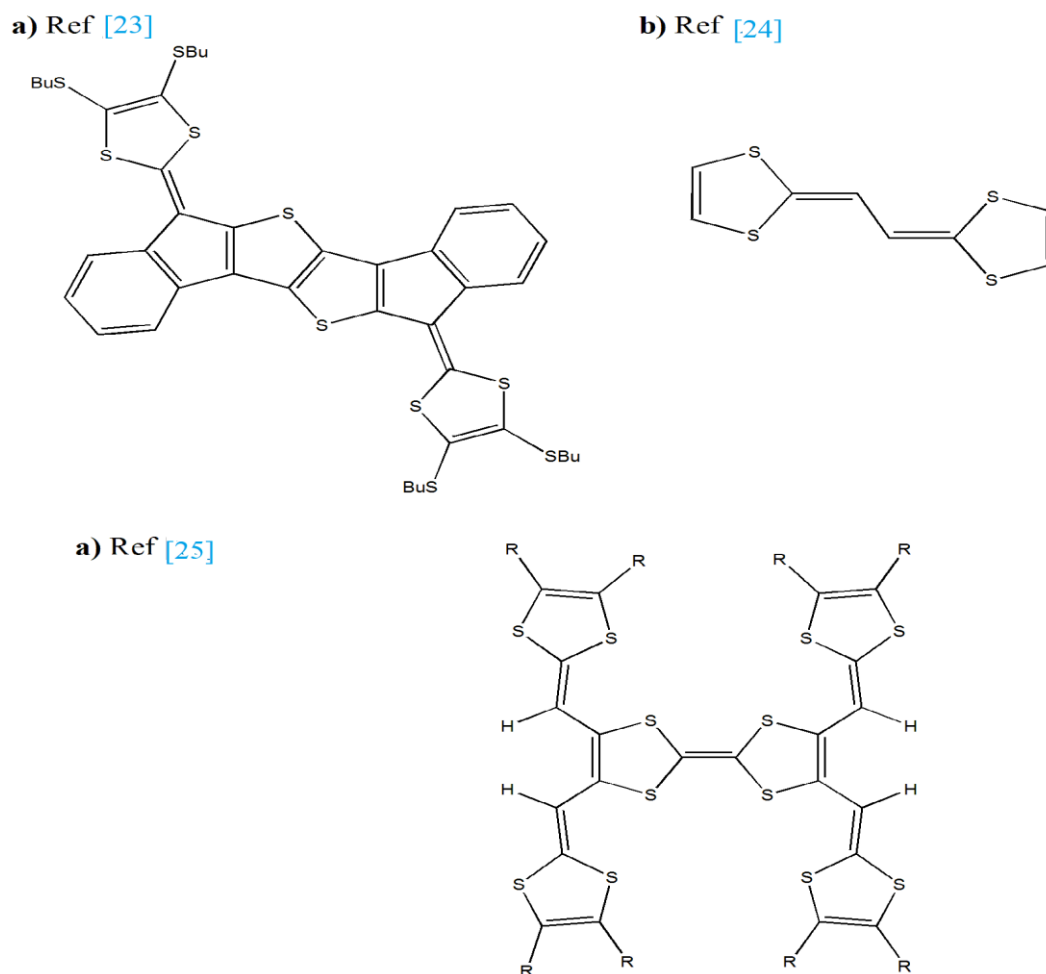
La figure I.7 présente un exemple de ces matériaux qui présente un comportement supramoléculaire.



**Figure I.7.** Structures du  $\beta$ -(BEDT-TTF) $_2$ [(H $_2$ O)(NH $_4$ ) $_2$ M(C $_2$ O $_4$ ) $_3$ ], M = Cr $^{3+}$ .

3. Remplacement de la double liaison centrale par des systèmes  $\pi$ -conjugué plus étendu (Fig. I.8).

## Chapitre I : Généralités sur le tétrathiafulvalène

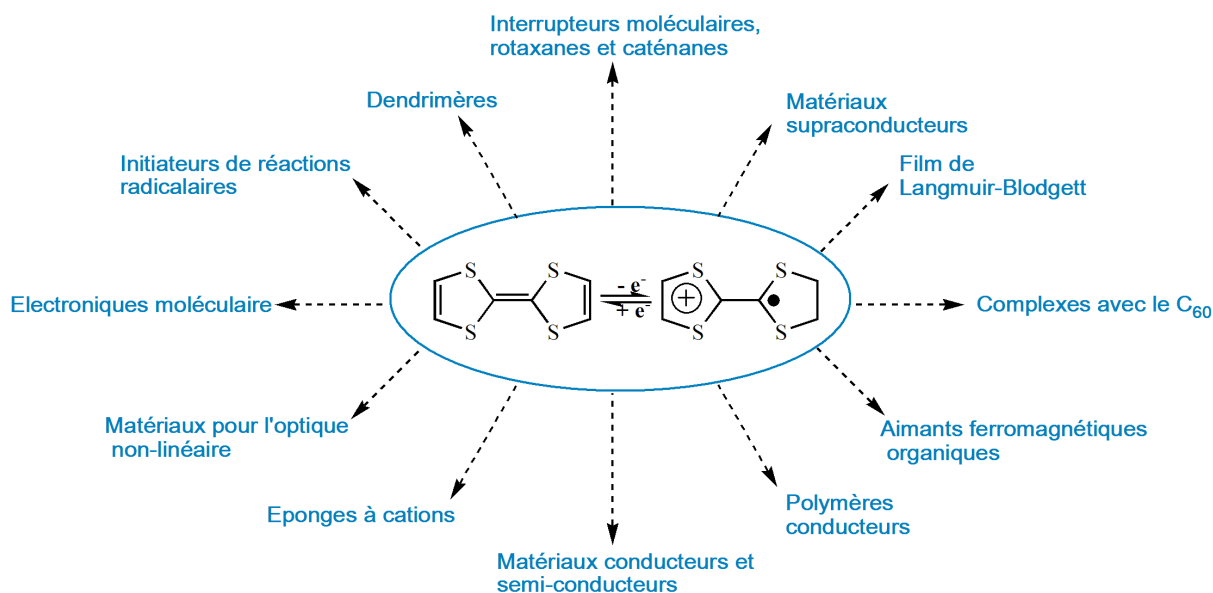


**Figure I.8.** Quelques exemples de TTF  $\pi$  étendus.

### I.5. L'utilisations de l'unité TTF

Les caractéristiques électroniques uniques du TTF et de ses dérivés ont généré au cours des dernières années un grand nombre de systèmes moléculaires commutables, de nature remarquablement différente. Ces réalisations ont fait de cette unité un élément de base essentiel pour diverses applications de la chimie moléculaire et supramoléculaire. Quelques exemples d'utilisation de l'unité TTF sont indiqués dans le schéma I.4.

# Chapitre I : Généralités sur le tétrathiafulvalène

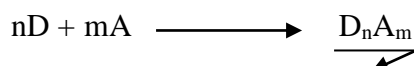


**Schéma I.4.** Quelques utilisations de l'unité TTF.

## I.5.1. Matériaux conducteurs

Les matériaux conducteurs, semi-conducteurs et supraconducteurs cristallins sont divisés en deux grandes familles: les complexes de transfert de charge (CTC) et les sels de cations radicalaires (SCR).

- Les CTC sont des systèmes stables formés par l'interaction entre un donneur d'électron D et un accepteur d'électron A (Schéma I.5). L'exemple le plus célèbre est le complexe TTF-TCNQ

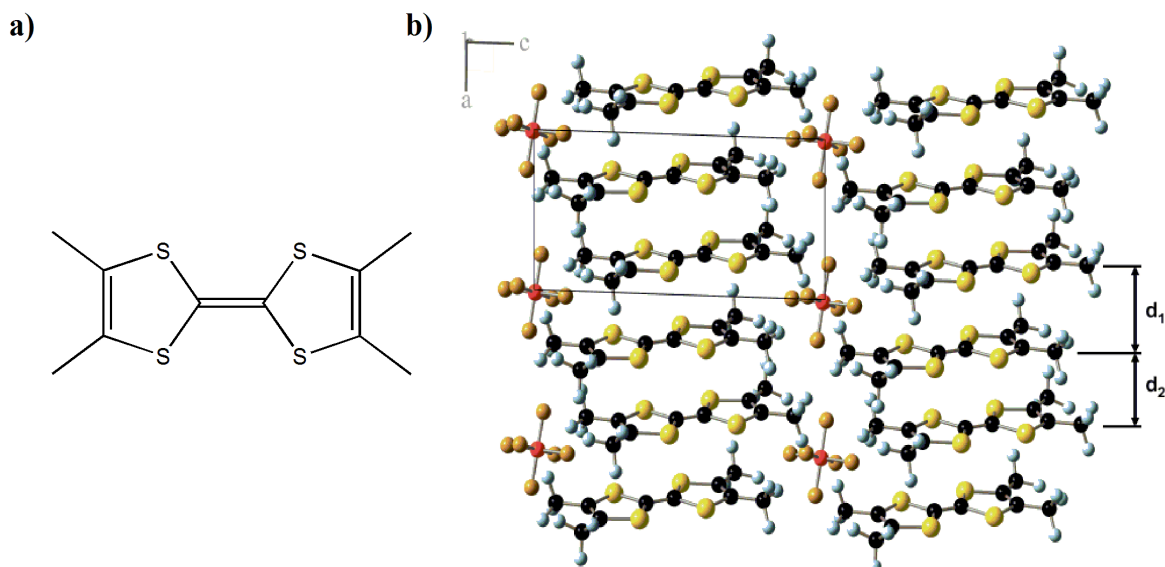


**Schéma I.5.** L'interaction entre un donneur D et un accepteur A.

- Les sels de cations radicalaires (SCR) sont des systèmes stables, résultant de l'association d'un donneur d'électron et d'un contre-ion inorganique, qui assure la neutralité du sel obtenu. Ces sels peuvent être obtenus soit par une voie chimique en présence d'un oxydant tel que : I<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, ...etc, soit par une voie électrochimique par une électro-cristallisation. Cette dernière est la plus utilisée car elle permet l'obtention directe de sels sous forme de cristaux de qualité suffisante pour les différentes mesures physiques et physico-chimiques (structure cristalline, conductivité, magnétisme...).

Les sels de Fabre (TMTTF)<sub>2</sub> X [26] (Fig. I.9) en sont un exemple, avec X=Br<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>. Ces sels ont un comportement de type métallique voisinage de la température ambiante avec une transition à température plus basse.

## Chapitre I : Généralités sur le tétrathiafulvalène



**Figure I.9.** a) Structures du TMTSF, b) Arrangement des molécules (TMTTF)<sub>2</sub>X.

Afin de développer de nouveaux complexes de transfert de charge et des sels conducteurs à base de tétrathiafulvalène, il est nécessaire de contrôler simultanément le potentiel redox du donneur et l'affinité électronique de l'accepteur. Cependant, il est toujours un fait que le contrôle de la stœchiométrie aboutissant à la formation d'états partiellement ionisés entre le donneur et l'accepteur est fortuit. Par conséquent, le contrôle de l'architecture moléculaire bidimensionnelle et tridimensionnelle des macrocycliques et des oligo-tétrathiafulvalène présente un grand intérêt, car on peut s'attendre à ce que leurs sels de transfert de charge dérivés puissent révéler de nouveaux types d'interactions moléculaires [27].

Par ailleurs, de nombreux travaux ont été consacrés à la préparation de matériaux conducteurs, mais non cristallins comme par exemple : des fibres conductrices [28] ou encore des films de Langmuir-Blodgett électroactifs à base de TTF [29].

### I.5.2. Chimie supramoléculaire

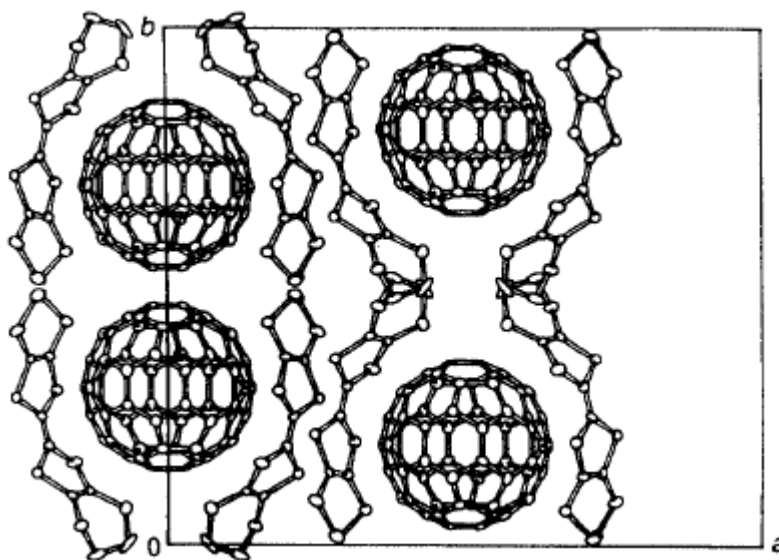
La chimie supramoléculaire est l'une des branches de la chimie qui implique des liaisons faibles (forces électrostatiques, liaisons hydrogène, forces de Van der Waals) entre les molécules, contrairement aux atomes qui eux font intervenir des liaisons de covalence (liaisons fortes). L'influence de cette branche dans le domaine de la science des matériaux a été énorme au cours de ces dernières années [30]. L'approche supramoléculaire à l'égard de motif TTF a été considérée de deux manières différentes:

## Chapitre I : Généralités sur le tétrathiafulvalène

- La construction d'assemblages supramoléculaires [31] à l'état solide comme voie d'accès à de nouveaux matériaux désirés en utilisant différents types d'interactions intermoléculaires.
- La construction de systèmes supramoléculaires redox-actifs avec multiples applications tels que les capteurs électroniques, les navettes et les commutateurs moléculaires.

### I.5.2.1. Complexes de TTF avec le $C_{60}$

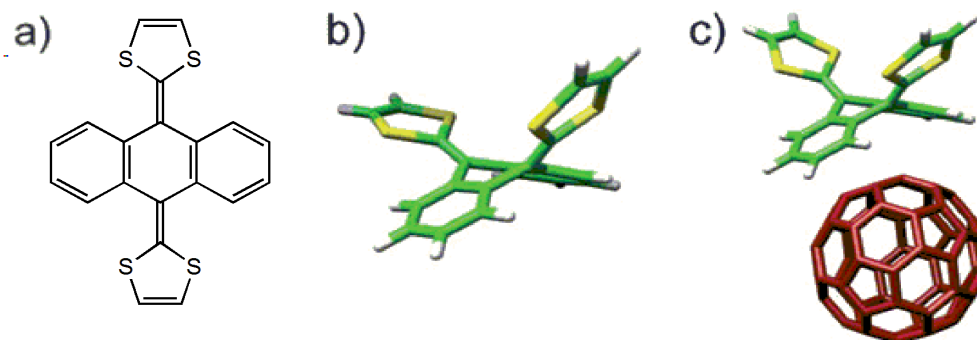
Les composés dérivés du buckminsterfullerène ( $C_{60}$ ) font l'objet de recherches approfondies en raison de leurs propriétés physiques [32,33]. Un des plus grands intérêts des complexes de  $C_{60}$ -tétrathiafulvalène a émergé par l'incorporation de  $C_{60}$  dans des assemblages moléculaires fonctionnels et supramoléculaires [34]. Jusqu'à présent, divers matériaux à base de  $C_{60}$  ont été synthétisés, parmi lesquels des complexes de transfert de charge (CT) [35-37] et des sels de radicaux anioniques [38]. De nombreux complexes CT de  $C_{60}$  sont obtenus avec des donneurs plans de la famille de tétrathiafulvalène [39]. Ainsi, Sugawara et *al.* [40]. ont obtenu un complexe CT entre  $C_{60}$  et deux motifs de BEDT-TTF (Fig. I.10). Dans ce complexe le  $C_{60}$  est inséré entre une paire de molécules en grande partie concaves de BEDT-TTF et que le mouvement de rotation de  $C_{60}$  a été complètement bloqué.



**Figure I.10.** Projection de la structure cristalline  $[BEDT-TTF]_2 \cdot C_{60}$  le long de l'axe  $c$ .

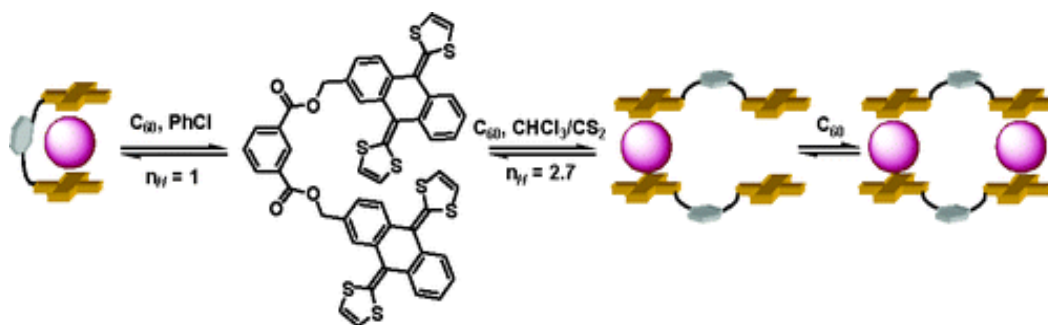
Actuellement, plusieurs stratégies relatant la complexation du fullerène par des dérivés du TTF sont développées. En particulier, Martín et *al.* [41] remarquent que la complémentarité de forme entre la face aromatique concave d'unités TTF-étendu (ou ex-TTF, (Fig. 11)) et l'extérieur convexe des  $C_{60}$  conduit à des interactions non covalentes importantes et positives.

## Chapitre I : Généralités sur le tétrathiafulvalène



**Figure I.11.** a) Structure du ex-TTF, b, c) Géométrie de l'ex-TTF et complémentarité avec le  $C_{60}$ .

Dans le même contexte, le même groupe tourné pour faire attention vers une nouvelle conception en forme de pince, dans lesquelles deux unités d'ex-TTF serviraient d'unités de reconnaissance, et un diester d'isophtalate (schéma I.6).

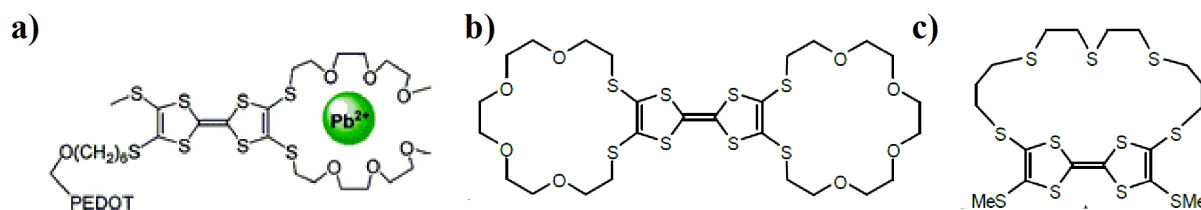


**Schéma I.6.** Une pince à base de TTF pour la complexation de  $C_{60}$ .

### I.5.2.2. Capteurs électrochimiques (éponges à cations)

L'unité TTF peut être utilisée comme capteur électrochimique lorsqu'elle est associée à un site récepteur. Ce thème fut l'un des premiers thèmes de recherche exploités en dehors des matériaux organiques conducteurs. Le concept repose sur l'association d'un motif TTF et d'un site complexant de cations ou d'anions tel que l'éther-couronne [42,43] ou une unité acyclique (podant) pour une reconnaissance cationique. La reconnaissance des cations métalliques a également été observée sur des systèmes podants tel que le dérivé (a) sélectif du cation  $Pb^{2+}$  [44] (Fig. I.12).

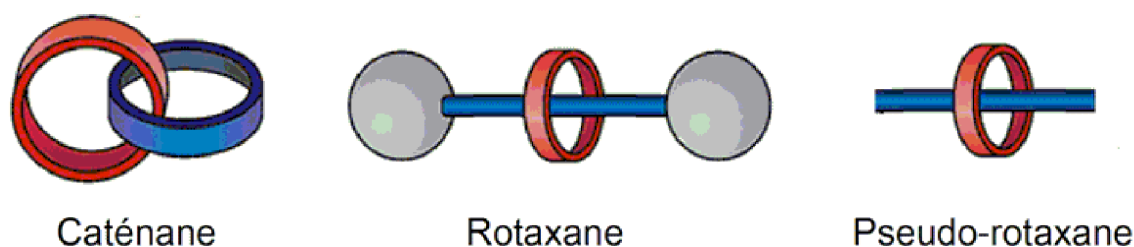
## Chapitre I : Généralités sur le tétrathiafulvalène



**Figure I.12.** a) système podant, b, c) éthers-couronnes.

### I.5.2.3. Les navettes et les commutateurs moléculaires

Une machine moléculaire peut être définie comme un assemblage de composants moléculaires distincts conçus pour effectuer des mouvements contrôlés sous l'effet d'un stimulus extérieur approprié. Une variété de machines moléculaires ont été préparées au cours de la dernière décennie, y compris les moteurs rotatifs moléculaires, les navettes, les freins,... etc. Les rotaxanes, les caténanes et d'autres structures (Fig. I.13) [45, 46] conviennent parfaitement à la construction de ces systèmes [47].



**Figure I.13.** Représentation schématique de caténane, rotaxane et pseudorotaxane.

Les caténanes (du mot latin *catena* qui signifie chaîne) sont des molécules contenant deux ou plusieurs composés macrocycliques entrelacés (anneaux) qui ne peuvent pas être séparés sans la rupture d'une liaison covalente.

Les rotaxanes (dérive des mots latins « *rota* », qui signifie roue et « *axe* », qui signifie axe) contiennent un composant en forme d'axe (un tube terminé à ses extrémités par deux groupes stoppeurs très volumineux), entourés par un composant macrocyclique (anneau). Les groupes stoppeurs empêchent le macrocycle de se détacher du tube. En l'absence de ces groupes stoppeurs, le complexe correspondant est appelé un pseudo-rotaxane. Chaque anneau pourra être considéré comme une "navette", si les anneaux subissent des mouvements de translation d'une position basse à une position haute et inversement (Fig. I.14).

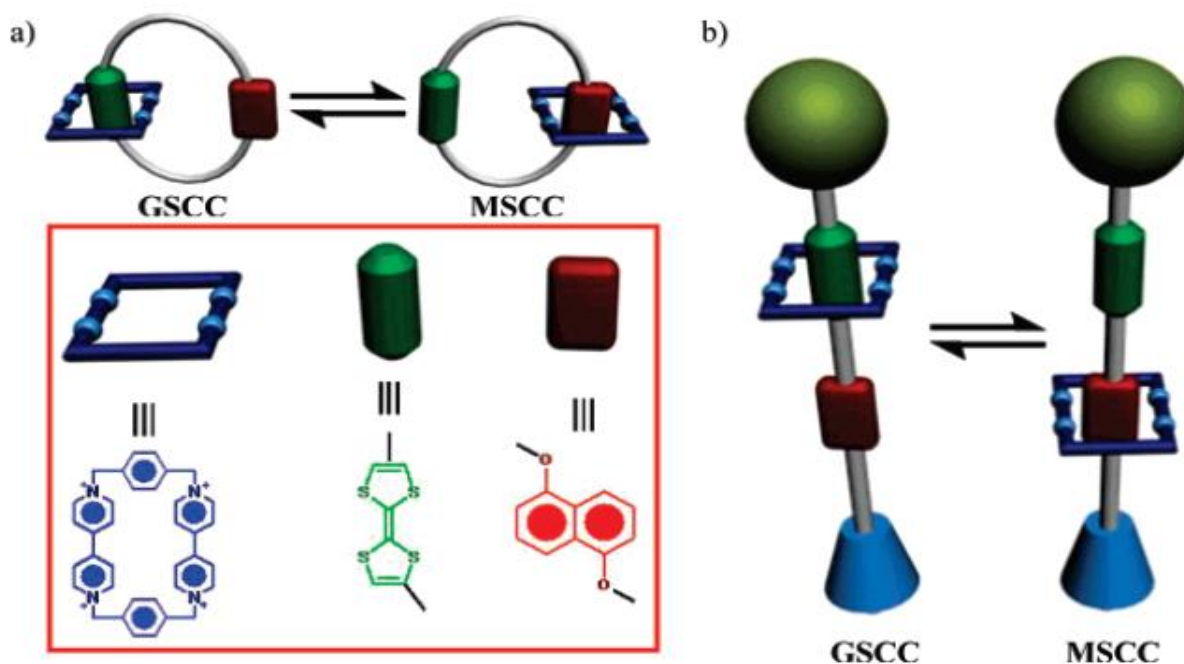


## Chapitre I : Généralités sur le tétrathiafulvalène



**Figure I.14.** Représentation schématique du mouvement d'une navette moléculaire.

Une classe de machines moléculaires qui a beaucoup attiré l'attention pour les applications en électronique moléculaire a été celle des commutateurs moléculaires [48]. Lorsque les [2] rotaxanes ou les [2] caténanes (Fig. I.15) contiennent deux sites différents de reconnaissance. Le site de reconnaissance idéal pour ces systèmes est le TTF grâce à la réversibilité du système redox, car ils sont susceptibles de reconnaître et de stocker des informations à l'échelle moléculaire. Par exemple, le [2]-caténane présenté dans la (Fig. I.15a) associe un macrocycle intégrant deux stations, un donneur- $\pi$  puissant (BPTTF, en vert) et un donneur plus faible, aromatique (1,5-dioxynaphtalène (DNP), en rouge), à un anneau cyclo-bis(paraquat-*p*-phénylène) (CBPQT, en bleue), accepteur- $\pi$ . Alors que les deux antagonistes redox interagissent initialement, avec transfert de charge, l'oxydation en dication  $\text{BPTTF}^{2+}$  entraîne la migration de l'anneau CBPQT par répulsion électrostatique vers la seconde station. Le même type de mécanisme est mis en œuvre dans des composés de type rotaxane (Fig. I.15b) [49].



**Figure I.15.** Représentations schématiques de (a) un [2] caténane (b) un [2] rotaxane montrant l'équilibre entre les conformations de l'état fondamental (GSCC) et de l'état

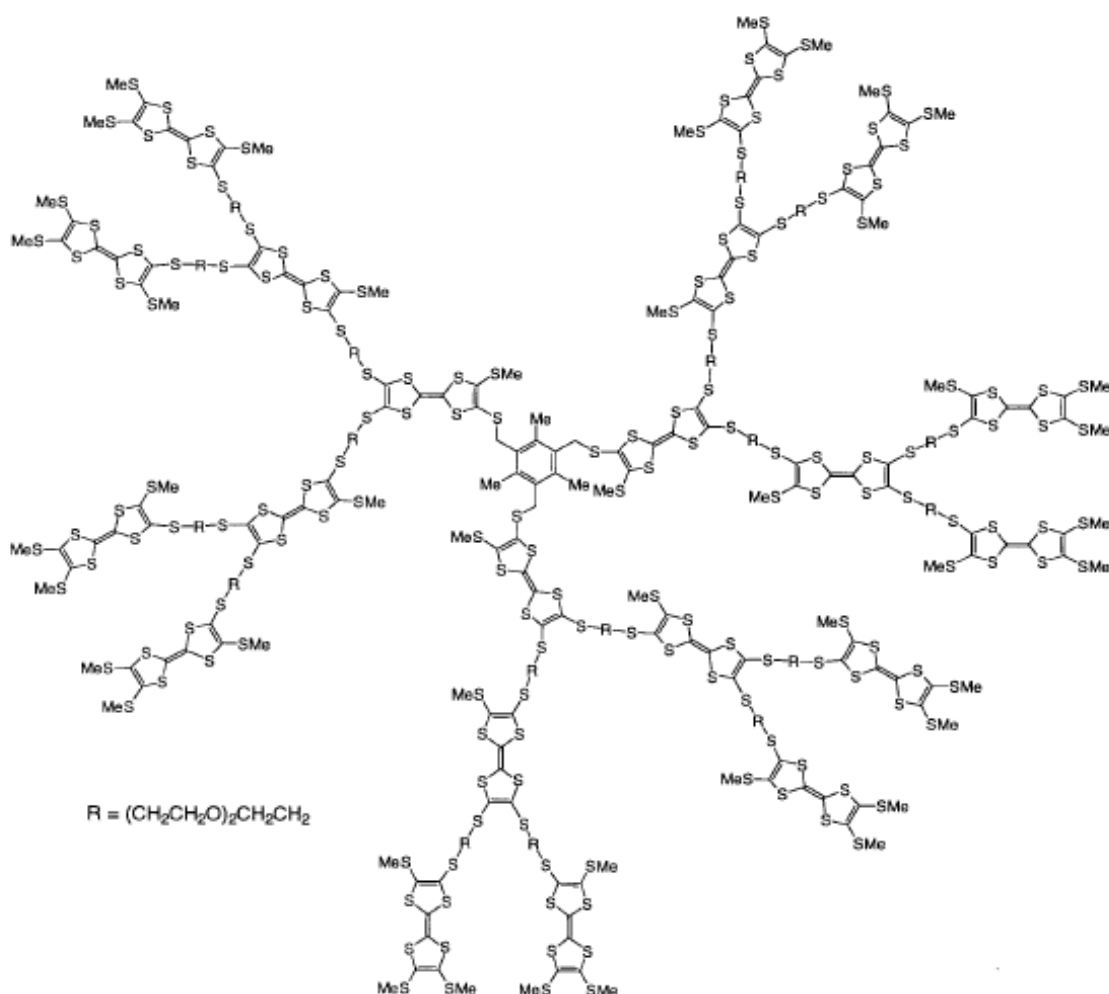


## Chapitre I : Généralités sur le tétrathiafulvalène

métastable (MSCC) (isomères de traduction). Les stations représentent TTF (vert) et 1,5 DNP (rouge).

### I.5.3. Dendrimères

M.R. Bryce et *al.* [50] ont rapporté un certain nombre de macromolécules dendritiques intéressantes basées sur le motif TTF. Ces molécules comprennent un cœur polyfonctionnel entouré de couches de monomères liées de manière covalente, avec une unité monomère. Par exemple, le dendrimère présenté dans la Figure I.16 qui contient un total de 21 unités TTF.

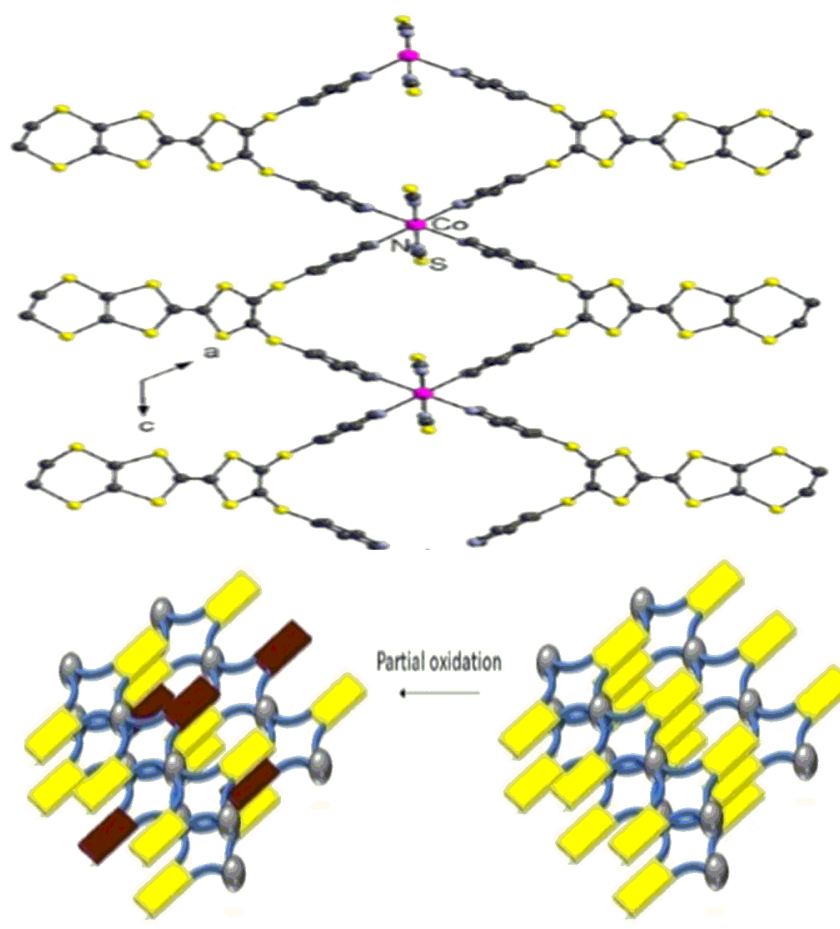


**Figure I.16.** Dendrimère de tétrathiafulvalène [TTF]<sub>21</sub>-glycol.

## Chapitre I : Généralités sur le tétrathiafulvalène

### I.5.4. Polymères conducteurs

Dans cette année, l'assemblage d'un nouveau dérivé de TTF (d'éthylènedithio-tétrathiafulvalène, EDT-TTF) portant deux groupes 4-thiopyridyle adjacents avec les nœuds  $M(NCS)_2$  où ( $M = Fe, Co$ ) conduit à deux polymères de coordination 1D isostructuraux montrant une conductivité électronique ( $10^{-6} S.cm^{-1}$ ), lors de l'oxydation de surface par l'iode et la génération subséquente de radicaux à base d'EDT-TTF [51].



**Figure I.17.** Structure du polymère dérivé d'EDT-TTF.

### Références bibliographiques

1. H. N. McCoy et W. C. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **1911**, 33, 273.
2. H. Akamatu, H. Inokuchi et Y. Matsunaga, *Nature.*, **1954**, 173 168-169.
3. J. Kommandeur, F. R. Hall, *J. Chem. Phys.*, **1961**, 34, 129.
4. J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka et J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 948.
5. L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito et A. J. Heeger, *Solid State Commun.*, **1973**, 12, 1125.
6. N. Ara et A. Kawazu , H. Shigekawa , K. Yase , M. Yoshimura , *Appl. Phys. Lett.*, **1995** ,66, 3278-3280.
7. R. E. Peierls, "*Quantum Theory of Solid*" Oxford University Press, London., **1955**, 108.
8. N. Ara et A.Kawazu , H.Shigekawa , K.Yase , M. Yoshimura , *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, 66, 3278-3280.
9. D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribault et K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.*, **1980**, 41, L95-L98.
10. W. R. Hurlley et S. Smiles *J. Chem. Soc.*, **1926**, 2263-2267.
11. S. Hünig, H. Schlaf, G. Kiebllich et D. Scheutzow, *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 10, 2271.
12. D. L. Coffen, *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 11, 2633.
13. F. Wudl, G. M. Smith et E. J. Hufnagel, *J. Chem. Soc.*, **1970**, 1453.
14. F. Wudl, D. Wobschall et E. J. Hufnagel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 670.
15. J. Garnier, A. R. Kennedy, L. E. A. Berlouis, A. T. Turner et John A. Murphy, *Beilstein J. Org. Chem.*, **2010**, 6, 1025.
16. J.M. Fabre, E.Torreilles, J.P.Gibert, M. Chanaa et L. Giral, *Tetrahedron Lett.*, **1977**. 4033, 4036.
17. J.R. Cooper, D. Jerome, S. Etemad et E.M. Engler, *Solid State Cormmun.*, **1977**. 22, 257.
18. E.M. Engler et V.V. Patel, *J. Am. Chern. Soc.*, **1974**, 96, 7376-7378.
19. R. D. Mc. Cullough, G. B. Kok, K. A. Lerstrup et D. O. Cowan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 4115.
20. K. Bechgaard, K. Carneiro, F. B. Rasmussen, M. Olsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 2440-2442.
21. H. Kobayashi, K. Kawano, T. Naito, A. Kobayashi, *J. Mater. Chem.*, **1995**, 5, 1681-1687.
22. L .Martin, *Coord. Chem. Rev.*, **2018**, 376, 277–291.

## Chapitre I : Généralités sur le tétrathiafulvalène

23. M. A. Christensen, G. E. Rudebusch, C. R. Parker, C. L. Andersen, A. Kadziola, M. M. Haley, O. Hammerich, M. B. Nielsen, *RSC. Adv.*, **2015**, 5, 49748–49751.
24. Z.-I. Yoshida, T. Kawase, H. Awaji, I. Sugimoto, T. Sugimoto, S. Yoneda, *Tetrahedron Lett.*, **1983**, 24, 3469-3472.
25. W. Honga, W. Xub, Q.Wanga, D. Zhub, *Synthetic Metals.*, **2009**, 159, 735-740.
26. G. Brun, B. Liautard, S.Peytavin, M.Maurin, E.Toreilles, J.M.Fabre, L.Giral, J. L. Galigné, *Phys. Lett.*, **1977**, C7, 266.
27. J. Beche, Z. Li, P. Blanchard, N. Svenstrup, J. Lau, M. B. Nielsen et P. Leriche, *Pure & Appl. Chem.*, **1997**, 69, 465-470.
28. T. Kitamura, S. Nakaso, N. Mizoshita, Y. Tochigi, T. Shimomura, M. Moriyama, K. Ito, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 14769.
29. T. Le Gall, C. Pearson, M. R. Bryce, M. C. Petty, H. Dahlgaard, J. Becher, *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, 3562.
30. D. N. Reinhoudt, J. F. Stoddart, R. Ungaro, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1349.
31. a) J. L. Segura, N. Martin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 1372. b) A. Jana, S. Bähring, M. Ishida, S. Goeb, D. Canevet, M. Sallé, J. O. Jeppesen et J. L. Sessler, *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, 47, 5614.
32. H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature.*, **1985**, 318, 162.
33. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego., **1996**.
34. F. Diederich et M. Gómez-López, *Chem. Soc. Rev.*, **1999**, 28, 263.
35. D.V. Konarev, R.N. Lyubovskaya, O.S. Roschupkina, Y.M. Shulga, *Russ. Chem. Bull.*, **1995**, 44, 1984.
36. D.V. Konarev, E.F. Valeev, Y. L. Slovokhotov, Y.M. Shulga, O.S. Roschupkina, R.N. Lyubovskaya, *Synth. Met.* **1997**, 88, 85.
37. D.V. Konarev, V.N. Semkin, R.N. Lyubovskaya, A. Graja, *Synth. Met.*, **1997**, 88, 225.
38. A. Pénicaud, A. Pérez-Benitez, R. Gleason, V.E. Munoz, P.R. Escudero, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 10392.
39. D. N. Konarev, V. N. Semkin, A. Graja et R. N. Lyubovskaya, *J. Mol. Struct.*, **1998**, 450, 11.
40. A. Izuoka, T. Tachikawa, T. Sugawara, Y. Suzuki, M. Konno, Y. Saito et H. Shinohara, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 1472.
41. E. M. Perez, et N. Martin, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 1512.

## Chapitre I : Généralités sur le tétrathiafulvalène

42. R. Deinig, V. Morisson, A.J. Moore, L.M. Goldenberg, M.R. Bryce, J. M. Raoul, M.C. Petty, J. Garin, M. Saviron, I. K. Lednev, R. E. Hester, J. N. Moore, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1996**, 2, , 1587.
43. F. L. Derf, M. Mazari, N. Mercier, E. Levillain, P. Richomme, J. Becher, J. Garin, J. Orduna, A. Gorgues, M. Sallé, *Chem. Commun.*, **1999**, 1417.
44. J. Lyskawa, F. L. Derf, E. Levillain, M. Mazari, M. Sallé, L. Dubois, P. Viel, C. Bureau, S. Palacin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 12194.
45. D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 2725.
46. G. A. Breault, C. A. Hunter, P. C. Mayers, *Tetrahedron.*, **1999**, 55, 5265.
47. M.-J. Blanco, M. C. J. Ânez, J.-C. Chambron, V. Heitz, M. Linke, J.-P. Sauvage, *Chem. Soc. Rev.*, **1999**, 28, 293.
48. A. H. Flood, R. J. A. Ramirez, W.Q. Deng, R. P. Muller, W. A. Goddard, J. F. Stoddart, *Aust. J. Chem.*, **2004**, 57, 301-322.
49. M. R. Tomcsi et J. F. Stoddart, *J. Org. Chem.*, **2007**, 72, 9335-9338.
50. M. R. Bryce et W. Dewonport, *Adv. Dendritic Macromol.*, **1996**, 3, 115.
51. D. Bechu, L. S. Xie, N. L. Breton, S. Choua, M. Dincă, M. W. Hosseini et S. A. Baudron, *Chem. Commun.*, **2020**, 56, 2407-2410.

# **Chapitre II :**

# **Méthodes de calculs**

# **utilisés**

## Chapitre II : Méthodes de calculs utilisés

### II.1. Introduction

Dans ce siècle, tous les domaines scientifiques, y compris la science des matériaux, la chimie, la biologie et la physique, sont souvent associées à la technique de modélisation moléculaire, grâce à l'augmentation de la puissance de calcul des ordinateurs, l'amélioration des algorithmes, et la mise au point d'approches originales dans les méthodes de résolution numérique des équations de la mécanique quantique. Cette technique s'applique, non seulement, à la modélisation des structures moléculaires isolées, mais aussi à la modélisation des interactions et des réactions pouvant être mises en jeu par plusieurs structures. Elle permet, ainsi, d'aider à la compréhension et à la détermination de structures ou phénomènes chimiques souvent difficiles à mettre en évidence expérimentalement. Dans ce cadre, nous présenterons au cours de ce chapitre, une révision des méthodes de modélisation moléculaire qui ont été utilisées pendant ce travail.

### II.2. Modélisation moléculaire

La modélisation moléculaire ou bien la simulation numérique est un ensemble de techniques informatiques basées sur des méthodes de chimie quantique (mécanique moléculaire, dynamique moléculaire, mécanique quantique *ab-initio* ou semi-empirique,...) et de données expérimentales qui peuvent être utilisées soit pour analyser les molécules et les systèmes moléculaires ou à prédire les propriétés moléculaires, chimiques et biochimiques.

### II.3. Objectif de la chimie quantique

Toutes les méthodes de chimie quantique ont un objectif commun qui est la résolution de l'équation de Schrödinger [1] indépendante du temps, afin de déterminer les propriétés électroniques des systèmes chimiques. La formule générale de cette équation d'un système composé de N noyaux et n électrons à l'état stationnaire est d'écrite par la relation suivante:

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

où :

E est l'énergie du système.

$\Psi$  est la fonction d'onde du système.

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

## Chapitre II : Méthodes de calculs utilisés

$\hat{H}$  est l'opérateur Hamiltonien non relativiste du système, qui réunit toutes les contributions énergétiques du système : l'énergie cinétique des électrons  $\hat{T}_e$ , l'énergie cinétique des noyaux  $\hat{T}_N$ , l'énergie potentielle de répulsion électron-électron  $\hat{V}_{ee}$ , l'énergie potentielle de répulsion noyau-noyau  $\hat{V}_{NN}$  et l'énergie potentielle d'attraction électron-noyau  $\hat{V}_{eN}$  :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{eN} \quad (2)$$

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

où :

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

$m_e$  est la masse d'électron.

$\nabla_i$  est l'opérateur d'énergie cinétique correspondant à l'électron  $i$ .

$\nabla_K$  est l'opérateur d'énergie cinétique correspondant du noyau  $K$ .

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

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

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

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

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger (Eq.3) est impossible dans les systèmes poly-électroniques et multiélectroniques. Cependant, grâce à diverses approximations successives, il est possible d'obtenir des résolutions approchées.

### II.4. Résolutions approchées

La première approximation pour simplifier l'équation de Schrödinger (Eq.3) est l'approximation de Born-Oppenheimer, proposée en 1927 [2]. Cette dernière est basée sur le fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que ceux des électrons, et donc leur mouvement est beaucoup plus lent. Par conséquent, les électrons réagissent instantanément à toute modification de la position des noyaux. Ainsi, la distribution électronique au sein d'une



## Chapitre II : Méthodes de calculs utilisés

molécule dépend surtout de la position des noyaux fixes. Il en résulte que l'énergie cinétique  $T_N$  est alors négligée et les distances internucléaires sont alors des constantes.

Cette approximation permet de résoudre les problèmes nucléaires et électroniques de façon indépendante. Ainsi, on écrit la fonction d'onde approchée du système sous la forme d'un produit de deux fonctions (Eq.5) :

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

où :

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

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

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

avec :

$\hat{H}_{el}$  est l'Hamiltonien électronique, qui est défini par la relation suivante:

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

On peut exprimer ce Hamiltonien sous la forme de deux contributions: Hamiltonien de cœur  $h_i^c$  et le terme de répulsion électron-électron:

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

L'Hamiltonien du système, est défini par :

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

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

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

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

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

## Chapitre II : Méthodes de calculs utilisés

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

Cependant, on remarque que le terme bi-électronique (Eq.7) pose une difficulté ultérieure pour le traitement de la fonction d'onde électronique  $\Psi_{el}$ .

Une solution pour résoudre ce problème est d'introduire l'approximation des orbitales moléculaires (OM) en décomposant la fonction d'onde multiélectronique  $\Psi_{el}$  en combinaisons de fonctions d'onde mono-électroniques  $\phi_i$  décrivant chacune un électron. L'approximation la plus simple d'entre elles consiste à considérer que chaque électrons se déplace indépendamment des autres dans son orbitale, et voit seulement la moyenne du champ généré par l'ensemble des autres électrons. Ceci permet de remplacer le potentiel bi-électronique par un potentiel mono-électronique moyen. Cette approximation est appelée l'approximation de particules-indépendantes, ou l'approximation de Hartree [3-5]. Par conséquent, nous pouvons écrire la fonction d'onde totale comme le produit de fonctions d'onde de spin-orbitales mono-électroniques  $\phi_i$  :

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

où :

HP= produit de Hartree.

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

avec :

$$\phi_i(i) = \phi_i(x_i, y_i, z_i, s) = \varphi_i(x_i, y_i, z_i) \eta(m_s) \quad (13)$$

$\varphi$  est une orbitale moléculaire mono-électronique.

$\eta(m_s)$  est le fonction de spin. Il existe deux spin-orbitales :

$$\eta(m_s) = \alpha \text{ si } m_s = 1/2 \quad (14)$$

$$\eta(m_s) = \beta \text{ si } m_s = -1/2 \quad (15)$$

La fonction de type produit de Hartree n'est encore pas une solution de l'équation de Schrödinger. Pour cela, cette fonction a été corrigée par Fock [6], qui a expliqué que la fonction d'onde de Hartree ne satisfait pas le principe d'exclusion de Pauli [7], selon lequel cette fonction doit être antisymétrique par permutation des électrons.

$$\psi(x_1, x_2) = -\psi(x_2, x_1) \quad (16)$$

## Chapitre II : Méthodes de calculs utilisés

Il a aussi montré que par des additions et soustractions appropriées des toutes les permutations des produits de type Hartree, on peut construire une fonction qui est la propriété exigée par le principe d'exclusion. Ce type de fonction proposé est connu aujourd'hui sous le nom de fonction de Hartree-Fock.

Ensuite, Slater a remarqué que la fonction résultante est un simple déterminant d'une matrice, nommée depuis, le déterminant de Slater [8].

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \bar{\phi}_1(1) & \cdots & \bar{\phi}_n(1) \\ \phi_1(2) & \bar{\phi}_1(2) & \cdots & \bar{\phi}_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(n) & \bar{\phi}_1(n) & \cdots & \bar{\phi}_n(n) \end{vmatrix} \quad (17)$$

où:

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

avec :

$$\phi_1(1) = \varphi_1(1)\alpha(1) \quad (18)$$

$$\bar{\phi}_1(1) = \varphi_1(1)\beta(1) \quad (19)$$

$\varphi$  est une orbitale moléculaire mono-électronique.

$\alpha$  et  $\beta$  sont respectivement les spins (1/2) et (-1/2).

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

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

où :

$\sum_{i=1}^n \sum_{i>j}^n (J_{ij} - K_{ij})$  représente l'interaction Coulombienne de l'un des électrons avec le champ moyen créé par les (n-1) électrons.

D'une manière pratique, la résolution des équations Hartree-Fock, se fait en réécrivant la partie spatiale des orbitales moléculaires  $\varphi$  (Eq.13) sous la forme d'une combinaison linéaire des orbitales atomiques (OA). Ce développement est appelé méthode de combinaison linéaire des orbitales atomiques (CLOA) :

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

## Chapitre II : Méthodes de calculs utilisés

où :

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

$\chi_\alpha$  est un orbitale atomique normalisée.

$C_{ai}$  est coefficient de l'orbitale moléculaire.

De nombreuses méthodes ont été développées pour résoudre l'équation de Schrödinger multiélectroniques telles que : les méthodes considérant l'énergie d'un système électronique comme une fonctionnelle de sa densité, dites méthodes de la fonctionnelle de la densité ou bien DFT.

### II.5. La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité ou bien DFT est une théorie efficace pour calculer la structure électronique des matériaux et fournir une compréhension quantitative de leurs propriétés à partir des lois fondamentales de la mécanique quantique. Les premières tentatives d'utilisation de la densité électronique ( $\rho$ ) plutôt que de la fonction d'onde pour obtenir des informations sur les systèmes atomiques et moléculaires remontent aux premiers travaux de Thomas et Fermi en 1927 [9,10]. Ces travaux sont basés sur un modèle statistique afin d'approximer la distribution électronique autour d'un atome, mais le manque de précision, ainsi que l'impossibilité de traiter des systèmes moléculaires en ont fait un modèle trop simpliste lorsqu'il a été proposé. Ce modèle, même amélioré par P. A. Dirac [11] avec un système réel, ne permet pas de rendre compte de la stabilité des molécules vis à vis des dissociations. Plus tard, en 1964, Hohenberg et Kohn [12] ont repris la théorie de Thomas-Fermi et ont montré que la densité obéit au principe variationnel. Ensuite, Kohn et Sham [13] proposent un set équations mono-électroniques à partir desquelles il est en principe possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale.

#### II.5.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme initial de la DFT est basé sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn (HK) :

Le premier théorème énonce que l'énergie de l'état fondamental de l'équation de Schrödinger est une fonctionnel unique de la densité électronique.

$$E_{Grand\ state} = E_0[\rho(r)] \quad (22)$$

Selon l'approximation de Born-Oppenheimer, l'énergie d'un système s'écrit :

$$E[\rho]=T_e[\rho]+V_{eN}[\rho]+V_{ee}[\rho] + V_{NN} \quad (23)$$

## Chapitre II : Méthodes de calculs utilisés

et selon ce théorème, l'énergie du système s'écrit sous la forme suivante :

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + V_{eN}[\rho] + V_{NN} \quad (24)$$

où:

$$V_{eN}[\rho] = \int \rho(r) V_{ext}(r) dr \quad (25)$$

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

$$F_{HK}[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (26)$$

avec :

L'énergie cinétique du système électronique ( $T_e[\rho(r)]$ ) est décrit par la relation suivante:

$$T_e[\rho(r)] = \int \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 \rho(r) \right] dr \quad (27)$$

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

$$V_{ee}[\rho(r)] = J[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (28)$$

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

$$J[\rho(r)] = \int \int \frac{1}{r_{12}} \rho(r_1) \rho(r_2) dr_1 dr_2 \quad (29)$$

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

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \int \frac{1}{r_{12}} \rho(r_1) \rho(r_2) dr_1 dr_2 (\check{g}(r_1, r_2) - 1) \quad (30)$$

où  $\check{g}$  est une fonction paire moyenne de corrélation.

Cependant, cette équation ne permet pas de connaître la densité associée au système étudié.

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn énonce que la densité électronique qui minimise l'énergie de la fonctionnalité globale est la vraie densité électronique

$$E[\rho(r)] \geq E_0[\rho_0(r)] \quad (31)$$

où  $E[\rho(r)]$  est la densité électronique d'essai  $\rho(r)$  et  $E_0[\rho_0(r)]$  est la véritable énergie de l'état fondamental correspondant à la vraie densité électronique  $E_0$ .

## Chapitre II : Méthodes de calculs utilisés

### II.5.2. Théorèmes de Kohn et Sham

La partie cinétique  $T_e[\rho(r)]$  dans l'Eq.27 reste difficile à approcher directement. Pour cela, Kohn et Sham (KS) proposèrent une équation mono-électroniques ( $\phi_i$ ) analogues aux équations de Hartree-Fock :

$$\hat{H}_{KS}(1)\phi_i = \varepsilon_i\phi_i(1) \quad (32)$$

Le point de départ est un Hamiltonien de référence  $\hat{H}_{KS}$  (Hamiltonien de système fictif) dans lequel les électrons n'interagissent pas entre eux et se déplacent dans un potentiel effectif qui permet de garantir que ce système a la même densité que le système réel de  $n$  électrons. Il est destiné à fournir la densité de l'état fondamental comme une somme des carrés des orbitales a un électron (Eq .33) [14] :

$$\rho_{KS}(r) = \sum_i^n |\phi_i(r)|^2 = \rho_{exact}(r) \quad (33)$$

L'énergie cinétique de ce système fictif est aussi déterminée en fonction de ces orbitales :

$$T = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n |\nabla\phi_i|^2 d^3r \quad (34)$$

Hamiltonien  $\hat{H}_{KS}$  est réduit :

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2(i) + V_{KS}(r_i) \quad (35)$$

où:

$\hat{V}_{KS}$  est représenté le potentiel de Kohn et Sham, qui contient le terme d'interaction électron-noyau  $\hat{V}_{ext}$  (Eq. 37), le potentiel de Hartree  $\hat{V}_H$  (Eq. 38) qui décrit l'interaction d'un électron de coordonnée " $r$ " avec la densité électronique  $\rho$ , le potentielle d'échange-corrélation  $\hat{V}_{xc}$  (Eq. 39) et le  $\delta\mu$  est une constante additive :

$$\hat{V}_{KS}(r) = \hat{V}_{ext}(r) + \hat{V}_H(r) + \hat{V}_{xc}(r) + \delta\mu \quad (36)$$

$$\hat{V}_{ext}(r_i) = - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{|r_i - R_A|} \quad (37)$$

$$\hat{V}_H(r) = \int \frac{1}{|r - r'|} \rho(r') dr' \quad (38)$$

## Chapitre II : Méthodes de calculs utilisés

$$\hat{V}_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} \quad (39)$$

La principale difficulté de la DFT réside dans la détermination de la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}$ . Pour cela, il existe plusieurs méthodes permettant de traiter ce problème.

### II.6. Principales méthodes de la fonctionnelle de la densité

L'objectif des développements récents dans le cadre des méthodes de la fonctionnelle de la densité est donc de calculer l'énergie échange-corrélation. Dans ce paragraphe, nous présentons les fonctionnelles standards, qui ont déjà été largement utilisées.

#### II.6.1. Méthodes à approximation locale de la densité (LDA)

Dans cette approximation, la densité électronique peut être traitée localement comme un gaz d'électron uniforme. On peut dès lors définir l'énergie d'échange-corrélation par l'expression suivante :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (40)$$

où :

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

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (41)$$

Le terme d'échange  $\varepsilon_x[\rho(r)]$  formulé par Dirac [15] et repris par Slater [16] est connu exactement comme suit:

$$\varepsilon_x^D[\rho(r)] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} (\rho(r))^{1/3} \quad (42)$$

Le dernier terme ne peut être exprimé de manière exacte. Pour cela, plusieurs approximations ont été proposées. La plus souvent utilisée est celle proposée par Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [17]. Ces auteurs se sont basés sur les résultats de calculs Monte effectués par D. M. Ceperley et B. J. Alder [18].

La généralisation de cette approximation au cas où une polarisation des spins est prise en compte, conduit à l'approximation de la densité locale de spin (LSDA). Dans ce cas, la fonctionnelle d'échange-corrélation distingue les densités de spin  $\alpha$  et  $\beta$  sous la forme suivante :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)] dr \quad (43)$$

## Chapitre II : Méthodes de calculs utilisés

Le problème qui se pose dans cette approximation est que la densité électronique d'un système moléculaire est non seulement pas uniforme, mais peut même varier très rapidement dans l'espace (lorsqu'on passe d'une couche électronique à l'autre dans un atome, ou lorsqu'on passe d'un atome à l'autre dans une molécule).

### II.6.2. Méthodes à gradient généralisé (GGA)

Les premières tentatives pour corriger les méthodes LDA et LSDA consiste à utiliser alors d'un gaz d'électrons non uniforme, afin d'exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation en fonction de la densité électronique et de son gradient. Cette technique est appelée « approximation de l'expansion du gradient (GEA) ». Cependant, les premiers résultats obtenus avec cette approche ne permettent pas d'apporter l'amélioration, au contraire les résultats sont encore moins bons que ceux de LSDA. Les raisons sont notamment reliées au fait qu'une fonctionnelle quelconque de type GEA ne vérifie pas les règles de somme, contrairement à la fonctionnelle LSDA, donc la solution est l'approximation de gradient généralisée (GGA) qui consiste à réécrire l'expression d'échange-corrélation sous une forme similaire à LDA comme suit

$$E_{xc}[\rho] \approx E_{xc}^{GGA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)] dr \quad (44)$$

Les fonctionnelles les plus répandues à cette approximation sont celles de A. D. Becke(B) [19] pour l'échange, et celle de J. P. Perdew (P) [20] et de Lee-Yang-Parr(LYP) [21] pour la corrélation, ainsi que celles de Perdew et Wang (PW) [22], avec les variantes 86 et 91, d'où finalement les mots-clés BLYP, BPW86 et BPW91. Avec ces méthodes, les résultats sont meilleurs qu'avec LSDA, notamment la surestimation des énergies de liaisons est fortement réduite.

### II.6.3. Fonctionnelles hybrides

Depuis les années 90, des nouvelles approximations sont apparues fournissant des énergies, des structures et des propriétés moléculaires similaires avec l'expérimentale. Ces approximations consistent à ajouter à la fonctionnelle d'échange-corrélation de type Kohn et Sham un terme d'échange non local provenant de la méthode Hartree-Fock. La première fonctionnelle de type hybride incluant trois paramètres a été proposée par Becke, en 1993 (B3) [23]:

$$E_{xc} = E_{xc}^{LSDA} + a_0(E_x^{exact} - E_x^{LSDA}) + a_x \Delta E_x^{B88} + a_c E_c^{PW91} \quad (45)$$

où :



## Chapitre II : Méthodes de calculs utilisés

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

$$E_x = -\frac{1}{4} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left\langle \theta_i^{KS}(1) \theta_j^{KS}(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \theta_j^{KS}(1) \theta_i^{KS}(2) \right\rangle \quad (46)$$

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

$E_x^{B88}$  est l'énergie d'échange, aussi de type gradient corrigé (GGA) de Becke 1988 [19].  $E_c^{PW91}$  est la fonctionnelle de corrélation de type gradient corrigé (GGA) de Perdew-Wang [22].

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

Une alternative à cette fonctionnelle à été proposée en remplaçant le terme  $E_c^{PW91}$  dans l'Eq. 35 par la fonctionnelle de Lee-Yang-Parr ( $E_c^{LYP}$ , [24,21]) pour la partie de corrélation, et est désignée par B3LYP :

$$E_{xc} = E_{xc}^{LSDA} + a_0 (E_x^{exact} - E_x^{LSDA}) + a_x \Delta E_x^{B88} + a_c (E_c^{LYP} - E_c^{VWN}) \quad (47)$$

où :

$E_c^{VWN}$  est la fonctionnelle de corrélation de Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [17].

Il faut noter qu'il existe d'autres fonctionnelles hybrides, mais B3LYP est la plus fréquemment utilisée.

### II.7. Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps

Les propriétés des états excités et des énergies d'excitation en particulier, présentent un intérêt considérable. Un certain nombre de stratégies, dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham, a été proposé pour traiter ce problème [25]. Cependant, ces méthodes manquent toutefois de bases théoriques solides, mais fournissent des énergies d'excitation calculées pour des molécules relativement grosses.

Une autre approche totalement différente basée sur la DFT dépendante du temps (TD-DFT) mais très prometteuse pour le calcul des énergies d'excitation. La TD-DFT est une extension

## Chapitre II : Méthodes de calculs utilisés

de DFT ayant des bases conceptuelles et informatiques analogues. Cette approche utilise les propriétés de l'état fondamental, à savoir les orbitales Kohn et Sham ordinaires et les énergies orbitales correspondantes obtenues dans un calcul régulier de l'état fondamental. Par conséquent, les énergies d'excitation sont exprimées en termes de propriétés d'état fondamental. L'approche TD-DFT a même été étendue de la simple prévision des énergies d'excitation au traitement informatique des surfaces d'états excités, en passant notamment par les croisements évités entre états appartenant à la même représentation irréductible.

Actuellement, la méthode TD-DFT est devenue une méthode populaire pour le calcul de diverses propriétés, en particulier les spectres d'absorption UV-Visible. Ces derniers sont utilisés pour extraire des informations sur des caractéristiques telles que les énergies d'excitation, les propriétés de réponse dépendant de la fréquence et les spectres de photo-absorption d'atomes, de molécules et de solides. Les énergies d'excitation par TD-DFT peuvent être calculées avec une précision de 0,1 eV mais la valeur réelle dépend de manière significative du système et du type d'excitation considéré.

### II.7.1. Théorèmes de Runge-Gross

Les bases du TD-DFT actuel ont été proposées en 1984 par Runge et Gross [26], qui ont élaboré un théorème de type Hohenberg-Kohn (HK), qui dépend du temps. Cela prouve qu'il existe une correspondance entre le potentiel externe (dépendant du temps)  $V_{ext}(r,t)$  et la densité électronique  $\rho(r,t)$  pour les systèmes à plusieurs corps évoluant à partir d'un système fixe au même état initial  $\psi(t=0)$ .

Le théorème Runge et Gross est directement basé sur l'équation de Schrödinger dépendante du temps suivant:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_n, t) = \hat{H}(t)[\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_n, t)] \quad (48)$$

où  $\Psi$  est la fonction d'onde dépendante du temps, et  $\hat{H}$  est l'Hamiltonien qui dépend du temps, reste la même que l'Hamiltonien électronique (Eq.7). Cependant, l'énergie potentielle d'attraction électron-noyau devient dépendante du temps, ce qui donne:

$$\hat{H}(t) = T_e + V_{eN}(t) + V_{ee} \quad (49)$$

$$V_{eN}(t) = \sum_{i=1}^N V_{ext}(r, t) \quad (50)$$

## Chapitre II : Méthodes de calculs utilisés

Par exemple,  $V_{ext}(r,t)$  peut représenter l'interaction de Coulomb des électrons avec un ensemble de noyaux ou l'interaction avec des champs externes, comme dans le cas d'un système illuminé par un faisceau laser.

Ce théorème a ses limites. En effet, le théorème de Runge-Gross a été démontré pour un domaine de validité beaucoup plus limité que le théorème de Hohenberg-Kohn. La démonstration de Runge-Gross repose sur l'hypothèse que le potentiel externe  $V_{ext}(r, t)$  est analytique à l'instant initial  $t=0$ , c'est-à-dire que toutes les dérivées  $\partial^n V_{ext}/\partial t^n$  existent à  $t=0$ , de sorte que  $V_{ext}(r, t)$  admet une expansion de Taylor dans  $t=0$ . Ceci élimine de nombreuses possibilités, parmi lesquelles l'allumage adiabatique.

### II.7.2. Équations KS dépendantes du temps

Comme la DFT, au lieu de résoudre l'équation de Schrödinger en interaction, l'approche de Kohn et Sham consistant à utiliser des particules non interagissant soumises à un potentiel local externe  $V_{KS}$  est également adoptée dans TD-DFT. Ce potentiel  $V_{KS}(r, t)$  d'un système non interagissant est unique et est choisi de telle sorte que la densité des électrons non interagissant soit la même que la densité  $\rho(r, t)$  du système interactif réel. Dans le cas dépendant du temps, les fonctions d'ondes mono-électroniques de Kohn-Sham  $\phi_i(r, t)$  sont donc soumises à l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(r, t) = \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(r, t) \right] \phi_i(r, t) \quad (51)$$

avec:

$$V_{KS}(r, t) = V_{ext}(r, t) + V_{coul}(r, t) + V_{xc}(r, t) \quad (52)$$

$V_{coul}(r, t)$  est le potentiel coulombien classique d'une densité de charge.

$V_{xc}(r, t)$  est le potentiel d'échange-corrélation regroupant tous les termes provenant des interactions électroniques. Ce terme est inconnu et une des difficultés majeures à son évaluation est que ce potentiel, à un point de l'espace ( $r$ ) et à un moment ( $t$ ) donné, ne dépend pas uniquement de la densité  $\rho(r, t)$ , mais dépend également des densités antérieures à ( $t$ ) en tous points de l'espace. L'évaluation de  $V_{xc}(r, t)$  nécessite donc l'introduction de l'unique approximation fondamentale à la TD-DFT.

### II.7.3. Théorie de la réponse linéaire

Une simplification importante de la théorie de la fonctionnelle de la densité en fonction du temps est obtenue en utilisant l'approximation de la réponse linéaire [28, 29]. Elle est basée

## Chapitre II : Méthodes de calculs utilisés

sur l'existence d'une fonction d'énergie  $E^0[\rho]$  permettant d'obtenir une valeur minimale pour la densité exacte de l'état fondamental  $\rho^0(\vec{r})$ .

$$E[\rho] = E^0[\rho] + \int d\vec{r} \rho(r, t) V_{ext}(r, t) \quad (53)$$

Cette fonctionnalité est minimisée par une nouvelle densité  $\rho(r, t)$ , qui diffère par  $\delta\rho(r, t)$  :

$$\rho(r, t) = \rho_0(r, t) + \delta\rho(r, t) \quad (54)$$

La variation linéaire de la densité électronique  $\delta\rho(r, t)$  peut être définie à l'aide de  $\chi$ , soit la susceptibilité du système, selon l'équation suivante.

$$\delta\rho(r, t) = \iint dt' d^3r' \chi[\rho_0](r, r', t - t') \delta V_{ext}(r', t') \quad (55)$$

Cependant, l'évaluation de  $\chi$  est complexe, mais celle-ci peut être simplifiée à l'aide de l'approximation de Kohn-Sham qui redéfinit le terme  $\delta\rho(r, t)$  comme suit :

$$\delta\rho(r, t) = \iint dt' d^3r' \chi_{KS}[\rho_0](r, r', t - t') \delta V_{KS}(r', t') \quad (56)$$

où :

$\delta V_{KS}(r', t')$  est la variation linéaire du potentiel de type Kohn-Sham induite par la perturbation du potentiel externe qui est défini par la relation suivante :

$$\begin{aligned} \delta V_{KS}(r, t) = & \delta V_{ext}(r, t) + \underbrace{\iint dt' d^3r' \frac{\delta\rho(r', t')}{|r - r'|}}_{\delta V_{coul}(r, t)} \\ & + \underbrace{\iint dt' d^3r' f_{xc}[\rho_0](r, r', t - t') \delta\rho(r', t')}_{\delta V_{xc}(r, t)} \end{aligned} \quad (57)$$

avec  $\chi_{KS}$  est la susceptibilité du système d'électrons indépendants

$$\begin{aligned} \chi[\rho_0](r, r', t - t') = & \chi_{KS}[\rho_0](r, r', t - t') + \iiint dt' d^3x d^3x' \chi_{KS}[\rho_0](r, x, t - t') \\ & \left[ \frac{1}{|x - x'|} + f_{xc}[\rho_0](x, x', t - t') \right] \chi[\rho_0](x', r', t - t') \end{aligned} \quad (58)$$

et

$$f_{xc}[\rho^0](x, x', t - t') = \left. \frac{\delta V_{xc}[\rho](x)}{\delta\rho(x')} \right|_{\rho_0} = \left. \frac{\delta^2 E_{xc}[\rho]}{\delta\rho(x)\delta\rho(x')} \right|_{\rho_0} \quad (59)$$

### II.8. Bases d'orbitales atomiques

Les méthodes DFT et TD-DFT utilisent l'orbitale moléculaire développée sur une base d'orbitales atomiques. Ainsi, on a besoin de définir une base d'orbitales atomiques permettant

## Chapitre II : Méthodes de calculs utilisés

de décrire le mieux possible les orbitales moléculaires. Si cette base est complète, alors les orbitales moléculaires sont décrites de manière exacte. A ce jour, il existe deux types de fonctions de bases (OA):

Le premier type est celui des orbitales de type Slater, notées par STO, qui décrit par la relation suivante :

$$\chi_{\xi,n,l,m}(r, \Theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\Theta, \varphi) r^n e^{-\xi r} \quad (60)$$

où :

N est un facteur de normalisation.

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

$r, \Theta, \varphi$  sont les coordonnées sphériques.

$n, l, m$  sont les nombres quantiques.

$\xi$  est appelé exposant (déterminant la taille de l'orbitale).

Cependant, ces fonctions présentent une forme analytique simple mais elles ne sont pas utilisées à grande échelle moléculaires. Cela est dû à la complexité du calcul d'intégrales moléculaires sur la base STO.

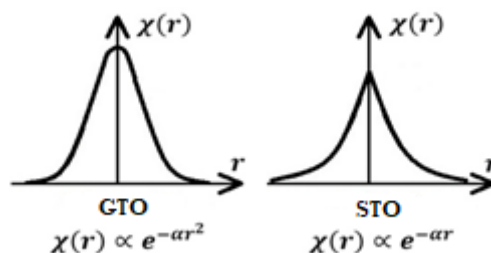
Le deuxième type est basé sur les orbitales atomiques gaussiennes, notée par GTO [30], et a été proposé comme alternative aux STO. Ces fonctions s'écrivent dans le système de coordonnées cartésiennes sous la forme suivante:

$$\chi(G) = N x^l y^m z^n e^{-\xi r^2} \quad (61)$$

où:

N est un facteur de normalisation et  $x, y, z$  sont les coordonnées cartésiennes.

Ces bases ont une assez mauvaise représentation des orbitales atomiques car elles n'ont pas un comportement exact à l'origine (dérivée devant être nulle), ni aux grandes distances (décroissance trop rapide avec  $r$ ).



**Figure II.1.** Le diagramme des fonctions de base STO et GTO.

## Chapitre II : Méthodes de calculs utilisés

Pour compenser la représentation incomplète des orbitales atomiques des fonctions gaussiennes, on utilise donc des combinaisons linéaires de Gaussiennes comme fonctions de base. Ces fonctions sont appelées « fonctions gaussiennes contractées » :

$$\chi^{CGTO} = \sum_i^K d_i \chi_i^{PGTO} \quad (62)$$

où:

$d_i$  est le coefficient de contraction de la gaussienne primitive  $g_i$ .

$k$  est le nombre d'orbitales primitives contracte.

(CGTO = contracted gaussian type orbital)

(PGTO= primitive gaussian type orbital)

En pratique, les orbitales atomiques de type Slater (STO) sont approchées par une combinaison de plusieurs orbitales atomiques gaussiennes (GTO). Les plus communément utilisées sont celles développées par Pople et *al.* [31]. Elles sont nommées STO-nG, encore dites « base minimale » :

$$\varphi_{STO-nG} = \sum_i^n a_i \chi_i \quad (63)$$

où:

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

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

### II.8.1. Bases de Pople

Le niveau suivant a été développé par Pople qui comprend les bases de type valence séparée (SV). Ces bases sont nommées par  $n-ij$  G pour les couches de valence double zêta ou  $n-ijk$  G pour les couches de valence triple zêta, où « n » indiquent le nombre de gaussiennes primitives dans les couches intérieures et  $ij$  ou  $ijk$  indiquent le nombre de gaussiennes primitive pour les couches de valence. Par exemple :

## Chapitre II : Méthodes de calculs utilisés

La base 6-31G est une base de valence double zêta (SV-DZ), où chaque orbitale atomique des couches internes est décrite par une contraction de 6 gaussiennes. Les orbitales de la couche de valence sont réparties en deux groupes l'une des orbitales découle de la contraction de trois gaussiennes et l'autre est une gaussienne simple.

Un autre type de fonctions est indispensable à inclure dans la base d'orbitale atomique chaque fois que le phénomène physique décrivant la propriété étudiée nécessite une bonne description de l'espace situé au-delà des orbitales de valence (espace diffuse). Ce sont les fonctions diffuses, qui augmentent la taille du nuage électronique. Pour les espèces ayant des doublets libres et les espèces chargées (anions), la présence d'orbitales diffuses est indispensable. Ces fonctions sont notées par les signes :

++ : la première (+) indique les fonctions s et p sur les atomes lourds sauf l'hydrogène et la deuxième indique les fonctions s sur les atomes d'hydrogènes.

\*\* : la première (\*) indique les fonctions d sur les atomes lourds sauf l'hydrogène et la deuxième indique les fonctions p sur les atomes d'hydrogènes.

### II.8.2. La base LANL2DZ

La base Los Alamos National Laboratory 2-double zêta, connue sous le nom de LANL2DZ développée par Hay et Wadt [32-34], a été largement utilisée en particulier dans l'étude de composés ou de complexes contenant des éléments lourds. Ces fonctions de base ont été obtenues en ajustant la procédure de pseudo-orbitales à fonctions gaussiennes.

## II.9. Méthodes basées sur les orbitales moléculaires

Comme nous l'avons vu précédemment, l'équation de Schrödinger multiélectronique est insoluble. En conséquence, il n'existe aucun moyen d'obtenir la forme exacte de la fonction d'onde d'une molécule. En chimie informatique, les fonctions d'onde sont approximées par une combinaison linéaire du produit des orbitales (LCAO). Ces fonctions contiennent toutes les informations du système. Pour cela, il existe des efforts dans lesquels des charges atomiques sont dérivées de la fonction d'onde et de ses orbitales.

En chimie, la charge atomique est une grandeur classique et fondamentale, pour cela de nombreuses données expérimentales, tels que les moments dipolaires, les potentiels électriques, les déplacements chimiques RMN, les réactivités et les spectres

## Chapitre II : Méthodes de calculs utilisés

électromagnétiques peuvent être corrélés aux charges atomiques dans la molécule, ainsi de nombreuses théories de structure-propriété des molécules sont basées sur l'idée de charges atomiques. Notons ici que les charges atomiques dans les molécules ne sont pas observables expérimentalement, sauf la charge nette de la molécule entière.

### II.9.1. APT Charge

La charge APT (tenseur polaire atomique) est définie à l'aide du tenseur atomique polaire [35-37]. Les composants de ces tenseurs sont les premières dérivées du moment dipolaire de la molécule par rapport aux coordonnées cartésiennes :

$$q_i = \frac{1}{3} \left( \frac{\partial \mu_x}{\partial x_i} + \frac{\partial \mu_y}{\partial y_i} + \frac{\partial \mu_z}{\partial z_i} \right) \quad (64)$$

où :

$\mu$  est le moment dipolaire d'une molécule et  $x_i$ ;  $y_i$ ;  $z_i$  est la position de l'atome  $i$ . Bien que les composants du moment dipolaire changent avec le choix du système de coordonnées, la charge APT définie pour chaque atome est invariante en rotation et en translation de la molécule et elle résume correctement la charge totale de la molécule.

Le tenseur polaire atomique peut être dérivé expérimentalement des intensités des bandes infrarouges. Cependant, en réalité, la charge APT est calculée en utilisant le moment dipolaire calculé mécaniquement de manière quantique. Étant donné que le moment dipolaire est sensible au niveau de calcul, la charge APT est donc également sensible au niveau de calcul.

Parmi toutes les charges atomiques populaires, la charge APT est la plus bonne car son calcul nécessite des dérivées de second ordre de la fonction d'onde, ce qui signifie normalement un coût de calcul élevé. Alors que de nombreuses propriétés spectrales d'une molécule, telles que l'intensité du spectre IR ou le décalage chimique par RMN, sont en réalité des propriétés du second ordre, la charge APT doit être considérée comme la première application permettant de corréler ces données expérimentales, à condition que la molécule ne soit pas trop grosse et que le calcul soit faisable.

### II.9.2. Potentiel électrostatique

Pour une molécule composée de « n » atomes avec leurs positions  $r_j$ , le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) à la position  $r_i$  peut être calculé à l'aide d'un modèle simple



## Chapitre II : Méthodes de calculs utilisés

de charge ponctuelle en supposant que chaque atome possède une charge atomique effective  $q_j$  donné par la relation suivante :

$$E(r_i) = \sum_{j=1}^n \frac{q_j}{|r_i - r_j|} \quad (65)$$

D'un autre côté, le potentiel électrostatique moléculaire  $V(r)$ , en un point donné  $r(x, y, z)$  au voisinage d'une molécule, est défini en termes d'énergie d'interaction entre la charge électrique générée par les électrons et les noyaux et la charge positive (un proton) située au  $(r)$ . Contrairement à la plupart des autres grandeurs utilisées actuellement et antérieurement comme indices de réactivité,  $V(r)$  est une propriété physique réelle qui peut être déterminée expérimentalement par diffraction ou par des méthodes de calcul. Pour les systèmes moléculaires, les valeurs MEP ont été calculées en utilisant l'Eq. 65 [38]:

$$V(r) = \sum \frac{z_A}{|R_A - r|} - \int \frac{\rho(r')}{|r' - r|} dr' \quad (66)$$

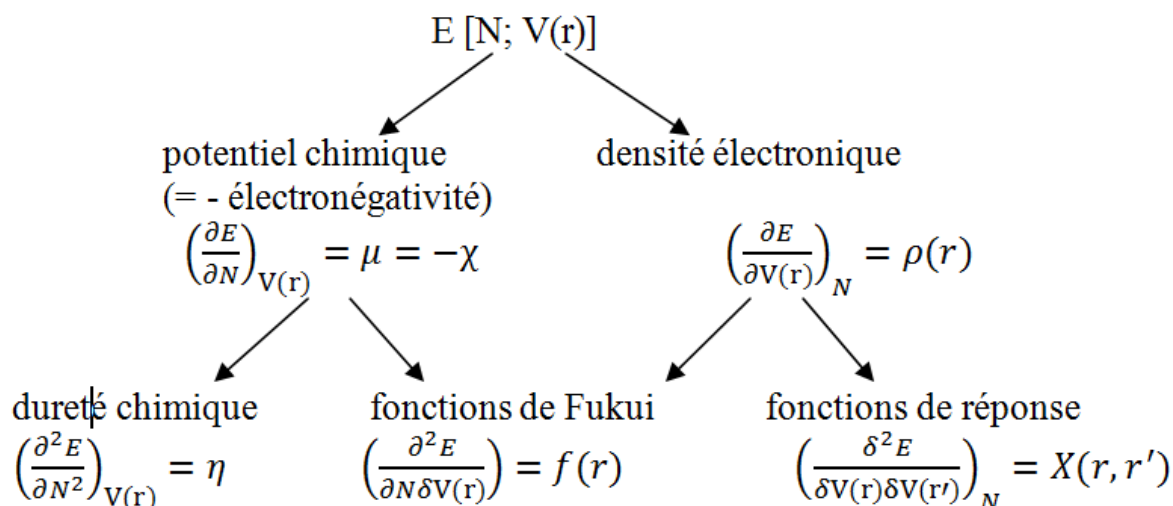
Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP)  $V(r)$  est souvent utilisé comme indice de réactivité locale, car un minimum dans l'espace considéré, indique la position d'attaque la plus probable (au sens électrostatique) d'un électrophile tel que le proton.

### II.10. DFT conceptuelle

Au cours de ce siècle, a été développées de grandes théories à travers la théorie des orbitales frontières (FMO) [39,40] et le principe HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) [41] qui permettent de comprendre la réactivité et la sélectivité de certains systèmes chimiques. Ceci parallèlement à l'essor de la DFT conceptuelle qui a pour but de représenter les propriétés de réactivité des composés chimiques théoriquement [42,43].

La DFT conceptuelle repose essentiellement sur le fait que l'énergie de l'état fondamental d'un système à  $N$  électrons donnée par le théorème de Hohenberg-Kohn (Eq.24) peut être considérée comme dépendant du nombre d'électrons  $N$  et du potentiel externe  $V(r)$ , qui sont déterminés uniquement par la densité, autrement dit  $E[\rho(r)] = E[N; V(r)]$ . Les dérivés  $E[N; V(r)]$  par rapport  $N$  et  $V(r)$  constituent une première série d'indice de réactivité, le potentiel électrochimique, qui est l'inverse de l'électronégativité, de la dureté chimique, du Fukui, fonction  $f(r)$  et la fonction de réponse linéaire à deux variables  $(r, r')$ , comme indiqué dans le schéma (II.1).

## Chapitre II : Méthodes de calculs utilisés



**Schéma II.1.** Première et deuxième dérivées de  $E [N; v(r)]$

### II.10.1. Potentiel chimique ( $\mu$ ) et électronégativité ( $\chi$ )

En 1983, Parr et Pearson ont défini le potentiel chimique comme étant la dérivée partielle d'énergie du système par rapport au nombre d'électrons  $N$  à un potentiel externe constante  $V(r)$ , c'est-à-dire le potentiel crée par les noyaux [44].

$$\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{V(r)} = \mu \quad (67)$$

En appliquant l'approximation aux différences finies, on obtient l'expression simple suivante:

$$\mu \approx -\frac{(I + A)}{2} \quad (68)$$

où :  $I$  et  $A$  sont respectivement le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique d'un atome ou d'une molécule.

Bien qu'un grand nombre de valeurs ( $I$ ) expérimentales pour des molécules organiques puisse être obtenu, un très petit nombre de valeurs ( $A$ ) expérimentales peut être trouvé. En utilisant le théorème de Koopmans [45] et le formalisme de Kohn-Sham au sein de la DFT, ces énergies peuvent être approchées par les énergies d'orbitales la plus haute occupée (HOMO) et la plus basse vacante (LUMO) comme  $I$  par  $-E_{HOMO}$  et  $A$  par  $-E_{LUMO}$ . Par conséquent, le potentiel chimique des électrons peut être exprimé par :

$$\mu \approx \frac{(E_{HOMO} + E_{LUMO})}{2} \quad (69)$$

En 1961, Iczkowski et Margrave [46] proposent l'association de  $\mu$  à l'électronégativité  $\chi$  :

$$\chi = -\mu \approx \frac{(I + A)}{2} \quad (70)$$

## Chapitre II : Méthodes de calculs utilisés

### II.10.2. Dureté ( $\eta$ ) et mollesse (S)

En 1983, Parr et Pearson [44] ont défini une expression quantitative de la dureté chimique ( $\eta$ ), qui peut être exprimée par les modifications du potentiel chimique du système par rapport au nombre d'électrons  $N$  à un potentiel externe constant  $V(r)$  :

$$\eta = \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{V(r)} = \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{V(r)} = \frac{1}{S} \quad (71)$$

La dureté chimique peut être considérée comme une résistance d'une molécule à l'échange de la densité électronique avec l'environnement.

En appliquant l'approximation aux différences finies, on obtient l'expression simple suivante :

$$\eta \approx \frac{(I - A)}{2} \quad (72)$$

La mollesse  $S$  (Softness) se définit comme l'inverse de la dureté  $\eta$ .

$$S = \frac{1}{\eta} \quad (73)$$

### II.9.3. Index d'électrophilicité ( $\omega$ )

En 1999, Parr a défini l'index d'électrophilicité [47], qui donne une mesure de la stabilisation de l'énergie d'une molécule lorsqu'elle obtenait une quantité supplémentaire de densité électronique,  $\Delta N$ , de l'environnement. L'index d'électrophilicité est donné par l'expression simple :

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (74)$$

### II.10.4. fonctions de Fukui $f(r)$

L'indice de réactivité local le plus important est la fonction de Fukui, a été proposé en 1984 par Parr et Yang [48]. La fonction de Fukui  $f(r)$  pour une molécule a été définie comme le dérivé de la densité électronique en un point ( $r$ ) par rapport à la variation du nombre d'électrons  $N$  à un potentiel externe fixe  $V(r)$ .

$$f(r) = \left( \frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{V(r)} \quad (75)$$

Puisque le nombre d'électrons  $N$  est une variable discrète, des dérivées droite et gauche de  $\rho(r)$  par rapport à  $N$  vont apparaître.

En appliquant une approximation par différence finie à l'équation ci-dessus, on obtient trois définitions des fonctions de Fukui en fonction des densités électroniques totales:

## Chapitre II : Méthodes de calculs utilisés

- Pour les attaques nucléophiles

$$f_k^+(r) = \left( \frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_V^+ \quad (76)$$

$$= [\rho_{N+1}(r) - \rho_N(r)] \quad (77)$$

$$= [q_k(N+1) - q_k(N)] \quad (78)$$

- Pour les attaques électrophiles

$$f_k^-(r) = \left( \frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_V^- \quad (79)$$

$$= [\rho_N(r) - \rho_{N-1}(r)] \quad (80)$$

$$= [q_k(N) - q_k(N-1)] \quad (81)$$

- Pour attaque radicale

$$f_k^0(r) = \left( \frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_V^0 \quad (82)$$

$$= 1/2 [\rho_{N+1}(r) - \rho_{N-1}(r)] \quad (83)$$

$$= 1/2 [q_k(N+1) - q_k(N-1)] \quad (84)$$

Où :  $\rho_{N-1}$ ,  $\rho_N$  et  $\rho_{N+1}$  : sont respectivement la densité électronique des espèces cationiques, neutre et anioniques,  $q$  : est la charge atomique (Mulliken, Hirschfeld ou NBO,... etc.) de l'atome ( $k$ ) dans la molécule. Parr et Yang ont montré que les sites d'espèces chimiques présentant les valeurs les plus élevées de la fonction de Fukui ( $f_k$ ) montrent une réactivité élevée pour les attaques correspondantes.

## Chapitre II : Méthodes de calculs utilisés

### Références bibliographiques

1. E. Schrödinger, *Ann. Phys. Leipzig.*, **1926**, 76, 361.
2. M. Born et R. Oppenheimer, *Ann. Phys.*, **1927**, 84, 457.
3. D. R. Hartree, *Proc. Cam. Phil. Soc.*, **1928**, 24, 89.
4. D. R. Hartree, *Proc. Cam. Phil. Soc.*, **1928**, 24, 111.
5. D. R. Hartree, *Proc. Cam. Phil. Soc.*, **1928**, 24, 426.
6. V. Fock, *Z. Physik.*, **1930**, 61, 126.
7. W. Pauli, *Z. Physik.*, **1925**, 31, 765.
8. J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **1930**, 57, 57.
9. L. H Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **1927**, 23, 542.
10. Fermi, *Rend. Accad. Lincei.*, **1927**, 6, 602.
11. P. A Dirac, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **1930**, 26, 376.
12. P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, **1964**, 136, 864.
13. W. Kohn et L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **1965**, 1133, 140.
14. P. Verma, A. Perera, R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.*, **2012**, 524 , 10,15.
15. P.A.M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **1930**, 26, 376.
16. J.C. Slater, *Phys. Rev.*, **1951**, 81, 385.
17. S. J. Vosko, L. Wilk, et M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **1980**, 58, 1200.
18. D. M. Ceperley et B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.*, **1980**, 45, 566.
19. A. D. Becke, *Phys. Rev.*, **1988**, 38, 3098.
20. J. P. Perdew, *Phys. Rev.*, **1986**, 33, 8822.
21. C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B.*, **1988**, 37, 785.
22. J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev. B.*, **1996**, 54, 16533.
23. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 1372.
24. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 5648.
25. S. Grimme, *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 259, 128.
26. E. Runge et E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.*, **1984**, 52, 997.
27. N. T. Maitra, T. N. Todorov, C. Woodward et K. Burk, *Phys. Rev. A.*, **2010**, 81, 042525.
28. T. K. Ng et K. S. Singwi, *Phys. Rev. Lett.*, **1987**, 59, 2627.
29. R. van Leeuwen, *Int. J. Mod. Phys. B.*, **2001**, 15, 1969.
30. S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc. A.*, **1950**, 200, 542.
31. W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1969**, 51, 2657.

## Chapitre II : Méthodes de calculs utilisés

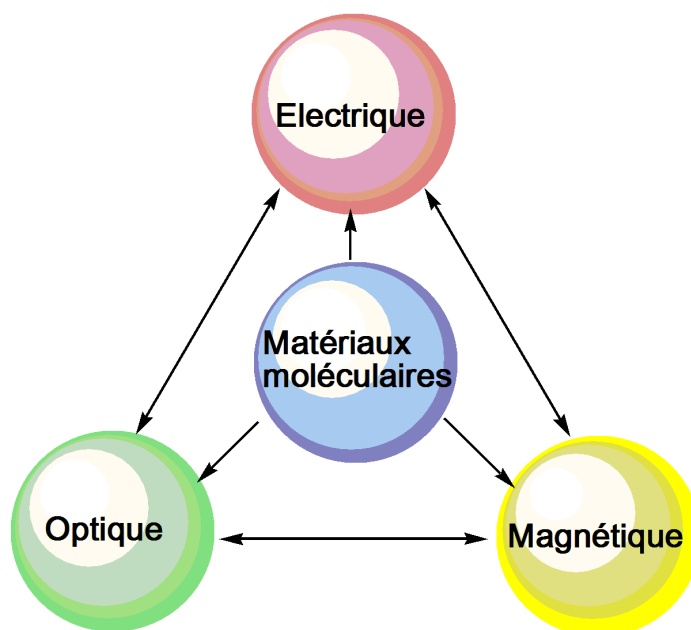
32. W. R. Wadt et P. J. Hay, *J. Chem. Phys.*, **1985**, 82, 270.
33. W. R. Wadt et P. J. Hay, *J. Chem. Phys.*, **1985**, 82, 284.
34. W. R. Wadt et P. J. Hay, *J. Chem. Phys.*, **1985**, 82, 299.
35. J. Cioslowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 8333.
36. J. Cioslowski, *Phys. Rev. Lett.*, **1989**, 62, 1469.
37. J. X. Mao, *J. Postdoc.*, **2014**, 2, 15.
38. P. J. Hay et W. R. Wadt. *J. Chem. Phys.*, **1985**, 71, 270.
39. K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, *J. Chem. Phys.*, **1952**, 20, 722.
40. K. Fukui, T. Yonezawa, C. Nagata et H. Shingu, *J. Chem. Phys.*, **1954**, 22, 1433.
41. R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 3533.
42. P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 1793.
43. H. Chermette, *J. Comput. Chem.*, **1999**, 20, 129.
44. R.G. Parr, R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 7512.
45. T. Koopmans, *Phys.*, **1933**, 1, 104.
46. R. P. Iczkowski, J. L. Magrave, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 3547.
47. R.G. Parr, L. von Szentpaly, S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 1922.
48. R. G. Parr, W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 4049.

**Chapitre III : Etudes  
structurales et  
électroniques du  
TTF-CH=CH-BTA**

### III.1. Introduction

#### III.1.1. Matériaux moléculaires multifonctionnels

Les recherches intensifiées sur les complexes à transfert de charge, les sels d'ions radicaux conducteurs et supraconducteurs au sein du tétrathiafulvalène, conduisent les chimistes et les physiciens à combiner ses propriétés de conduction à d'autres propriétés physiques [1-4] telles que le magnétisme, les propriétés optiques, la transition de spin...etc., pour former des matériaux moléculaires multifonctionnels.



**Schéma.III.1.** Interaction entre différentes propriétés physiques au sein des matériaux moléculaires multifonctionnels [5].

Ces matériaux multifonctionnels sont intéressants puisqu'on peut obtenir des matériaux ayant des propriétés qui sont rarement coexistantes dans la nature, en plus de l'effet synergiques qui est recherché. Ainsi, il serait alors possible de modifier une des propriétés en jouant sur l'autre via un stimulus extérieur et aller vers des matériaux aux propriétés commutables.

#### III.1.2. Dyades donneur-accepteur (D-A)

Le «Push-Pull» est un système moléculaire qui consiste à relier un donneur d'électrons (D) et un accepteur d'électrons (A) par un espaceur  $\pi$  conjugué (D- $\pi$ -A). Ce système est intéressant pour plusieurs applications, telles que les diodes électroluminescentes organiques (DELO) [6], optiques non linéaires (ONL) [7], électroniques moléculaires [8] et photoniques [9]. Ceci grâce à la présence des états de transfert de charge intramoléculaire (TCI). De plus,



## Chapitre III : Etudes structurales et électroniques du TTF-CH=CH-BTA

l'association d'un élément donneur à un autre accepteur forme le système dyades donneur-accepteur (D-A). Ce dernier présente également différentes caractéristiques physiques telles que les propriétés électriques, optiques ou magnétiques. Dans ce cadre, les recherches intensives sur ce système dyades donneur-accepteur à base TTF conduisent au développement de matériaux photofonctionnels comme les commutateurs fluorescents, les capteurs d'ions métalliques, les cellules photovoltaïques et optiques non linéaires [10-14].

Ce chapitre qui sera divisé en deux parties, a donc pour but de présenter une étude théorique sur un prototype de système dyades donneur-accepteur (D-A). Dans la première partie, nous allons présenter nos travaux sur le tétrathiafulvalène (TTF). La deuxième partie est consacrée à l'étude de la molécule TTF-CH=CH-BTA.

### III.2. Méthodologie de calcul

Tous les calculs réalisés au cours de ce chapitre ont été effectués à l'aide de logiciel Gaussian16 [15]. Quant aux géométries optimisées, elles ont été visualisées par les logiciels GaussView6.0 [16], Chemcraft [17] et Chemdraw 15.0 [18].

Dans un premier temps, nous avons fait une optimisation de la molécule TTF neutre et ses espèces oxydées. L'optimisation a été réalisée en utilisant la méthode des fonctionnelles de la densité (DFT) avec la fonction hybride B3LYP [19,20] et la fonction de base celle de Pople [21] : 6-31G\*\*. Des calculs de fréquences ont été réalisés avec chaque optimisation pour s'assurer que les structures optimales obtenues sont des minimums dans les surfaces de potentiel. Par ce stratégie des calculs sur la molécule TTF-CH=CH-BTA ont aussi été effectués. Ces calculs visent les longueurs des liaisons, les angles dièdres et celles de valence ainsi que les APT (tenseur polaire atomique) charges.

Dans un second temps, nous avons fait une étude des propriétés spectroscopiques de la molécule TTF-CH=CH-BTA par spectroscopies infrarouge, Raman et UV-visible. Les attributions des fréquences de vibration ont été effectuées à l'aide du logiciel VEDA [22] et les bandes d'absorption (UV-visible) ont été calculées en utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité dépendante du temps TD-DFT [23].

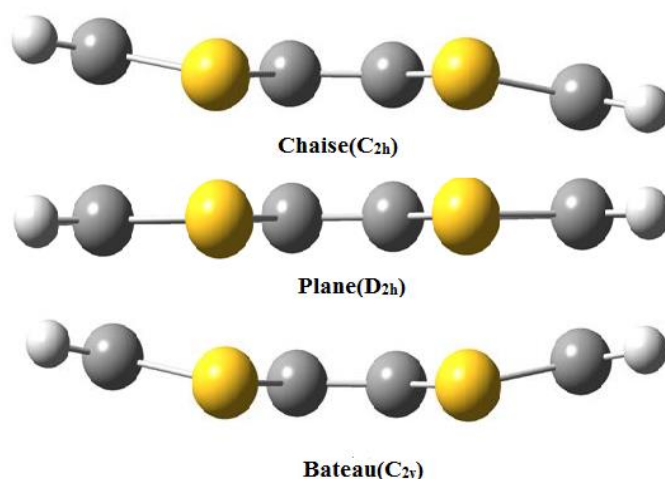
### III.3. Résultats et discussion

#### III.3.1. TTF neutre et ses espèces oxydées

##### III.3.1.1. Aspects géométriques

### Chapitre III : Etudes structurales et électroniques du TTF-CH=CH-BTA

Malgré le grand nombre d'études réalisées sur le tétrathiafulvalène et ses dérivés [24-27], peu d'entre elles se sont concentrées sur la structure résultante adoptée par la molécule TTF. Il avait été généralement accepté que le TTF était essentiellement planaire, en symétrie  $D_{2h}$  [28]. Cependant, les données expérimentales de la diffraction d'électrons en phase gazeuse effectuée par Hargittai et *al.* en 1994 [29] ont permis de constater que la conformation non planaire (bateau) en symétrie  $C_{2v}$  était préférée pour le TTF neutre que la conformation plane. Par la suite, en 1999 Katan a publié une étude de la structure du TTF dans différents états d'oxydation [30]. Ces résultats, ainsi que les études théoriques de Liu et *al.* [31] ont confirmé que le TTF neutre peut souvent adopter la géométrie bateau  $C_{2v}$ . De plus, la différence d'énergie entre les deux conformations est assez faible. En revanche, l'espèce cationique radicalaire  $TTF^{+\bullet}$  apparaît préférentiellement sous la conformation plane. Pour cette raison, le TTF est une molécule flexible et peut apparaître à l'état solide, dans différentes conformations (Fig.III.1) en fonction des interactions donneur-donneur ou donneur-accepteur présentes dans le cristal [29].

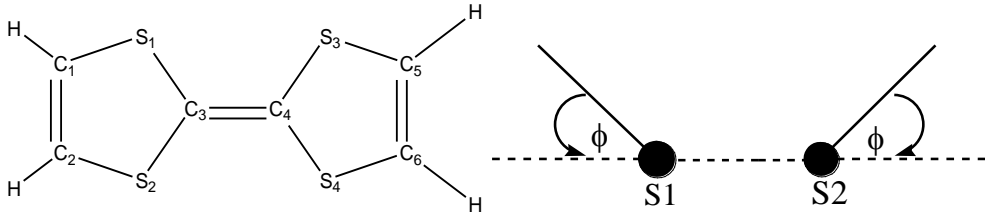


**Figure III.1.** Les différentes conformations de TTF.

Initialement, nous avons optimisé la molécule TTF neutre en symétrie  $C_{2v}$  et ses espèces oxydées ( $TTF^{+\bullet}$  et  $TTF^{2+}$ ). Tandis que l'efficacité des méthodes de calcul théoriques peut être évaluée par comparaison des résultats obtenus avec les résultats expérimentaux [32]. Pour cela, le tableau.III.1 rassemble une comparaison entre les paramètres géométriques optimisés (les longueurs de liaison et les angles) et les données expérimentales du TTF neutre et ses espèces oxydées.

## Chapitre III : Etudes structurales et électroniques du TTF-CH=CH-BTA

**Tableau III.1.** Paramètres géométriques calculés et expérimentaux de TTF et ses espèces oxydés. Les distances sont en Å et les angles en degrés (°).



|                | TTF     |        | TTF <sup>•+</sup> |        | TTF <sup>2+</sup> |         |
|----------------|---------|--------|-------------------|--------|-------------------|---------|
|                | Exp[29] | Calcul | Exp[33]           | Calcul | C                 | Exp[34] |
| liaisons       |         |        |                   |        |                   |         |
| C1=C2          | 1.348   | 1.337  | 1.347             | 1.346  | 1.345             | 1.363   |
| C1-S1          | 1.753   | 1.763  | 1.741             | 1.741  | 1.695             | 1.719   |
| S1-C3          | 1.767   | 1.787  | 1.717             | 1.747  | 1.677             | 1.714   |
| C3-S2          | 1.767   | 1.787  | 1.717             | 1.747  | 1.660             | 1.714   |
| S2-C2          | 1.767   | 1.787  | 1.717             | 1.747  | 1.692             | 1.719   |
| C3=C4          | 1.358   | 1.350  | 1.406             | 1.398  | 1.467             | 1.458   |
| C4-S3          | 1.753   | 1.763  | 1.741             | 1.741  | 1.669             | 1.714   |
| S3-C5          | 1.767   | 1.787  | 1.717             | 1.747  | 1.689             | 1.719   |
| C5=C6          | 1.348   | 1.337  | 1.347             | 1.346  | 1.339             | 1.363   |
| C6-S4          | 1.753   | 1.763  | 1.741             | 1.741  | 1.687             | 1.719   |
| S4-C4          | 1.767   | 1.787  | 1.717             | 1.747  | 1.667             | 1.714   |
| C2-H           | 1.105   | 1.083  | -                 | 1.084  | -                 | 1.087   |
| Angles         |         |        |                   |        |                   |         |
| C1-S1-C3       | 94.5    | 94.7   | -                 | 95.6   | -                 | 96.1    |
| S1-C3-S1       | 114.2   | 113.7  | -                 | 114.5  | -                 | 115.1   |
| C1-C2-S1       | 117.6   | 118.0  | -                 | 117.2  | -                 | 116.4   |
| Angles dièdres |         |        |                   |        |                   |         |
| $\phi$         | 13.5    | 9.0    | -                 | 0.0    | -                 | 0.2     |
| $\gamma$       | -       | -      | -                 | -      | ~60               | 34.6    |

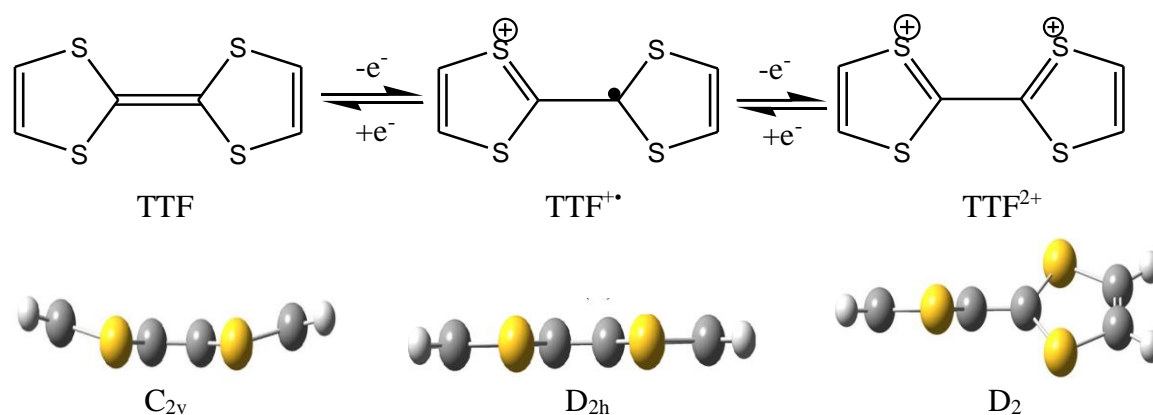
A partir des résultats présentés dans le tableau (III.1), on observe que :

- Il existe une concordance entre les résultats optimisés et ceux expérimentaux.
- Le TTF neutre présente une structure très localisée avec une liaison C=C plutôt courte entre les cycles. Ceci correspond à la valeur habituelle d'une double liaison (1.34 Å), comme pour les liaisons latérales C=C qui sont petites. Les liaisons C-S sont moins longues que la valeur habituelle C-S (1.83 Å).
- L'angle dièdre  $\phi$ , définis dans le dessin à droite, donne une idée sur le degré de planaire de

## Chapitre III : Etudes structurales et électroniques du TTF-CH=CH-BTA

la molécule TTF. En effet, l'angle d'environ  $9^\circ$  ne permet pas à la molécule d'être rigoureusement plane, comme le montre clairement l'image du schéma III.2. le TTF a une conformation de type «bateau», en symétrie  $C_{2v}$ , qui est plus stable.

- Le processus d'oxydation a également un impact significatif sur la conformation du TTF. Dès la première oxydation, le cation radicalaire ( $TTF^{+\bullet}$ ) adopte une conformation plane ( $\phi \approx 0$ ) de symétrie  $D_{2h}$ . La cause probable de cette dernière est une répulsion électronique réduite de tous les groupements latéraux avec les atomes de soufre moins riches en électrons. Tandis que l'optimisation du dication  $TTF^{2+}$  indique que la forme la plus stable engendre une torsion de  $34.6^\circ$  qui apparaît entre les deux cycles dithiole. Ceci correspond à une symétrie  $D_2$ . Ces résultats sont en bon accord avec ce qui a été trouvé dans la littérature [35].

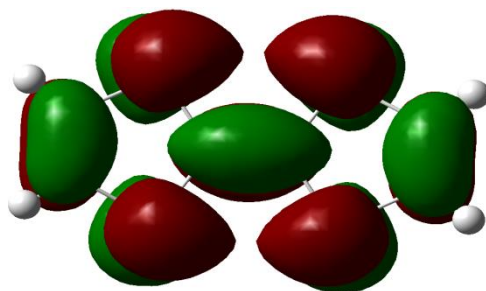


**Schéma III.2.** Géométries optimisées du TTF et ses espèces oxydées (DFT /B3LYP/6-31G\*\*).

- Au cours de l'oxydation, toutes les liaisons C-S subissent à un raccourcissement remarquable, ce dernier est plus prononcé pour la liaison C-S reliée à la liaison  $C3=C4$  centrale. Tandis que, la longueur de la liaison centrale  $C3=C4$  augmente de  $0,05 \text{ \AA}$  et  $0,11 \text{ \AA}$  dans le cation radicalaire et dication, respectivement. La tendance s'applique de manière similaire aux deux liaisons C=C latérales. On peut dire que, au cours de l'oxydation la molécule TTF tend à former deux cycles aromatiques à 6 électrons chacun reliés entre eux par une simple liaison. celle-ci permet une rotation interne plus libre entre les deux cycles dithiole du dication.

### III.3.1.2. Aspects électroniques

L'analyse précédente de TTF neutre indique que les changements structuraux induits par l'oxydation peuvent s'expliquer en examinant la composition de l'orbitale HOMO (orbitale moléculaire la plus haute occupée, Fig.III.2). En effet, quand on éliminait un électron, les longueurs des liaisons  $\pi$ -liantes C-C augmentent alors que les longueurs des liaisons  $\pi$ -anti-liantes C-S diminuent.



**Figure III.2.** Représentation l'orbitale moléculaire du TTF neutre.

Pour plus de détails, l'HOMO présente un caractère  $\pi$ -liante au niveau des trois doubles liaisons C=C. Cependant, il a également une propriété  $\pi$ -anti-liante principalement liée aux paires des quatre atomes de soufre. Cela justifie probablement sa plus haute énergie ( $E_{\text{HOMO}} = -4.75\text{eV}$ ) et la tendance à se déplacer.

#### *Charges atomiques (APT)*

L'analyse des charges atomiques APT a été réalisée par la méthode DFT/B3LYP/6-31G\*\* dans le but de déterminer les charges atomiques partielles qui permettent une compréhension qualitative des structures et de la réactivité des molécules. L'APT est interprété comme la somme du tenseur de charge et du tenseur de flux de charge conduisant à un modèle de flux charge-charge [36]. Les charges atomiques correspondantes du TTF et ses espèces oxydées sont présentées au tableau III.2.

## Chapitre III : Etudes structurales et électroniques du TTF-CH=CH-BTA

**Tableau III.2.** Les charges atomiques APT du TTF neutre et ses espèces oxydées.

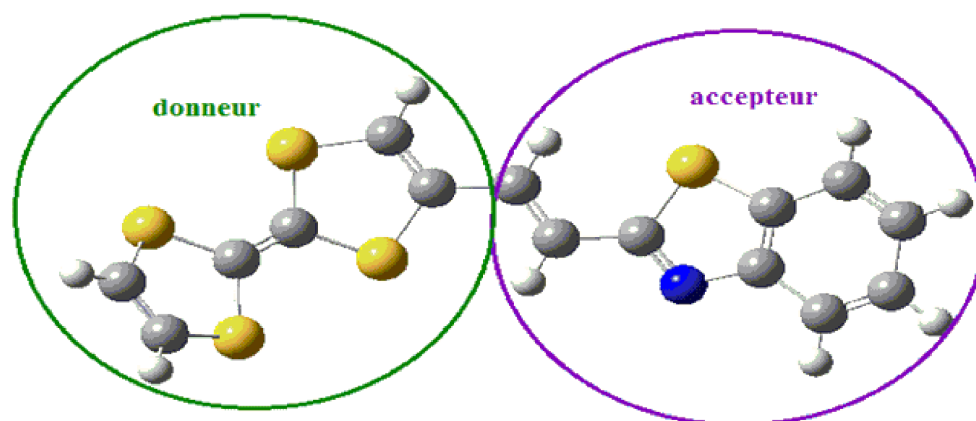
| Atomes | TTF   | TTF <sup>+</sup> | TTF <sup>2+</sup> |
|--------|-------|------------------|-------------------|
| C1     | 0.01  | -0.11            | -0.13             |
| C2     | 0.01  | -0.11            | -0.13             |
| C3     | 0.11  | 0.20             | 0.15              |
| C4     | 0.11  | 0.20             | 0.15              |
| C5     | 0.01  | -0.11            | -0.13             |
| C6     | 0.01  | -0.11            | -0.13             |
| S1     | -0.14 | 0.11             | 0.35              |
| S2     | -0.14 | 0.11             | 0.35              |
| S3     | -0.14 | 0.11             | 0.35              |
| S4     | -0.14 | 0.11             | 0.35              |

D'après les résultats illustrés dans le tableau (III.2), on constate que :

- Les charges des atomes de carbone  $\pi$ -liante dans le TTF neutre sont généralement proches de zéro ou légèrement positives. En général, les atomes de carbone des liaisons latérales C=C sont légèrement plus positifs que ceux centraux. Ceci suggère que les atomes de soufre sont plus attracteurs d'électrons par rapport aux liaisons externes C=C. En revanche, les atomes de soufre sont négatifs, en raison de leur électronégativité supérieure.
- Au cours de l'oxydation les atomes de soufre deviennent progressivement plus positifs chez les espèces cation et dication, confirmant ainsi un effet majeur sur les atomes de carbone latéraux.

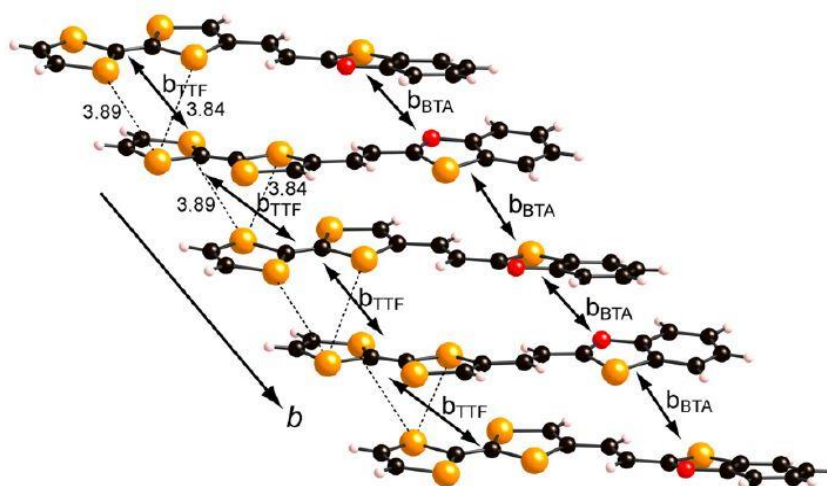
### III.3.2. La molécule TTF-CH=CH-BTA

La molécule TTF-CH=CH-BTA est un prototype de système dyades donneur-accepteur (D-A) qui consiste à relier le motif TTF avec 1.3-benzothiazole (BTA) par un pont éthylénique. Ces deux entités forment l'accepteur d'électrons (TTF-CH=CH-BTA) (Fig. III.3).



**Figure III.3.** Structure du TTF-CH=CH-BTA.

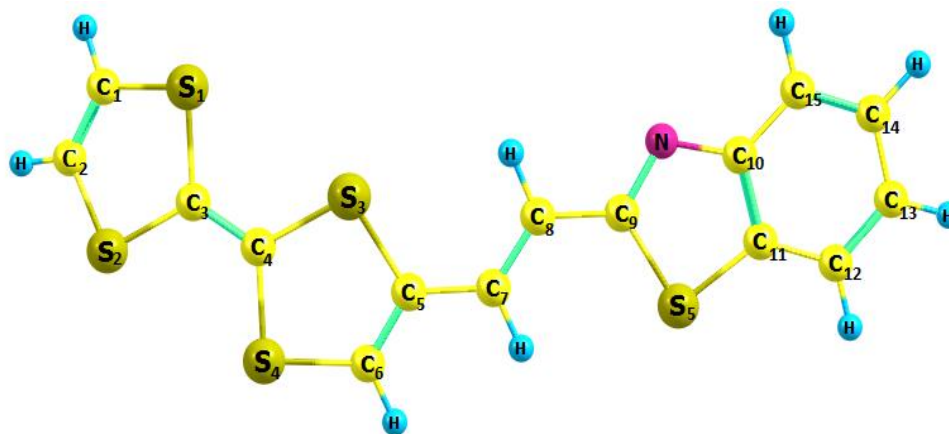
En effet, la synthèse de cette molécule a été présentée dans l'étude de Fujiwara et *al.* en 2010 [37] dans le but de réaliser des matériaux conducteurs commutables et de conversion photoélectrique. Cette étude qui ne présente qu'un échantillon monocristallin de TTF-CH=CH-BTA a montré la génération de photocourants le long des empilements séparés des unités TTF et BTA (Fig. III.4) par un transfert d'électron photo-induit.



**Figure III.4.** Empilement des unités TTF et BTA [37].

### III.3.2.1. Aspect géométriques de TTF-CH=CH-BTA

Les paramètres géométriques de TTF-CH=CH-BTA sont reportés dans le tableau III.3. La structure et la numérotation des atomes de la molécule TTF-CH=CH-BTA sont présentées dans la figure III.5.



**Figure III.5.** La structure géométrique du TTF-CH=CH-BTA.

**Tableau III.3.** Résultats de calcul des paramètres géométriques de TTF-CH=CH-BTA  
(DFT /B3LYP/6-31G\*\*)

| Longueurs<br>de liaisons<br>(Å) | Calcul | Angle (°)   | Calcul | Angle dièdre (°) | Calcul |
|---------------------------------|--------|-------------|--------|------------------|--------|
| S1-C1                           | 1.763  | C6-C5- C7   | 123.9  | C7-C5-C6-S4      | 179.0  |
| S1-C3                           | 1.786  | S3-C5- C7   | 120.5  | S3-C5-C7-C8      | -5.3   |
| S2-C2                           | 1.763  | C5-C7- C8   | 125.9  | C5-C7-C8-C9      | 179.3  |
| S2-C3                           | 1.786  | C7-C8- C9   | 125.7  | C7-C8-C9-S5      | -0.9   |
| S3-C4                           | 1.782  | C8-C9- S5   | 122.5  | C7-C8-C9-N       | 179.1  |
| S3-C5                           | 1.787  | C8-C9- N    | 122.6  | C8-C9-S5-C11     | 179.9  |
| S4-C4                           | 1.785  | S5-C9- N    | 114.9  | N-C9-S5-C11      | -0.1   |
| S4-C6                           | 1.746  | C11-C10- N  | 115.6  | C8-C9-N-C14      | -179.9 |
| C1=C2                           | 1.337  | C10-C11- S5 | 109.3  | S5-C9-N-C14      | 0.1    |
| C3=C4                           | 1.350  | C9-S5-C11   | 88.5   | C15-C10-C11-C12  | 0.0    |
| C5=C6                           | 1.354  | C9-N-C10    | 111.7  | C15-C10-C11-S5   | 179.9  |
| C5-C7                           | 1.443  | C1-S1- C3   | 94.7   | C1-S1-C3-S2      | -9.3   |
| C7=C8                           | 1.353  | C2-S2- C3   | 94.7   | C2-S2-C3-S1      | 9.3    |
| C8-C9                           | 1.446  | C4-S3- C5   | 95.0   | C5-S3-C4-S4      | 13.5   |
| C9-S5                           | 1.794  | C4-S4- C6   | 94.6   | C4-S3-C5-C7      | 173.1  |
| C9=N                            | 1.303  |             |        | C6-S4-C4-S3      | -13.0  |
| C10=N                           | 1.380  |             |        |                  |        |
| C11-S5                          | 1.752  |             |        |                  |        |

Les calculs des paramètres géométriques du TTF-CH=CH-BTA prédisent que cette molécule a une structure relativement plane entre la partie TTF et BTA, avec un angle dièdre 179.3°. Ceci est en accord avec les résultats expérimentaux [37]. La comparaison entre les valeurs optimisées des longueurs de liaisons de la partie TTF de la molécule TTF-CH=CH-BTA et le TTF isolé indique que les différences principales sont trouvées pour les liaisons reliant à



## Chapitre III : Etudes structurales et électroniques du TTF-CH=CH-BTA

l'accepteur. Les liaisons carbone-soufre S(4)-C(6) et S(3)-C(5) du TTF subissent quant à elles, respectivement un raccourcissement et un allongement notables par rapport au TTF isolé. La double liaison carbone-carbone C(9)=C(10) s'allonge de 1,337 et 1,354 Å. Au niveau des angles de valence, on observe également que les angles reliant à l'accepteur ont été changées. Les résultats obtenus concernant les angles dièdres(C(1)-S(1)-C(3)-S(2)=-9.3, C(2)-S(2)-C(3)-S(1)=9.3, C(5)-S(3)-C(4)-S(4)=13.5 et C(6)-S(4)-C(4)-S(3)=-13.0) montrent aussi que la géométrie de la partie TTF est coplanaire.

### III.3.2.2. Analyse vibrationnelle

La molécule TTF-CH=CH-BTA est constituée de 30 atomes. En conséquence, elle montre 84 modes de vibrations normaux, actifs dans l'absorption IR et dans la diffusion Raman. Les nombres d'ondes vibrationnels fondamentaux de TTF-CH=CH-BTA ont été calculés par la méthode DFT avec B3LYP et 6-31G\*\*. Les résultats de l'IR (nombres d'ondes vibrationnelle et les intensités) et des activités Raman pour la structure optimisée sont rapportés dans le tableau III.4. Les spectres IR et Raman calculés sont illustrés dans la figure III.6. Les assignations de vibration ont été effectuées sur la base du calcul de la distribution d'énergie potentielle à l'aide du programme VEDA (Analyse vibrationnelle de la distribution d'énergie) [22].

**Tableau III.4.** Fréquences de vibration obtenues en utilisant (DFT /B3LYP/6-31G\*\*)

| Mode | IR   | Int    | Raman    | Assignements des Vibrations PED ( $\geq 10\%$ )       |
|------|------|--------|----------|---|
| 84   | 3250 | 0.22   | 452.21   | $\nu$ CH (99)   |
| 83   | 3231 | 3.60   | 129.81   | $\nu$ CH (100)  |
| 82   | 3230 | 7.21   | 176.94   | $\nu$ CH (99)   |
| 81   | 3218 | 18.45  | 283.99   | $\nu$ CH (82)   |
| 80   | 3209 | 23.69  | 283.45   | $\nu$ C15H (12) + $\nu$ C12H (81)                     |
| 79   | 3199 | 8.50   | 225.58   | $\nu$ CH (91)   |
| 78   | 3191 | 21.98  | 40.22    | $\nu$ CH (98)   |
| 77   | 3187 | 1.78   | 51.46    | $\nu$ CH (83)   |
| 76   | 3161 | 7.82   | 51.21    | $\nu$ CH (98)   |
| 75   | 1678 | 150.10 | 13930.13 | $\nu$ CC (60) + $\delta$ HCC (10) + $\delta$ HCC (12) |
| 74   | 1646 | 14.39  | 3306.83  | $\nu$ C15C14 (23) + $\nu$ C11C12 (27)                 |
| 73   | 1637 | 6.41   | 1030.44  | $\nu$ CC (69)   |
| 72   | 1612 | 60.09  | 68.55    | $\nu$ CC (64)   |
| 71   | 1609 | 3.01   | 17.36    | $\nu$ CC (52)   |
| 70   | 1593 | 48.47  | 1666.00  | $\nu$ CC (68)   |
| 69   | 1534 | 129.73 | 12994.84 | $\nu$ NC (60)   |
| 68   | 1498 | 6.62   | 804.22   | $\nu$ CC (15) + $\nu$ CC (24) + $\delta$ HCC (45)     |

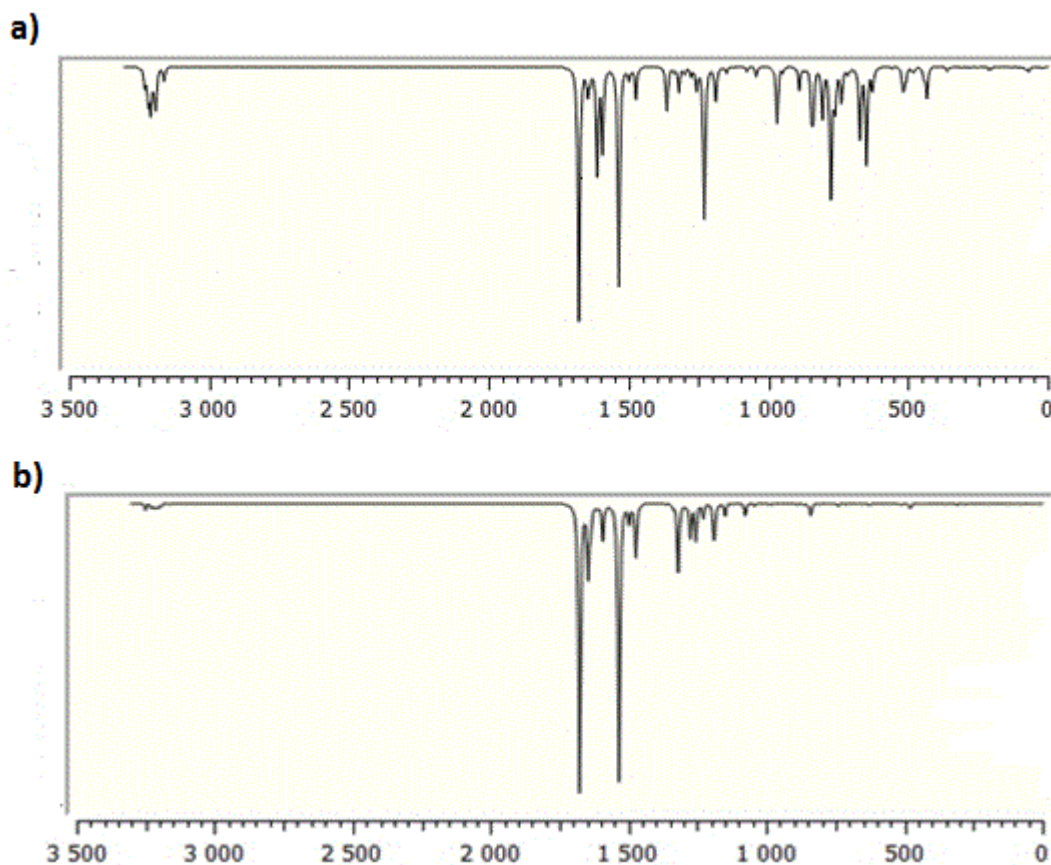
### Chapitre III : Etudes structurales et électroniques du TTF-CH=CH-BTA

|    |      |       |         |   |
|----|------|-------|---------|---|
| 67 | 1473 | 18.47 | 2427.20 | $\delta\text{HCC}$ (45) + $\delta\text{CCC}$ (15)   |
| 66 | 1363 | 25.84 | 26.00   | $\nu\text{CC}$ (64)   |
| 65 | 1337 | 2.24  | 127.40  | $\delta\text{HCC}$ (58)   |
| 64 | 1319 | 14.46 | 3052.24 | $\nu\text{NC}$ (17) + $\delta\text{HCC}$ (22)   |
| 63 | 1298 | 3.57  | 13.31   | $\delta\text{HCC}$ (63)   |
| 62 | 1290 | 0.04  | 7.93    | $\delta\text{HCS}$ (83)   |
| 61 | 1276 | 5.03  | 1488.22 | $\nu\text{CC}$ (13) + $\nu\text{NC}$ (20) + $\delta\text{HCC}$ (18)                             |
| 60 | 1256 | 12.53 | 1589.19 | $\nu\text{CC}(20)$ + $\delta\text{HCC}$ (10) + $\delta\text{HCC}$ (10) + $\delta\text{CCC}(18)$ |
| 59 | 1229 | 89.83 | 619.36  | $\nu\text{NC}$ (11) + $\nu\text{CC}$ (50)   |
| 58 | 1190 | 6.24  | 1094.38 | $\nu\text{CC}$ (13) + $\delta\text{HCS}$ (48)   |
| 57 | 1187 | 15.51 | 733.15  | $\nu\text{CC}$ (11) + $\nu\text{CC}$ (11) + $\delta\text{HCC}$ (57)                             |
| 56 | 1149 | 3.33  | 521.94  | $\nu\text{CC}$ (35) + $\delta\text{HCC}$ (16) + $\delta\text{HCC}$ (24)                         |
| 55 | 1126 | 0.58  | 16.54   | $\delta\text{HCS}$ (91)   |
| 54 | 1077 | 2.78  | 506.28  | $\nu\text{SC}$ (24) + $\delta\text{CCC}$ (12) + $\delta\text{CCC}$ (35)                         |
| 53 | 1044 | 5.53  | 113.98  | $\nu\text{CC}$ (64) + $\delta\text{HCC}$ (22)   |
| 52 | 988  | 0.00  | 0.68    | $\delta\text{HCS}$ (66) + $\tau\text{CCCC}$ (22)  |
| 51 | 984  | 0.20  | 62.28   | $\nu\text{SC}$ (18) + $\nu\text{SC}$ (14) + $\delta\text{CCS}$ (42)                             |
| 50 | 969  | 33.53 | 4.47    | $\tau\text{HCCC}$ (87)  |
| 49 | 948  | 2.40  | 0.27    | $\tau\text{HCCC}$ (87)  |
| 48 | 889  | 13.39 | 60.34   | $\nu\text{NC}$ (12) + $\delta\text{CCC}$ (48) + $\delta\text{CCC}$ (13)                         |
| 47 | 870  | 0.75  | 3.92    | $\tau\text{HCCC}$ (85)  |
| 46 | 868  | 0.11  | 0.71    | $\tau\text{HCSC}$ (95)  |
| 45 | 863  | 0.33  | 37.23   | $\tau\text{HCCC}$ (64)  |
| 44 | 844  | 25.76 | 103.25  | $\nu\text{SC}$ (60)   |
| 43 | 839  | 24.53 | 434.23  | $\nu\text{SC}$ (52) + $\delta\text{SCC}$ (15)   |
| 42 | 806  | 29.01 | 9.58    | $\nu\text{SC}$ (41) + $\delta\text{HCS}$ (15) + $\delta\text{CCS}$ (31)                         |
| 41 | 777  | 46.02 | 0.49    | $\nu\text{SC}$ (50) + $\delta\text{CSC}$ (25)   |
| 40 | 775  | 40.66 | 1.09    | $\tau\text{HCCC}$ (66)  |
| 39 | 760  | 22.59 | 5.98    | $\tau\text{HCSC}$ (79)  |
| 38 | 739  | 5.90  | 100.68  | $\delta\text{CCC}$ (50) + $\delta\text{CCS}$ (15)   |
| 37 | 739  | 10.45 | 6.36    | $\tau\text{HCCC}(17)$ + $\tau\text{HCCC}(16)$ + $\tau\text{CNCC}(12)$ + $\tau\text{CCCC}(37)$   |
| 36 | 736  | 4.99  | 6.78    | $\nu\text{SC}$ (90)   |
| 35 | 715  | 3.59  | 18.62   | $\nu\text{SC}$ (30) + $\delta\text{CCS}$ (32) + $\delta\text{CCC}$ (11)                         |
| 34 | 672  | 41.34 | 14.51   | $\delta\text{CCS}$ (15) + $\delta\text{CCN}$ (34)   |
| 33 | 649  | 56.55 | 10.26   | $\tau\text{HCSC}$ (95)  |
| 32 | 630  | 2.67  | 35.22   | $\delta\text{CCS}$ (25) + $\delta\text{CCC}$ (17) + $\delta\text{CSC}$ (13)                     |
| 31 | 628  | 9.60  | 29.83   | $\delta\text{CCS}$ (12) + $\delta\text{CCN}$ (18)   |
| 30 | 623  | 1.72  | 9.74    | $\tau\text{CNCC}$ (28) + $\tau\text{CCCC}$ (12)   |
| 29 | 621  | 0.97  | 11.18   | $\nu\text{SC}$ (33) + $\delta\text{CCS}$ (12)   |
| 28 | 558  | 0.72  | 0.58    | $\tau\text{CCCC}$ (39) + $\tau\text{CCCC}$ (14) + $\tau\text{CCCC}$ (16)                        |
| 27 | 519  | 9.56  | 10.94   | $\delta\text{CCC}$ (26) + $\gamma\text{SCSC}$ (17)  |
| 26 | 515  | 9.12  | 17.87   | $\delta\text{CCC}$ (13) + $\gamma\text{SCSC}$ (53)  |
| 25 | 507  | 5.70  | 37.85   | $\nu\text{SC}$ (14) + $\delta\text{CCS}$ (53)   |
| 24 | 488  | 1.52  | 4.01    | $\tau\text{CSCC}$ (40) + $\tau\text{CCCC}$ (11)   |
| 23 | 479  | 2.64  | 175.49  | $\nu\text{SC}$ (32) + $\delta\text{CCS}$ (11) + $\delta\text{SCC}$ (19)                         |
| 22 | 444  | 3.19  | 7.60    | $\delta\text{CCS}$ (15) + $\delta\text{CCC}$ (31)   |
| 21 | 441  | 3.40  | 0.53    | $\tau\text{CCCC}$ (69)  |
| 20 | 432  | 17.84 | 6.28    | $\nu\text{SC}$ (10) + $\delta\text{CCS}$ (11) + $\delta\text{SCC}$ (16)                         |
| 19 | 420  | 0.03  | 2.95    | $\tau\text{SCCS}$ (88)  |

## Chapitre III : Etudes structurales et électroniques du TTF-CH=CH-BTA

|    |     |      |       |  |
|----|-----|------|-------|--|
| 18 | 360 | 2.52 | 3.18  | $\delta$ CCS (11) + $\delta$ CCC (24) + $\delta$ CCN (12)          |
| 17 | 347 | 0.34 | 7.33  | $\gamma$ SCCC(72)  |
| 16 | 308 | 0.88 | 67.12 | $\delta$ CCS (44)  |
| 15 | 286 | 0.26 | 1.53  | $\tau$ HCCC (14) + $\tau$ CCCS(52)                                 |
| 14 | 278 | 0.74 | 20.81 | $\nu$ SC (12) + $\delta$ CSC (23) + $\tau$ CCSC (21)               |
| 13 | 252 | 0.63 | 3.19  | $\tau$ CCSC (51)   |
| 12 | 211 | 1.86 | 1.84  | $\nu$ CC (10) + $\delta$ CSC (14)                                  |
| 11 | 201 | 1.03 | 5.36  | $\tau$ CCCC(19)+ $\tau$ CCCC(10)+ $\tau$ CSCC(21)+ $\tau$ CCCC(11) |
| 10 | 183 | 0.06 | 2.52  | $\tau$ CCCC(22)+ $\tau$ CCCC(15)+ $\tau$ CCCS(13)+ $\tau$ CCCC(18) |
| 9  | 128 | 0.52 | 1.73  | $\nu$ CC (11) + $\delta$ CCC (57)                                  |
| 8  | 105 | 0.95 | 2.46  | $\tau$ CCCS (41) + $\tau$ CCCC (22)                                |
| 7  | 91  | 0.58 | 1.64  | $\delta$ CCS (46) + $\tau$ CSCC (26)                               |
| 6  | 80  | 1.36 | 0.51  | $\delta$ CCS (24) + $\tau$ CSCC (54)                               |
| 5  | 68  | 2.84 | 0.36  | $\tau$ CCSC (75)   |
| 4  | 45  | 0.19 | 5.92  | $\tau$ CCCS (10) + $\tau$ CCSC (50)                                |
| 3  | 32  | 0.34 | 2.56  | $\delta$ CCC (71)  |
| 2  | 22  | 0.07 | 1.46  | $\delta$ CCC (81)  |
| 1  | 18  | 0.95 | 3.85  | $\tau$ CCSC (66)   |

v: Elongation (Stretching),  $\delta$ : Déformation angulaire (Bending),  $\tau$ : Torsion,  $\gamma$ : Hors du plan (Out-of-plane).



**Figure III.6.** Spectres calculés de TTF-CH=CH-BTA a) FT-IR b) FT-Raman.

## Chapitre III : Etudes structurales et électroniques du TTF-CH=CH-BTA

### a) Vibrations C-H

Généralement, les composés non aromatiques présentent des vibrations d'élongations C-H dans la région spectral 3100-3000 [38]. Notre composé présente 10 vibrations d'élongations C-H. Les pics correspondant à ces vibrations se produisent à des fréquences de 3230, 3218, 3209, 3191, 3161 cm<sup>-1</sup>. Ces résultats montrent un excellent accord avec les valeurs spectrales enregistrées (3051 cm<sup>-1</sup>) [39-41]. Le PED correspondant à cette vibration est en mode pur, contribuant à 81-100%, comme indiqué dans le tableau III.5.

### b) Vibrations C=C

Les vibrations d'élongation C=C dans les composés aromatiques se produisent dans la région 1650-1430 cm<sup>-1</sup> [38]. D'autre part, la molécule TTF a trois modes d'élongation C=C: deux activités Raman : a<sub>g</sub>(v<sub>2</sub>) = 1555 cm<sup>-1</sup>, a<sub>g</sub>(v<sub>3</sub>) = 1518 cm<sup>-1</sup> et une activité IR (v<sub>14</sub>) = 1530 cm<sup>-1</sup> [42]. Les vibrations d'élongation C=C du présent composé sont observées avec une forte intensité à 1473 et 1428 cm<sup>-1</sup> [39-41]. Les fréquences calculées correspondantes sont 1637, 1612 et 1593 cm<sup>-1</sup> pour la partie TTF, 1678 cm<sup>-1</sup> pour l'espaceur éthylène et 1646 à 1593, 1363 et 1229 pour la partie BTA.

### c) Vibrations C=N

La vibration d'élongation C=N dans le composé benzothiazole est observée à 1630 cm<sup>-1</sup> [43]. La vibration d'élongation C=N du présent composé est observée à 1599 cm<sup>-1</sup> [39-41]. Cette valeur est cohérente avec la valeur calculée théoriquement (1534 cm<sup>-1</sup>), avec une distribution d'énergie potentielle de 60%.

### d) Vibrations C-S

Les vibrations d'élongations affectées à la liaison C-S se produisent dans les régions 700-600 cm<sup>-1</sup> [38]. La molécule TTF a trois modes d'élongation C-S: deux activités IR a<sub>g</sub> = 740 cm<sup>-1</sup>, a<sub>g</sub> = 472 cm<sup>-1</sup> et une activité Raman = 471 cm<sup>-1</sup> [42]. Les valeurs calculées théoriquement sont 844, 839, 777 et 736 cm<sup>-1</sup>. Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs expérimentales (646, 751, 951, 988 cm<sup>-1</sup>) [39-41].

### III.3.2.3. Analyse des charges atomiques (APT)

Les valeurs de charges atomiques optimisées du TTF-CH=CH-BTA par la méthode DFT/B3LYP/6-31G\*\* sont reportées dans le tableau III.5.

## Chapitre III : Etudes structurales et électroniques du TTF-CH=CH-BTA

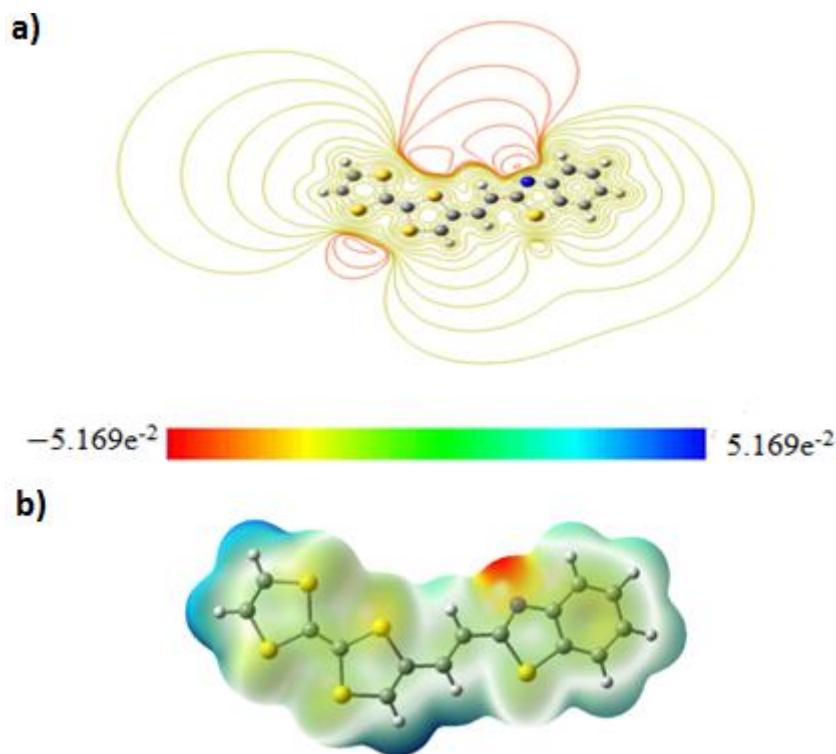
**Tableau III.5.** Résultats de calcul des charges APT de TTF-CH=CH-BTA.

| Atomes | Charges | Atomes | Charges |
|--------|---------|--------|---------|
| S1     | -0.13   | C8     | -0.24   |
| S2     | -0.17   | C9     | 0.69    |
| S3     | -0.19   | C10    | 0.09    |
| S4     | -0.39   | C11    | -0.03   |
| C1     | 0.01    | C12    | 0.03    |
| C2     | 0.00    | C13    | -0.08   |
| C3     | 0.23    | C14    | -0.09   |
| C4     | 0.05    | C15    | 0.08    |
| C5     | -0.15   | S5     | -0.20   |
| C6     | 0.31    | N      | -0.52   |
| C7     | 0.32    |        |         |

L'analyse de la charge atomique de TTF-CH=CH-BTA montre que l'atome d'azote dans l'unité benzothiazole possède la charge la plus négative d'une valeur à -0,52. Les atomes de soufre sont également négatifs avec des valeurs comprises entre -0,13 à -0.39. Cela confirme que l'azote est plus électronégatif que le soufre, qui suggère que l'atome d'azote est de site réactif pour l'attaque métallique, entraînant de ce fait une coordination cette molécule avec les ions métalliques par l'azote. L'atome de C(9) dans l'unité benzothiazole est le plus positif (0,69) ainsi que la plupart des autres à l'exception de C(5), C(8), C(14) et C(13), qui ont des valeurs négatives de 0,15, 0,24, 0,09 et 0,08, respectivement.

### III.3.2.4. Potentiel électrostatique moléculaire (PEM)

Pour visualiser la distribution de charge dans la molécule TTF-CH=CH-BTA nous avons choisi d'utiliser le potentiel électrostatique sous la forme d'un tracé de contour à deux dimensions (2D) et le potentiel électrostatique moléculaire à trois dimensions, qui permet de déterminer les sites les plus réactifs aux attaques métalliques, à savoir les attaques électrophiles et nucléophiles. Le contour 2D et le potentiel électrostatique moléculaire ont été optimisés en phase gazeuse par la méthode DFT/B3LYP/6-31G\*\*. Les graphiques obtenus sont illustrés par les figures ci-dessous (III.7). Les zones les plus négatives sont représentées en rouge, alors que les zones les plus positives sont représentées en bleu. Les zones intermédiaires sont représentées en vert et en jaune.



**Figure III.7.** Potentiel électrostatique moléculaire du TTF-CH=CH-BTA : a) Carte de contour 2D, b) MEP.

Le potentiel le plus négatif se localise uniquement autour de l'atome d'azote, tandis que la couleur bleue est périphérique, spécialement au niveau des atomes d'hydrogène externes pour l'unité TTF. Un effet un peu moins intense concerne plutôt les liaisons C-H pour l'unité BTA. Ces points émergent également des contours 2D, où les points rouges représentent le potentiel négatif dans les régions situées au-dessus de l'atome d'azote et les deux points soufrés d'unité TTF latérale. Au lieu de cela, le potentiel positif augmente autour de tous les atomes d'hydrogène. En conclusion, le MEP suggère principalement une possible attaque électrophile de l'atome d'azote avec une possibilité d'attaque électrophile également pour deux atomes de soufre de TTF.

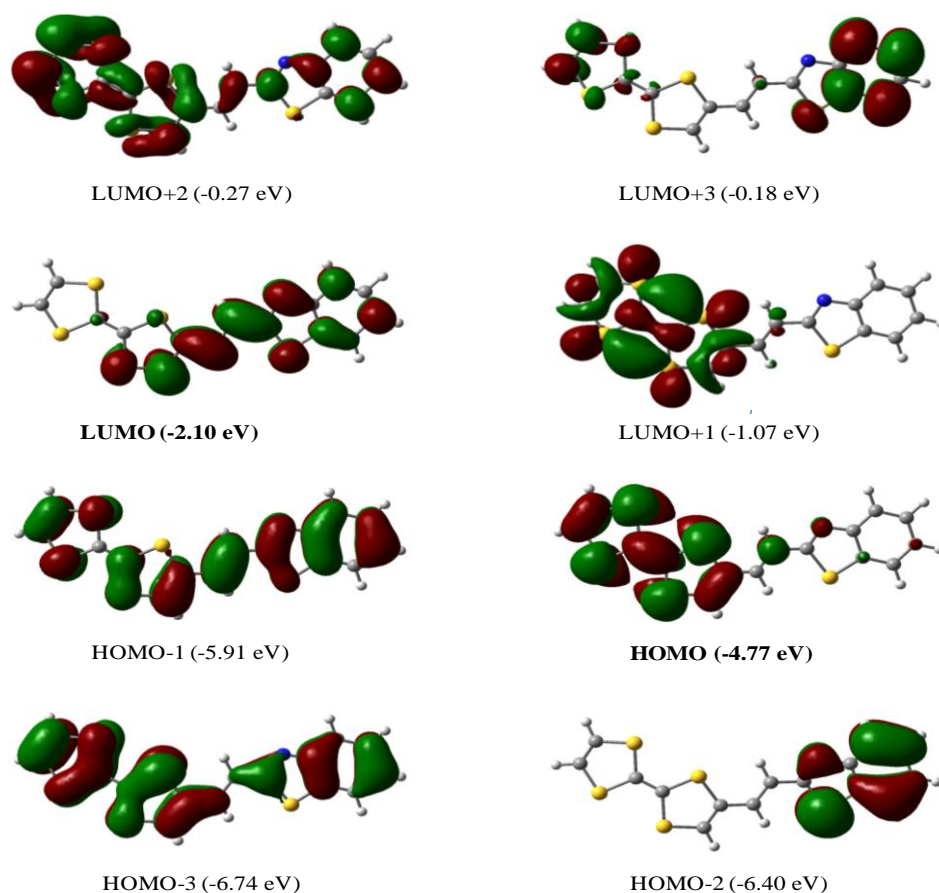
### III.3.2.5. Analyse des orbitales frontalières

La figure III.8 représente les orbitales moléculaires (OM) optimisées de la molécule TTF-CH=CH-BTA (de HOMO-2 à LUMO+3) où HOMO et LUMO (orbitale la plus basse vacante) jouent un rôle important dans le transfert de charge intermoléculaire (ICT). Les caractéristiques topologiques de ces niveaux énergétiques sont importantes pour interpréter la stabilité cinétique (et par conséquent la potentielle de la réactivité chimique) ainsi que d'autres



## Chapitre III : Etudes structurales et électroniques du TTF-CH=CH-BTA

propriétés telles que, par exemple, les propriétés optiques [44,45]. Comme il était prévisible, tous les niveaux adressés ont un caractère pour planaire globale pour la molécule.



**Figure III.8.**Présentation des orbitales moléculaires (de HOMO-2 à LUMO+3)de TTF-CH=CH-BTA.

Le gap énergétique calculé (HOMO-LUMO) peut atteindre 2,67 eV avec l'orbitale HOMO est localisée essentiellement sur le fragment TTF, tandis que l'orbitale LUMO est répartie sur l'accepteur et le cycle dithiole lié. L'énergie de l'orbitale HOMO ( $E_{\text{HOMO}} = -4,77$  eV) confirme que l'unité TTF est le très bon pouvoir donneur  $\pi$  dans la molécule TTF-CH=CH-BTA.

### III.3.2.6.Analyse spectrale UV-Vis

Les énergies d'excitation ont été calculées à l'aide de la méthode DFT dépendante du temps (TD-DFT) [23] afin d'analyser les principales transitions composant ce spectre. Les résultats obtenus tels que, les valeurs des longueurs d'onde ( $\lambda$ ) en nm, les énergies d'excitation ( $E_{ex}$ ) en eV, les valeurs des forces de l'oscillateur ( $f$ ), ainsi que les contributions des orbitales moléculaires dans chaque transition sont regroupés dans le tableau III.6. La figure III.9

### Chapitre III : Etudes structurales et électroniques du TTF-CH=CH-BTA

représente le spectre d'absorption théorique de la molécule étudiée. Le spectre UV-Visible expérimental de la molécule TTF-CH=CH-BTA a été enregistré par Fujiwara *et al.* [37] dans le chloroforme à température ambiante. Ce spectre montre deux bandes d'absorption, l'une de transfert de charge située à 338 nm et l'autre à 500 nm [37]. Les longueurs d'onde théoriques correspondantes sont estimées respectivement à 325 et 486 nm, selon la figure III.9.

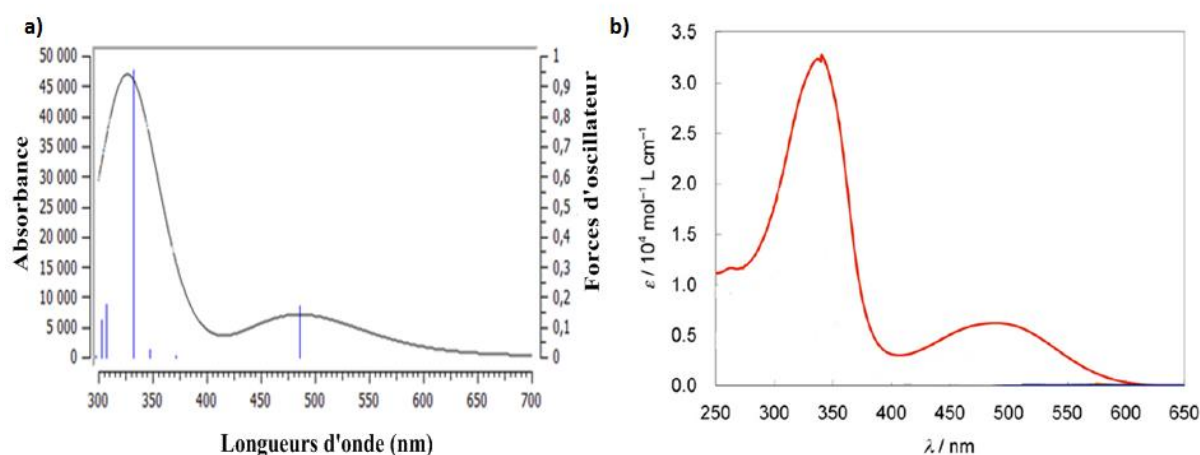
**Tableau III.6.** Transitions électroniques de la molécule TTF-CH=CH-BTA obtenues par la méthode TD-DFT/B3LYP /6-31G\*\*.

| Transitions | $\lambda_{calc}$ [nm] | Energé (eV) | $f$   | Caractère des OM  |
|-------------|-----------------------|-------------|-------|---|
| S0→S1       | 486                   | 2.551       | 0.171 | HOMO→LUMO (98.4%)   |
| S0→S4       | 331                   | 3.738       | 0.953 | HOMO-2→LUMO (2.4%)<br>HOMO-1→LUMO (85.5%)<br>HOMO→LUMO+3 (7.7%)                         |
| S0→S5       | 307                   | 4.039       | 0.174 | HOMO-2→LUMO (30.3%)<br>HOMO-1→LUMO (2.5%)<br>HOMO-1→LUMO+1(2.4%)<br>HOMO→LUMO+3 (57.7%) |
| S0→S6       | 303                   | 4.094       | 0.124 | HOMO-2→LUMO (60%)<br>HOMO-1→LUMO (7.5%)<br>HOMO→LUMO+3 (22.1%)                          |

Les résultats du tableau III.6 montrent que la transition qui se passe de l'état fondamental au premier état excité (S0→S1) à 486 nm correspond à la transition d'HOMO vers LUMO avec une contribution de 98.4%. La transition la plus intense correspondante à la force d'oscillateur la plus importante (0.953). Elle se produit de l'état fondamental au quatrième état excité S0→S4. Cette transition est principalement liée aux transitions HOMO-1→LUMO avec une contribution de 85.5%.



## Chapitre III : Etudes structurales et électroniques du TTF-CH=CH-BTA



**Figure III.9.** Spectre d'absorption électronique a) théorique et b) expérimentale de TTF-CH=CH-BTA.

### III.3.2.7. Descripteurs de réactivité globale

Les indices globaux de réactivité tels que le potentiel d'ionisation (I), l'affinité électronique (A), l'électronégativité ( $\chi$ ), la dureté chimique ( $\eta$ ), la mollesse (S), le potentiel chimique ( $\mu$ ) et le indice d'électrophilicité ( $\omega$ ) ont été examinés à partir des énergies HOMO et LUMO en phase gazeuse pour avoir des informations sur la stabilité chimique du TTF-CH=CH-BTA. Ces données sont regroupées dans le tableau.III.7.

**Tableau III.7.** Indices de réactivité du TTF-CH=CH-BTA.

| Paramètres                         | Valeurs |
|------------------------------------|---------|
| Potentiel d'ionisation (I) (eV)    | 4.77    |
| Affinité électronique (A) (eV)     | 2.10    |
| Electronégativité ( $\chi$ ) (eV)  | 3.43    |
| Potentiel chimique ( $\mu$ ) (eV)  | -3.43   |
| Dureté chimique ( $\eta$ ) (eV)    | 1.33    |
| Mollesse (S) ( $\text{eV}^{-1}$ )  | 0.75    |
| Electrophilicité ( $\omega$ ) (eV) | 4.42    |

Comme nous l'avons d'écrit dans le chapitre II, l'énergie correspondant à HOMO représente le potentiel d'ionisation (I) de la molécule et la LUMO correspondante à la valeur d'affinité électronique (A) :

$$I = -E_{\text{HOMO}} \text{ et } A = -E_{\text{LUMO}}(1)$$

## Chapitre III : Etudes structurales et électroniques du TTF-CH=CH-BTA

Les équations utilisées pour mesurer le potentiel chimique ( $\mu$ ), la dureté ( $\eta$ ) et l'électronégativité ( $\chi$ ) sont définies comme:

$$\mu = - (I + A) / 2 \quad \text{et} \quad \eta = (I - A) / 2 \quad (2)$$

À partir du potentiel chimique électronique ( $\mu$ ) et de la dureté chimique ( $\eta$ ) peuvent être évalués d'autres indices globaux comme la mollesse ( $S$ ) ou l'indice d'électrophilicité ( $\omega$ )

$$S = 1 / \eta \quad \text{et} \quad \omega = \mu^2 / 2\eta \quad (3)$$

Notons ici que le potentiel d'ionisation ( $I$ ) est défini comme la quantité d'énergie nécessaire pour éliminer un électron d'une molécule. De plus, une énergie d'ionisation élevée indique une stabilité élevée, donc une inertie chimique. Tandis qu'une énergie d'ionisation faible indique une tendance de la molécule à la réactivité. L'affinité électronique ( $A$ ) est définie comme l'énergie libérée lorsqu'un électron est ajouté à une molécule neutre; par conséquent, une valeur élevée ( $A$ ) indique la tendance de la molécule à conserver ses électrons. Un potentiel chimique négatif ( $\mu$ ) indique la stabilité moléculaire ou la difficulté de la molécule à se décomposer en ses éléments. La dureté ( $\eta$ ) caractérise la résistance du nuage électronique moléculaire à la déformation lors de petites perturbations. Un grand gap énergétique HOMO-LUMO indique une molécule dure ayant une faible polarisabilité et de faibles activités chimiques et biologiques mais une susceptibilité cinétique élevée. Alors qu'un faible gap énergétique HOMO-LUMO indique une molécule molle présentant polarisabilité ainsi que des activités chimiques et biologiques plus fortes avec une faible susceptibilité cinétique. L'indice d'électrophilicité ( $\omega$ ) d'une molécule est une mesure de son énergie de stabilisation suite à l'ajout d'une charge électronique externe ou de sa résistance pour échanger l'électron avec le système [46]. Pour le composé étudié, les valeurs calculées du potentiel d'ionisation, de l'affinité électronique, de l'électronégativité, du potentiel chimique, de la dureté, de la mollesse et de l'électrophilicité étaient respectivement de 4,77, 2,10, 3,43, -3,43, 1,33, 0,75 et 4,44 eV. Notez que l'énergie d'ionisation élevée et le potentiel chimique négatif ( $\mu$ ) indiquent la stabilité, c'est-à-dire que la molécule ne se décompose pas spontanément en ses éléments.

### III.3.2.8. Indice de réactivité locale

## Chapitre III : Etudes structurales et électroniques du TTF-CH=CH-BTA

Le tableau.III.8 présente les valeurs des indices calculés en utilisant la méthode DFT/B3LYP / 6-31G (d, p) à l'aide de la charge atomique APT de la molécule TTF-CH=CH-BTA.

**Tableau III.8.** Valeurs de la fonction de Fukui du composé TTF-CH=CH-BTA.

| Atomes | $f^-$  | $f^+$  | $f^0$  |
|--------|--------|--------|--------|
| S1     | 0.059  | 0.368  | 0.213  |
| S2     | 0.038  | 0.107  | 0.073  |
| S3     | 0.084  | 0.364  | 0.224  |
| S4     | -0.177 | 0.736  | 0.279  |
| C1     | -0.035 | -0.359 | -0.197 |
| C2     | 0.020  | -0.107 | -0.043 |
| C3     | 0.192  | 0.698  | 0.445  |
| C4     | -0.190 | -0.728 | -0.459 |
| C5     | -0.886 | 0.927  | 0.020  |
| C6     | 0.680  | -0.788 | -0.054 |
| C7     | 0.633  | -1.108 | -0.237 |
| C8     | 0.145  | 1.100  | 0.622  |
| C9     | -0,461 | -1.072 | -0.766 |
| C10    | -0.728 | -0.715 | -0.722 |
| C11    | 0.173  | 0.137  | 0.155  |
| C12    | -0.286 | -0.197 | -0.241 |
| C13    | 0.326  | 0.142  | 0.234  |
| C14    | -0.160 | -0.200 | -0.180 |
| C15    | 0.329  | 0.281  | 0.305  |
| S(29)  | 0,088  | 0,185  | 0,136  |
| N(30)  | 0,799  | 0,890  | 0,844  |

Les paramètres de réactivité locale du tableau (III.8) indiquent que l'atome d'azote N est le site le plus réactif pour les attaques électrophiles et de radicaux libres, tandis que le C(8) éthylénique est le plus favorable aux attaques nucléophiles.

### III.3.2.9.Orbitales naturelles de liaison (NBO)

L'analyse NBO est une méthode fiable pour examiner les propriétés de transfert de charge et la nature des liaisons intra et intermoléculaires d'un système moléculaire. La localisation électronique implique qu'une orbitale à valence occupée de type Lewis (donneur) subit une diminution de son occupation en raison de la densité électronique, qui est déplacée vers une autre région que la molécule (accepteur). La théorie de perturbation du second ordre appliquée montre une certaine réduction d'énergie associée à ces effets. Pour chaque donneur (NBO (i)) et accepteur (NBO (j)), l'intensité de l'interaction de localisation ou de l'énergie de

### Chapitre III : Etudes structurales et électroniques du TTF-CH=CH-BTA

stabilisation (E(2)) associée à la redistribution des électrons entre les côtés donneur et accepteur peut être formulée au second ordre par une baisse d'énergie [47-49]:

$$E^{(2)} = -q_i \frac{(F_{ij})^2}{\varepsilon_i - \varepsilon_j} \quad (4)$$

où:  $q_i$  est l'occupation de l'orbitale donneur;  $\varepsilon_i$  et  $\varepsilon_j$  sont les énergies des orbitales NBO donneur et accepteur, respectivement;  $F_{ij}$  est élément de la matrice de Fock entre les orbitales NBO (i) et (j). Les données extraites de l'analyse de la théorie des perturbations de second ordre de la matrice de Fock de TTF-CH=CH-BTA sont présentées dans le tableau.III.9.

**Tableau III.9.** Analyse de la théorie de perturbation du second ordre de la matrice de Fock dans la base NBO de la molécule TTF-CH=CH-BTA optimisée au niveau du calcul DFT/B3LYP/6-31G\*\*.

| Donneur(i)      | ED(e) | Accepteur(j)       | ED(e) | E(2)<br>Kcal/mol | E(j)-E(i)<br>a.u | F(i,j)<br>a.u |
|-----------------|-------|--------------------|-------|------------------|------------------|---------------|
| $\pi$ (C5-C6)   | 1.89  | $\pi^*$ (C7-C8)    | 0.18  | 14.58            | 0.34             | 0.063         |
| $\pi$ (C7-C8)   | 1.84  | $\pi^*$ (C5-C6)    | 0.29  | 16.18            | 0.28             | 0.062         |
| $\pi$ (C7-C8)   | 1.84  | $\pi^*$ (C9-N)     | 0.35  | 17.71            | 0.28             | 0.066         |
| $\pi$ (C9-N)    | 1.85  | $\pi^*$ (C7-C8)    | 0.18  | 11.43            | 0.35             | 0.057         |
| $\pi$ (C9-N)    | 1.85  | $\pi^*$ (C10-C11)  | 0.48  | 17.10            | 0.33             | 0.074         |
| (C10-C11)       | 1.62  | $\pi^*$ (C9-N)     | 0.35  | 12.85            | 0.26             | 0.052         |
| $\pi$ (C10-C11) | 1.62  | $\pi^*$ (C15-C14)  | 0.30  | 16.31            | 0.30             | 0.064         |
| $\pi$ (C10-C11) | 1.62  | $\pi^*$ (C12-C13)  | 0.32  | 18.95            | 0.29             | 0.067         |
| $\pi$ (C15-C14) | 1.70  | $\pi^*$ (C10-C11)  | 0.48  | 20.51            | 0.26             | 0.069         |
| $\pi$ (C15-C14) | 1.70  | $\pi^*$ (C12-C13)  | 0.32  | 19.87            | 0.28             | 0.067         |
| $\pi$ (C12-C13) | 1.69  | $\pi^*$ (C10-C11)  | 0.48  | 18.71            | 0.27             | 0.066         |
| $\pi$ (C12-C13) | 1.69  | $\pi^*$ (C15-C14)  | 0.30  | 18.34            | 0.29             | 0.065         |
| LP (2) S1       | 1.78  | $\pi^*$ (C1-C2)    | 0.21  | 21.84            | 0.26             | 0.067         |
| LP (2) S1       | 1.78  | $\pi^*$ (C3-C4)    | 0.40  | 17.47            | 0.25             | 0.062         |
| LP (2) S2       | 1.78  | $\pi^*$ (C1-C2)    | 0.21  | 21.70            | 0.26             | 0.067         |
| LP (2) S2       | 1.78  | $\pi^*$ (C3-C4)    | 0.40  | 17.34            | 0.25             | 0.062         |
| LP (2) S3       | 1.80  | $\pi^*$ (C3-C4)    | 0.40  | 16.06            | 0.25             | 0.060         |
| LP (2) S3       | 1.80  | $\pi^*$ (C5-C6)    | 0.29  | 19.81            | 0.25             | 0.064         |
| LP (2) S4       | 1.75  | $\pi^*$ (C3-C4)    | 0.40  | 16.16            | 0.26             | 0.060         |
| LP (2) S4       | 1.75  | $\pi^*$ (C5-C6)    | 0.29  | 23.11            | 0.26             | 0.069         |
| LP (2) S5       | 1.70  | $\pi^*$ (C9-N)     | 0.35  | 24.32            | 0.25             | 0.071         |
| LP (2) S5       | 1.70  | $\pi^*$ (C10-C11)  | 0.48  | 17.74            | 0.27             | 0.064         |
| LP (1) N        | 1.88  | $\sigma^*$ (C9-S5) | 0.09  | 18.61            | 0.52             | 0.088         |

E(2) : Energie de stabilisation.

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

F(i,j) : Elément de la matrice de Fock entre les orbitales NBO (i) et (j).

LP : Doublets non-liants de type Lewis.

ED(e) : Occupation électronique.

Les résultats ci-dessus indiquent que dans la molécule, l'interaction la plus importante est celle qui existe entre le doublet non-liant S(5) avec l'orbitales anti-liante  $\pi^*$  (C9-N) et le S (4)

## Chapitre III : Etudes structurales et électroniques du TTF-CH=CH-BTA

avec l'orbitales vacante anti-liante  $\pi^*$  (C5-C6). Dans ces cas, les stabilisations correspondantes sont de 24,32 et 23,11 kcal/mol, respectivement. De manière correspondante, un important transfert d'énergie est observé dans les interactions par paires mentionnées. En particulier, les transferts d'électrons aux niveaux de  $\pi^*$  (C12-C13) et de  $\pi^*$  (C7-C8) induisent des énergies de stabilisation significatives de 18,95 et 14,58 kcal mol<sup>-1</sup>, respectivement.

### III.3.2.10. Propriétés optiques non linéaires (ONL)

Les propriétés telles que le moment dipolaire ( $\mu$ ), la polarisabilité ( $\alpha_{ij}$ ) et la première hyperpolarisabilité ( $\beta_{ijj}$ ), où ( $i, j = x, y, z$ ) sont liés aux propriétés optiques non linéaires. Ces propriétés sont intéressantes pour la création de la structure moléculaire et l'assemblage de matériaux organiques.

Les paramètres ( $\mu, \alpha_{ij}, \beta_{ijj}$ ) ont été calculés par la méthode DFT/B3LYP/6-31G\*\*. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau. III.10. Les équations utilisées pour calculer la grandeur du moment dipolaire total ( $\mu_{tot}$ ), la polarisabilité isotrope moyenne ( $\langle\alpha\rangle$ ), l'anisotropie de la polarisabilité  $\Delta\alpha$  et le première hyperpolarisabilité ( $\beta_{tot}$ ) sont les suivantes [50]:

$$\mu_{tot} = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2} \quad (5)$$

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

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

$$\beta_{tot} = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2} \quad (8)$$

Où:  $\beta_i$  ( $i = x, y, z$ ) combine les différentes quantités

$$\beta_i = (1/3) \sum_{j=x,y,z} (\beta_{ijj} + \beta_{jij} + \beta_{jji}) \quad (9)$$

et la polarisabilité ( $\alpha_{ij}$ ) et les tenseurs d'hyperpolarisabilité ( $\beta_{ijj}$ ) sont ainsi calculés exprimés en unités électroniques (esu) ( $\alpha$ ; 1 au =  $0,1442 \times 10^{-24}$ esu,  $\beta$ ; 1 au =  $8,6393 \times 10^{-33}$ esu).

**Tableau III.10.** Les moments dipolaires  $\mu$ , la polarisabilité  $\alpha$ , la polarisabilité isotrope moyenne ( $\langle\alpha\rangle$ ), l'anisotropie de la polarisabilité  $\Delta\alpha$  et la première hyperpolarisabilité  $\beta_{tot}$  de TTF-CH=CH-BTA.

| dipole moment (D) |         | Polarizabilité (a.u)       |                     | Hyperpolarisabilité(a.u) |           |
|-------------------|---------|----------------------------|---------------------|--------------------------|-----------|
| $\mu_x$           | -0.3817 | $\alpha_{xx}$              | 508.235             | $\beta_{xxx}$            | -5173.75  |
| $\mu_y$           | -0.3028 | $\alpha_{xy}$              | -21.728             | $\beta_{xxy}$            | 468.315   |
| $\mu_z$           | 2.3528  | $\alpha_{yy}$              | 255.661             | $\beta_{xyy}$            | -13.584   |
| $\mu$             | 2.4027  | $\alpha_{xz}$              | 9.3152              | $\beta_{yyy}$            | -9.190    |
|                   |         | $\alpha_{yz}$              | -20.169             | $\beta_{xxz}$            | -33.632   |
|                   |         | $\alpha_{zz}$              | 125.862             | $\beta_{xyz}$            | 52.649    |
|                   |         | $\langle \alpha \rangle$   | 296.586             | $\beta_{yyz}$            | 35.771    |
|                   |         | $\langle \alpha \rangle^a$ | 43.949 <sup>a</sup> | $\beta_{xzz}$            | 44.934    |
|                   |         | $\langle \alpha \rangle^b$ | 43.949 <sup>b</sup> | $\beta_{yzz}$            | -13.088   |
|                   |         | $\Delta \alpha^a$          | 49.912              | $\beta_{zzz}$            | 15.922    |
|                   |         |                            |                     | $\beta_{tot}$            | 5161.57   |
|                   |         |                            |                     | $\beta_{tot}^c$          | 44592.368 |

<sup>a</sup>  $\langle \alpha \rangle$  est donné en  $10^{-24}$  (esu); <sup>b</sup>  $\langle \alpha \rangle$  est donné en ( $\text{\AA}^3$ ); <sup>c</sup>  $\beta_{tot}$  est donné en  $10^{-33}$  (esu).

Le comportement NLO d'une molécule est déterminé en comparant le moment dipolaire total ( $\mu_{tot}$ ) et l'hyperpolarisabilité moyenne au premier ordre ( $\beta_{tot}$ ) avec les valeurs correspondantes de l'urée [51]. Les valeurs de  $\mu_{tot}$ ,  $\alpha$ ,  $\beta_{tot}$  d'urée sont 1,373 Debye, 3,831  $\text{\AA}^3$  et  $0,3728 \times 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu}$ , respectivement. Les données ci-dessus montrent que les valeurs  $\mu$  et  $\beta$  de TTF-CH=CH-BTA sont supérieures à celles de l'urée, donc conformant l'efficacité de TTF-CH=CH-BTA en tant qu'agent ONL.

### III.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence :

- ✓ La structure moléculaire et les propriétés électroniques de la molécule TTF et de son cation et dication. Les géométries optimisées montrent un bon accord avec les données expérimentales. L'analyse des orbitales moléculaires montre que l'orbitale HOMO est responsable de la géométrie de la molécule TTF puisque dès qu'on soustrait un électron on obtient un changement structurel significatif.
- ✓ La structure moléculaire et les résultats d'analyse vibrationnelle de la molécule TTF-CH=CH-BTA ainsi que ses propriétés électroniques. La géométrie moléculaire optimisée montre un bon accord avec les données expérimentales. Une analyse de la charge atomique partielle a montré une charge négative maximale au niveau de l'atome d'azote, alors que les atomes de carbone adjacents sont évidemment positifs. Ces données sont en accord avec

### Chapitre III : Etudes structurales et électroniques du TTF-CH=CH-BTA

les caractéristiques de la surface PEM, qui montrent clairement la région la plus négative de l'atome d'azote. Une étude de la topologie d'OM a montré que l'HOMO est localisé essentiellement sur le fragment TTF, tandis que l'orbitale LUMO est répartie sur l'accepteur et le cycle dithiole lié. Les différentes transitions électroniques dans le composé étudié ont été déterminées par la méthode TD-DFT. Les longueurs d'onde théoriques obtenues sont estimées à 325 et 486 nm. Ces résultats sont en accord avec les transitions électroniques observées dans le spectre UV-Visible expérimental. Les descripteurs de la réactivité chimique indiquant que la molécule TTF-CH=CH-BTA est une molécule raisonnablement molle à haute polarisabilité et activité chimique. Enfin, les propriétés d'optique non linéaire (ONL) calculées ont confirmé la nature de TTF-CH=CH-BTA en tant que matériau ONL potentiellement puissant.

### Références bibliographiques

1. L. Ouahab, *Multifunctional Molecular Materials*. (CRC Press, 2013).
2. J. Yamada, T. Sugimoto, *TTF Chemistry: Fundamentals and Applications of Tetrathiafulvalene*, Springer, Tokyo, 2004.
3. A. Gorgues, P. Hudhomme, M. Sallé, *Chem. Rev.*, 2004, 104, 5151.
4. N. Martín, L. Sanchez, B. Illescas, I. Pérez, *Chem. Rev.*, 1998, 98, 2527.
5. M. S. Salom, these de doctorat, Multifunctional Materials based on TTF-PTM dyads: towards new Molecular Switches, Conductors and Rectifiers, Université de Barcelona, 2016, 3.
6. L. Yao, S. Zhang, R. Wang, W. Li, F. Shen. *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2014, 53, 2119.
7. F. Bures, *RSC Adv.*, 2014, 4, 58826.
8. R. M. Metzger, *Chem. Rev.*, 2015, 115, 5056.
9. A. A. Gorshelev, A. V. Naumov, I. Y. Eremchev, Y. G. Vainer, L. Kador, *Chem. Phys. Chem.*, 2010, 11, 182-187.
10. N. Martín, L. Sánchez, B. Illescas, I. Pérez, *Chem. Rev.*, 1998, 98, 2527.
11. M. Bendikov, F. Wudl, D. F. Perepichka, *Chem. Rev.*, 2004, 104, 4891.
12. A. Gorgues, P. Hudhomme, M. Sallé, *Chem. Rev.*, 2004, 104, 5151.
13. A. Jana, S. Bähring, M. Ishida, S. Goeb, D. Canevet, M. Salle, J. O. Jeppesen et J. L. Sessler, *Chem. Soc. Rev.*, 2018, 47, 5614
14. R. M. Metzger, *Acc. Chem. Res.*, 1999, 32, 950.
15. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma,



### Chapitre III : Etudes structurales et électroniques du TTF-CH=CH-BTA

- O. Farkas, J. B. Foresman, et D. J. Fox, *Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.*
16. R. Dennington, T. A. Keith, J. M. Millam, *GaussView, Version 6., Semichem Inc., Shawnee Mission, KS 2016.*
  17. Chemcraft, Release 1.4, <http://www.Chemcraftprog.com/>.
  18. ChemOffice protocol; 2017. Available from: <http://www.cambridgesoft.Com/>.
  19. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 5648.
  20. C. Lee, W. Yang, et R. G. Parr, *Phys. Rev. B.*, **1988**, 37, 785.
  21. W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1969**, 51, 2657.
  22. M.H. Jamroz, Vibrational energy distribution analysis VEDA4 program, Warsaw, 2004-2010.
  23. E. Runge et E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.*, **1984**, 52, 997.
  24. C.H. Wei, *Acta Crystallogr.*, **1985**, 41, 1768.
  25. R. C. Wheland, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 3926.
  26. P. Nielsen, A. Epstein et D. Sandman, *Solid State Commun.*, **1974**, 15, 53.
  27. J. Torrance et B. Silverman, *Phys. Rev.*, **1977**, 15, 788.
  28. J. Ladlk, A. Karpfen, G. Stollhoff, P. Fulde, *Chem. Phys.*, **1975**, 7, 267.
  29. I. Hargittai, J. Brunvollb, M. Kolonit, C. V. Khodorkovskiyd, *J. Mol. Struct.*, **1994** 317, 273.
  30. C.Katan, *J. Chem. Phys.*, **1999**, 103, 1407.
  31. R. Liu, X. Zhou, H. Kasmai, *Spectrochim. Acta A.*, **1997**, 53, 1241.
  32. A. F. Garito et A. J. Heeger, *Accounts Chem. Res.*, **1974**, 7, 232.
  33. C. Katayama, M. Honda, H. Kumagai, J. Tanaka, G. Saito, H. fnokuchi, *Bull. Chem. Soc.*, **1995**, 58, 2272.
  34. P. R. Ashton, V. Balzani, J. Becher, A. Credi, M. C. T. Fyfe, | G. Mattersteig, | S. Menzer, M. B. Nielsen, F. M. Raymo, J. Fraser Stoddar, M. Venturi, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 3951-3957.
  35. N. Martin, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 7025-7027.
  36. M. M. Ferreira, E. Suto, *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 8844-8849.
  37. H. Fujiwara, S. Yokota, S. Hayashi, S. Takemoto, H. Matsuzaka, *Phys. B.*, **2010**, 405, S15.
  38. B. Stuart, *infrared spectroscopy: fundamentals applications.*, **2004**, Wiley, Chichester, England.
  39. S. Yokota, K. Tsujimoto, S. Hayashi, F. Pointillart, L. Ouahab, H. Fujiwara, *Inorg.*

### Chapitre III : Etudes structurales et électroniques du TTF–CH=CH–BTA

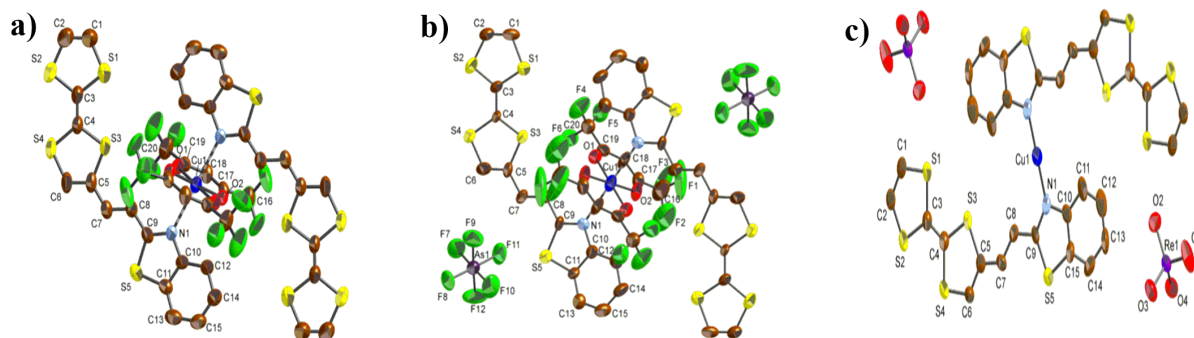
- Chem.*, **2013**, 52, 6543-6550.
40. Y. Kishi, L. Cornet, F. Pointillart, F. Riobe, B. Lefeuvre, O. Cador, B. Le Guennic, O. Maury, H. Fujiwara et L. Ouahab, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2018**, 458-468.
  41. Y. Kishi, L. Cornet, F. Pointillart, F. Riobé, B. Lefeuvre, O. Cador, B. Le Guennic, O. Maury, H. Fujiwara, L. Ouahab, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2018**, 1-10.
  42. D. Jankowski, R. Swietlik, E. W. Reinheimer et M. Fourmigué, *J. Raman Spectrosc.*, **2011**, 42, 1518.
  43. S. Gulati, S. Wakode, A. Kaur et K. Anand, *World J. Pharm. Pharm. Sci.*, **2017**, 6, 1842-1869.
  44. B. Kosar, C. Albayrak, *Spectrochim. Acta. A.*, **2011**, 78, 160-167.
  45. N. Sinha, O. Prasad, V. Narayan, A. R. Shukla, *J. Mol. Simul.*, **2011**, 37, 153-163.
  46. G. Scalmani, M. J. Frisch, B. Mennucci, J. Tomasi, R. Cammi, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **2006**, 124, 094107.
  47. R. J. Parr, L. V. Szentpaly, S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 1922-1924.
  48. J. Tomasi, M. Persico, *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 2027–2094.
  49. A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 899–926.
  50. F. Weinhold, C. R. Landis, Valency and bonding: a natural bond orbital donor-acceptor perspective, Cambridge University Press, Cambridge, New York, Melbourn, **2005**, 215–274.
  51. A. Alparone, *Scientific. World. Journal.* **2013**, 2013, 832682.

**Chapitre IV :**  
**Etudes des complexes**  
**organométalliques**

## Chapitre IV : Etude des complexes organométalliques

### IV.1. Introduction

En 2013, L. Ouahab et *al.* [1] décrivent la synthèse de trois complexes de cuivre issue de la famille tétrathiafulvalène-1,3-benzothiazole (Fig.IV.1), dans le but de combiné leur propriété conducteur avec les propriétés magnétiques. Ces complexes sont :  $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{TTF-CH=CH-BTA})_2$ ,  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{TTF-CH=CH-BTA})_2](\text{AsF}_6)_2$ , où  $\text{hfac}$  = hexafluoroacétylacétonate et  $[\text{Cu}(\text{TTF-CH=CH-BTA})_2](\text{ReO}_4)_2$ .



**Figure IV.1.** Structures du :a)  $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{TTF-CH=CH-BTA})_2$ , b)  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{TTF-CH=CH-BTA})_2](\text{AsF}_6)_2$  et c)  $[\text{Cu}(\text{TTF-CH=CH-BTA})_2](\text{ReO}_4)_2$  [1].

Pour cela nous avons réalisé au cours de ce chapitre une étude théorique des propriétés structurales et électroniques de ces complexes.

### IV.2. Méthodologie de calcul

Tous les calculs des complexes été effectués à l'aide de logiciel Gaussian16 [2]. Quant aux les géométries optimisées, elles ont été visualisées en utilisant GaussView6.0 [3], Chemcraft [4] et Chemdraw15.0 [5]. Les complexes étudiés sont :  $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2$ ,  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2]^{2+}$  et  $[\text{Cu}(\text{L})_2]^{2+}$ ; où TTF-CH=CH-BTA est le ligand (L). Les états fondamentaux de ces complexes ont été optimisés en utilisant la méthode DFT avec la fonction hybride B3LYP [6,7], combinée avec la base LANL2DZ [8-10] pour le cuivre et la base 6-31G\*\* [11] pour les autres atomes. Et aussi introduit l'approche pseudo potentiel pour le métal afin de minimiser le temps de calculs. Les analyses de fréquence vibrationnelle indiquent que les structures optimisées de tous les complexes se trouvent à des points stationnaires correspondant à des minima locaux sans fréquences imaginaires. Les spectres UV-vis ont été étudiés à l'aide de la méthode TD-DFT [12] sur la base d'états fondamentaux optimisés avec les mêmes fonctions et ensembles de base.

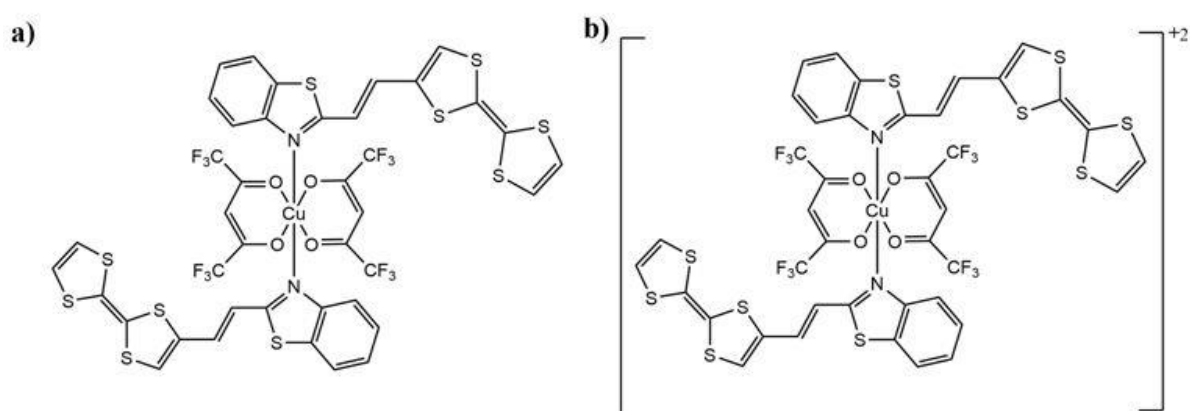
## Chapitre IV : Etude des complexes organométalliques

### IV.3. Résultats et discussion

#### IV.3.1. Etude des complexes $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2$ et $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2]^{2+}$

##### IV.3.1.1. Aspects géométriques

Le cuivre dans les deux complexes  $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2$  et  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2]^{2+}$  adopte une coordination octaédrique. Il est lié à deux anions hexafluoroacétylacétonate (hfac) par les atomes d'oxygènes et à deux ligands TTF-CH=CH-BTA par l'atome d'azote du cycle 1,3-benzothiazole. Ces ligands TTF-CH=CH-BTA se placent en position trans (figure IV.2).

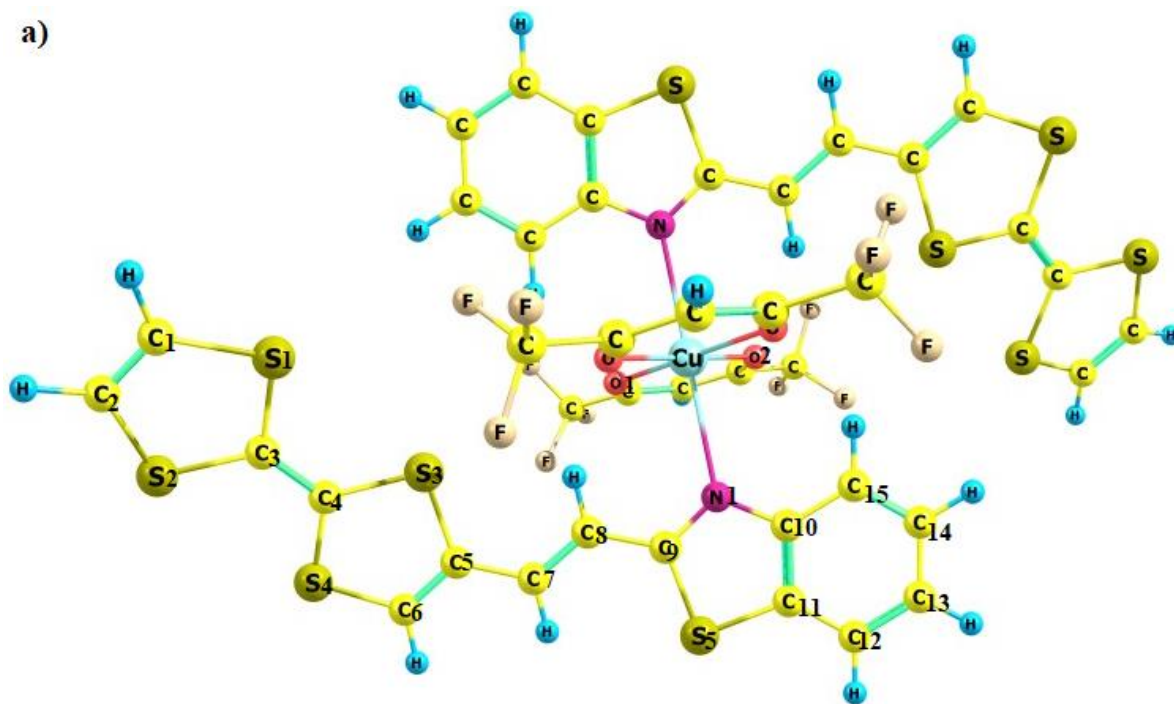


**Figure IV.2.** Structure du : a)  $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2$ , b)  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2]^{2+}$ .

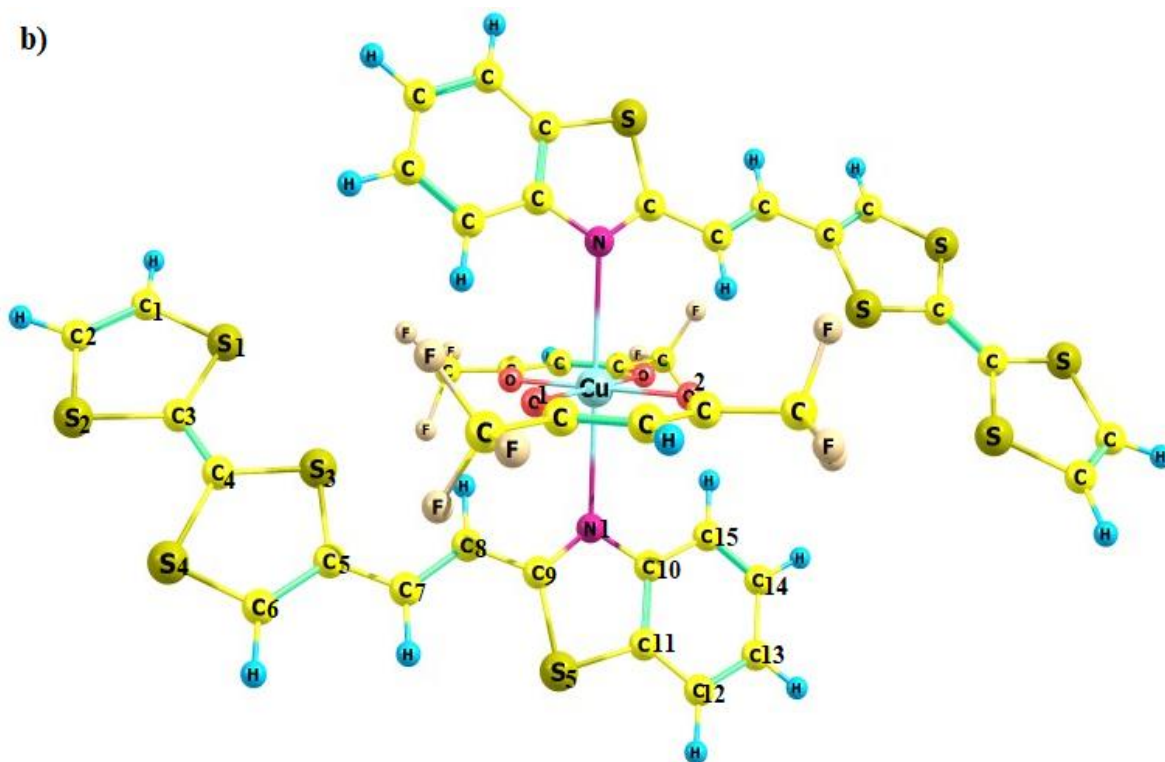
Dans le tableau IV.1 nous reportons quelques valeurs de distances optimisées, respectivement des complexes  $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2$  et  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2]^{2+}$ . Ces valeurs sont comparées à celles des structures obtenues expérimentalement par diffraction des rayons X [1]. La structure et la numérotation des atomes du complexe sont présentées dans la figure IV.3.

## Chapitre IV : Etude des complexes organométalliques

a)



b)



**Figure IV.3.** Structures géométriques des complexes : a) Cu(hfac)<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>, b) [Cu(hfac)<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>.

## Chapitre IV : Etude des complexes organométalliques

**Tableau IV.1.** Longueurs de liaisons optimisées et expérimentaux des complexes (en Å).

| Liaisons | L     | Cu(hfac) <sub>2</sub> (L) <sub>2</sub> |       | [Cu(hfac) <sub>2</sub> (L) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> |       |
|----------|-------|--|-------|---|-------|
|          |       | Calcul                                 | Exp   | Calcul  | Exp*  |
| Cu-N1    | -     | 2.600                                  | 2.493 | 2.638   | 2.559 |
| Cu-O1    | -     | 1.980                                  | 1.959 | 1.972   | 1.936 |
| Cu-O2    | -     | 1.984                                  | 1.936 | 1.984   | 1.945 |
| C1=C2    | 1.337 | 1.337                                  | 1.310 | 1.346   | 1.350 |
| S1-C1    | 1.763 | 1.762                                  | 1.708 | 1.744   | 1.732 |
| S2-C2    | 1.763 | 1.763                                  | 1.735 | 1.742   | 1.697 |
| S1-C3    | 1.786 | 1.787                                  | 1.752 | 1.750   | 1.736 |
| S2-C3    | 1.786 | 1.785                                  | 1.757 | 1.749   | 1.695 |
| C3=C4    | 1.350 | 1.351                                  | 1.309 | 1.395   | 1.385 |
| S3-C4    | 1.782 | 1.779                                  | 1.756 | 1.746   | 1.708 |
| S4-C4    | 1.785 | 1.785                                  | 1.761 | 1.744   | 1.737 |
| S3-C5    | 1.787 | 1.785                                  | 1.744 | 1.767   | 1.733 |
| S4-C6    | 1.746 | 1.746                                  | 1.718 | 1.727   | 1.715 |
| C5=C6    | 1.354 | 1.355                                  | 1.335 | 1.365   | 1.334 |
| C5-C7    | 1.443 | 1.443                                  | 1.437 | 1.446   | 1.464 |
| C7=C8    | 1.353 | 1.354                                  | 1.344 | 1.354   | 1.326 |
| C8-C9    | 1.446 | 1.445                                  | 1.436 | 1.446   | 1.439 |
| C9=N1    | 1.303 | 1.311                                  | 1.314 | 1.314   | 1.326 |
| C9-S5    | 1.794 | 1.782                                  | 1.739 | 1.772   | 1.722 |
| N1-C10   | 1.380 | 1.386                                  | 1.396 | 1.381   | 1.387 |
| S5-C11   | 1.752 | 1.752                                  | 1.737 | 1.772   | 1.730 |

\* : les valeurs expérimentaux de complexe [Cu(hfac)<sub>2</sub>(TTF-CH=CH-BTA)<sub>2</sub>](AsF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>,

A partir des résultats présentés dans le tableau (IV.1), on observe que :

- Il existe une concordance entre les résultats optimisés et ceux expérimentaux.
- Toutes les longueurs de liaisons de ligand dans le complexe Cu(hfac)<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub> presque identique à celles de ligand seul, ce qui indique que la partie Cu(hfac)<sub>2</sub> et les deux ligands dans ce complexe sont à l'état de valence neutre. ce résultat est en bon accord avec les résultats expérimentaux [1].
- La longueur de liaison Cu-N1 dans le complexe neutre Cu(hfac)<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub> est relativement plus longue que celle des complexes analogues tel que Cu(hfac)<sub>2</sub>(TTF-CH=CH-py)<sub>2</sub> où (py = 4-pyridine) et Cu(hfac)<sub>2</sub>(TTF-CH=N-pyz)<sub>2</sub> où (pyz=2-pyrazine) qui présentent des longueurs de liaisons estimé à 2.031 et 2,053 Å , respectivement [13,14] suggérant son interaction métal-ligand plus faible. L'augmentation de la longueur de liaison Cu-N est due à l'effet Jahn-Teller [15] le long de l'axe N-Cu-N1 dans le complexe Cu(hfac)<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>.

Notons ici que l'effet Jahn-Teller, ou bien distorsion Jahn-Teller, est une distorsion géométrique d'un système moléculaire non linéaire qui réduit sa symétrie et son énergie. Cette

## Chapitre IV : Etude des complexes organométalliques

distorsion est généralement observée dans les complexes octaédriques de certains métaux de transition hexacoordonnés où les deux liaisons axiales peuvent être plus courtes ou plus longues que celles des liaisons équatoriales. Cet effet dépend de l'état électronique du système.

- La longueur de liaison Cu-N1 dans le complexe  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2]^{2+}$  est un peu plus long que le complexe neutre  $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2$  pour conséquence la diminution des distances Cu-O1 d'environ à 0,02 Å. Cette observation est due à l'oxydation du ligand conduisant à une diminution du caractère de base de Lewis [1].
- La valeurs de longueur de liaison C3=C4 de la partie TTF est de 1,395 Å dans le complexe  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2]^{2+}$  est supérieure à celle trouvée dans le complexe neutre  $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2$  (1,351 Å), ce qui suggère l'état de charge positive de la partie TTF. Comme nous l'avons écrié dans le chapitre III, au cours de l'oxydation de TTF, la longueur de la liaison centrale C3=C4 augmente.

### IV.3.1.2. Aspects électroniques

#### Analyse des charges atomiques (APT)

Les charges atomiques (APT) ont été calculées aux différents sites atomiques des complexes  $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2$  et  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2]^{2+}$  et la configuration électronique naturelle du métal dans les deux complexes sont présentées dans les tableaux IV.2 et IV.3.

**Tableau IV.2.** Résultats de calcul des charges APT des complexes.

| Atomes | L     | $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2$ | $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2]^{2+}$ |
|--------|-------|--|---|
| S1     | -0.13 | -0.10                                  | 0.20  |
| S2     | -0.17 | -0.18                                  | 0.02  |
| S3     | -0.19 | -0.15                                  | 0.10  |
| S4     | -0.39 | -0.39                                  | 0.23  |
| C1     | 0.01  | 0.04                                   | -0.25   |
| C2     | 0.00  | -0.02                                  | -0.09   |
| C3     | 0.23  | 0.22                                   | 0.52  |
| C4     | 0.05  | 0.05                                   | -0.20   |
| C5     | -0.15 | -0.23                                  | 0.49  |
| C6     | 0.31  | 0.35                                   | -0.36   |
| C7     | 0.32  | 0.41                                   | -0.38   |
| C8     | -0.24 | -0.38                                  | 0.39  |
| C9     | 0.69  | 0.80                                   | 0.13  |
| C10    | 0.09  | 0.04                                   | -0.30   |
| C11    | -0.03 | -0.04                                  | -0.01   |



## Chapitre IV : Etude des complexes organométalliques

|     |       |       |       |
|-----|-------|-------|-------|
| C12 | 0.03  | 0.01  | -0.03 |
| C13 | -0.08 | -0.06 | -0.00 |
| C14 | -0.09 | -0.07 | -0.16 |
| C15 | 0.08  | 0.06  | 0.18  |
| S5  | -0.20 | -0.18 | -0.06 |
| N   | -0.52 | -0.59 | -0.12 |
| Cu  | -     | 1.33  | 1.24  |

D'après ces résultats on observe que :

- Les charges APT pour le ligand dans le complexe  $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2$  sont comparables à celles de ligand neutre non coordonnée, ces résultats montrent aussi que les ligands dans ce complexe sont à l'état neutre.
- Les charges des soufre de TTF dans le complexe  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2]^{2+}$  devient plus positif chez le complexe  $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2$ , ce résultat confirme l'oxydation de la partie TTF.
- La densité électronique du cuivre a augmenté. Par exemple, avant la coordination, la charge sur le cuivre est 1.15 (la charge du cuivre dans le composé  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ ), tandis que la charge de cuivre dans les complexes  $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2$  et  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2]^{2+}$  est 1.33 et 1.24, respectivement. Cela indique que les ligands transfèrent ses charges négatives aux ions cuivre lors de la formation des complexes.
- La somme des charges sur le fragment TTF dans les complexes  $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2$  et  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2]^{2+}$  est -0.2 et 1.09, ces résultats sont comparable avec les résultats expérimentaux +0.003 et +0.97, respectivement [1].
- Dans les deux complexes la configuration électronique du cuivre est  $[\text{cœur}]4s(0.27)3d(9.30)4p(0.41)5p(0.01)$ . Cette configuration est comparable avec la configuration électronique de cuivre(II)  $[\text{Ar}] 3d^9 4s^0 4p^0$ , ce résultat confirme que le cuivre dans les deux complexes est +II.

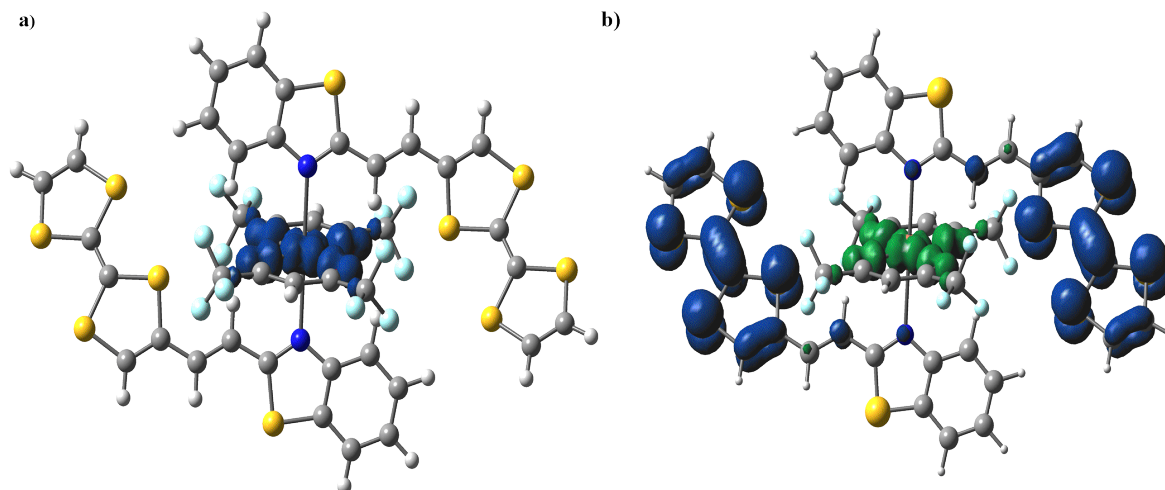
**Tableau IV.3.** Configuration électronique naturelle des complexes.

| Paramètres                       | $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2$          | $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2]^{2+}$   |
|----------------------------------|---|---|
| Configuration électronique du Cu | $[\text{cœur}]4s(0.27)3d(9.30)4p(0.41)5p(0.01)$ | $[\text{cœur}]4s(0.27)3d(9.31)4p(0.40)5p(0.01)$ |

## Chapitre IV : Etude des complexes organométalliques

### Analyse des densités de spin atomique

Les distributions de densité de spin pour les deux complexes sont représentées sur la figure IV.4. Elles représentent la localisation de l'électron non apparié.



**Figure IV.4.** Distribution de la densité de spin des composés a)  $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2$ , b)  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2]^{2+}$  correspondant à l'état fondamental  $S=1/2$ . La surface d'isodensité représentée correspond à une valeur de  $0,002e^- / \text{bohr}^3$  (les valeurs positives et négatives sont respectivement présentées comme des surfaces bleue et vert)

D'après la figure ci-dessus on observe que la densité de spin positive pour le complexe neutre est localisé sur le fragment  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ , tandis que pour le complexe oxydé elle est localisé sur la partie TTF. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et suggèrent que la charge de la partie TTF est  $+0.003$  dans le complexe  $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2$  et  $+0.97$  dans le complexe  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{TTF}-\text{CH}=\text{CH}-\text{BTA})_2](\text{AsF}_6)_2$  [1]. Notons ici que ces charges ont été calculés par la relation suivante, qui a été proposée par Guionneau et al. [16,17]:

$$Q = 6.347 - 7.463\delta \quad (1)$$

où :

$Q$  est la charge,  $\delta$  est calculé par la relation :

$$\delta = (b+c)-(a+d) \quad (2)$$

avec :  $a$  est la valeur moyenne correspondante à longueur de liaison:  $\text{C3}=\text{C4}$ .

$b$  est la valeur moyenne correspondante à longueurs de liaisons :  $\text{S1}-\text{C3}$  et  $\text{S2}-\text{C3}$

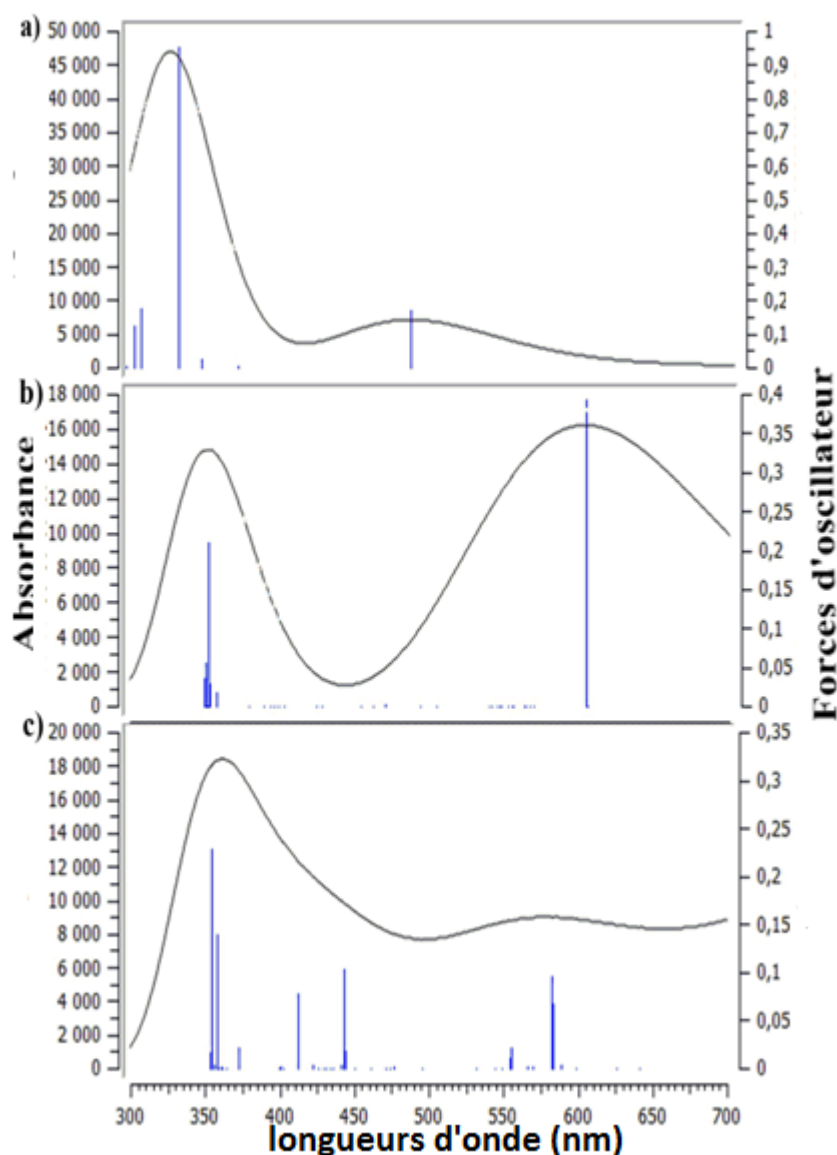
$c$  est la valeur moyenne correspondante à longueurs de liaisons :  $\text{C1}-\text{S1}$  et  $\text{C2}-\text{S2}$ .

$d$  est la valeur moyenne correspondante à longueurs de liaisons :  $\text{C1}=\text{C2}$  et  $\text{C5}=\text{C6}$ .

## Chapitre IV : Etude des complexes organométalliques

### IV.3.1.3. Calcul TD-DFT du spectre d'absorption

Les spectres théoriques présentés sur la figure IV.5 du ligand et ses complexes ont été obtenus en utilisant la méthode DFT dépendante du temps (TD-DFT) à partir de la géométrie de l'état fondamental dans le chloroforme. Ces spectres montrent que les bandes de transfert de charge sont décalés vers le rouge dans les deux complexes de coordination par rapport aux ligands libres d'une valeur de 118 nm pour le complexe  $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2$  et d'une valeur 97 nm pour le complexe  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2]^{2+}$ .

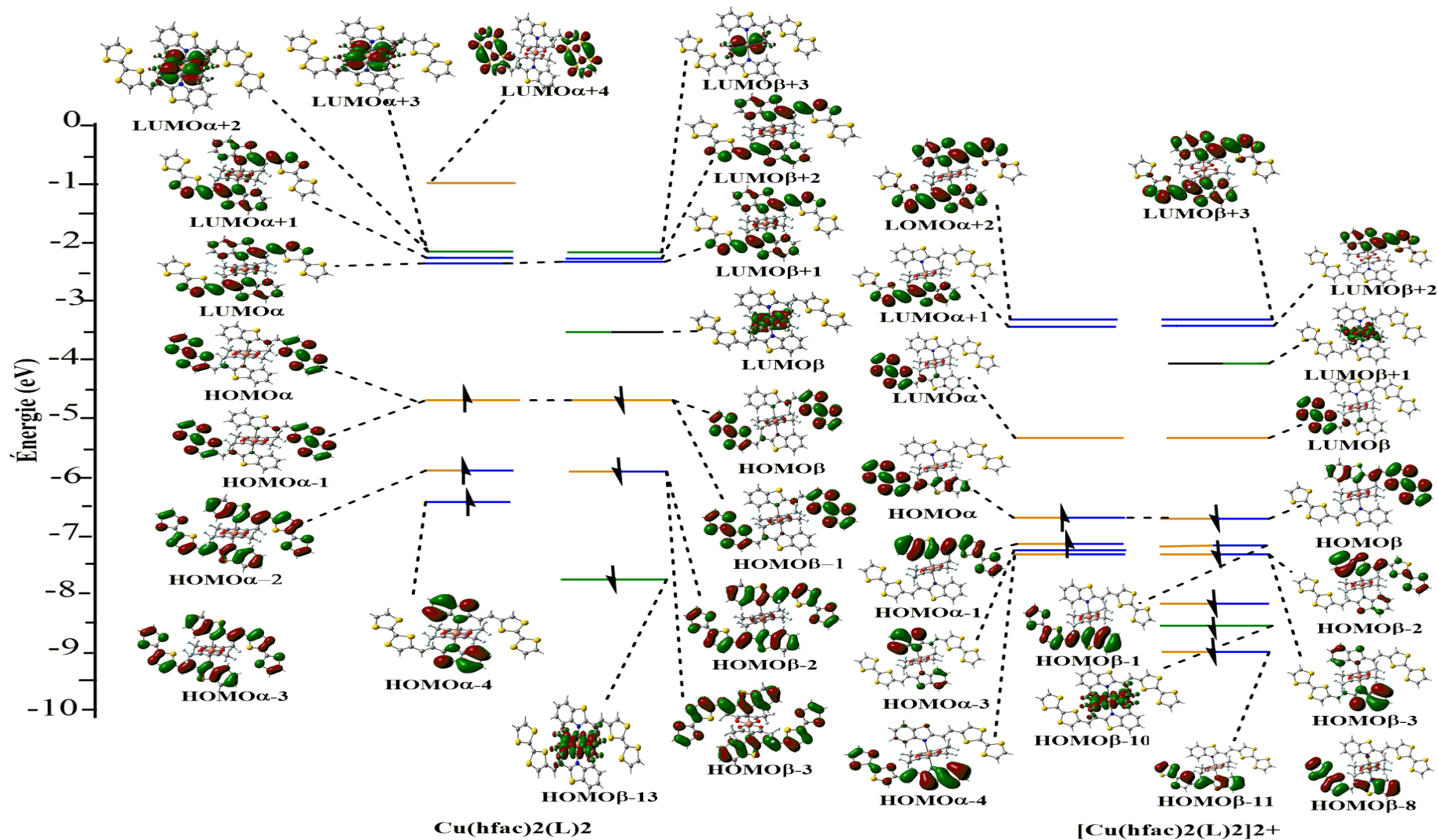


**Figure IV.5.** Spectre d'absorption électronique simulé de : a) ligand, b)  $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2$  et c)  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2]^{2+}$  en utilisant la méthode TD-DFT/B3LYP /GEN.

## Chapitre IV : Etude des complexes organométalliques

Le diagramme d'orbitales moléculaires pour les deux complexes sont présentés à la figure IV.6, les résultats TD-DFT obtenus tels que, les valeurs des longueurs d'onde ( $\lambda$ ) en nm, les énergies d'excitation (E) en eV, les valeurs des forces de l'oscillateur ( $f$ ), ainsi que les contributions des orbitales moléculaires dans chaque transition sont rapportées dans le tableau IV.4.

## Chapitre IV : Etude des complexes organométalliques



**Figure IV.6.** Diagramme des orbitales moléculaires des complexes  $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2$  et  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2]^{2+}$ . Les niveaux énergétiques des orbitales centrées sur le : TTF, BTA,  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{hfac}^-$  sont respectivement présentés en orange, bleu, noir et vert.

## Chapitre IV : Etude des complexes organométalliques

La figure IV.6 présente que l'orbital  $\text{HOMO}\alpha$  est essentiellement située sur les deux moitiés TTF du complexe  $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2$ , avec une énergie  $-4.86\text{eV}$  alors que l'orbital LUMO est répartie sur les deux moitiés d'accepteur et le cycle dithiole lié. L'énergie de cette orbitale est  $-2.35\text{eV}$ . Tandis que, l'orbital  $\text{HOMO}\alpha$  de l'autre complexe est centré sur un seul ligand avec une énergie  $-6.70\text{eV}$ , ainsi l'orbital LUMO est localisé sur la partie TTF par  $E_{\text{LUMO}} = -5.32\text{eV}$ .

Pour le complexe  $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2$ , la bande d'absorption située à  $604\text{nm}$  ( $2.052\text{ eV}$ ) est due à un état excité composé :  $\text{HOMO}\alpha \rightarrow \text{LUMO}\alpha$ ,  $\text{HOMO}\alpha-1 \rightarrow \text{LUMO}\alpha+1$  et  $\text{HOMO}\beta-1 \rightarrow \text{LUMO}\beta+1$ . Toutes ces transitions ont des contributions similaires en raison de la quasi-dégénérescence des spin-orbitales HOMO, HOMO-1, LUMO and LUMO+1. Ces transitions électroniques sont décrites comme des transferts de charge intramoléculaires  $\pi \rightarrow \pi^*$  du TTF vers l'accepteur. En d'autres termes, la bande d'absorption centrée à  $604\text{nm}$  peut être comparée à la transition  $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$  du ligand libre. La différence entre cette excitation et l'excitation équivalente calculée pour le ligand libre (L) est  $0.499\text{eV}$  ( $2.551-2.052$ ). Le diagramme théorique des orbitales moléculaires montrent que la diminution de l'énergie de cette excitation est due à une déstabilisation des orbitales liantes ( $0,09\text{ eV}$ ), ainsi à la stabilisation des orbitales anti-liantes ( $-0.25\text{eV}$ ) par rapport le ligand libre. Pour le complexe  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2]^{2+}$  la bande d'absorption se situe à  $583\text{nm}$  ( $1.128\text{eV}$ ) est due à un état excité composé de  $\text{HOMO}\alpha \rightarrow \text{LUMO}\alpha+1$  ( $30.7\%$ ),  $\text{HOMO}\beta-8 \rightarrow \text{LUMO}\beta$  ( $30.6\%$ ) et  $\text{HOMO}\beta-8 \rightarrow \text{LUMO}\beta+3$  ( $20.9\%$ ). L'énergie d'excitation  $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$  du ligand dans ce complexe est plus faible ( $2.128\text{ eV}$ ) par rapport au ligand libre ( $2.551\text{ eV}$ ). La diminution d'énergie de cette excitation est due à la stabilisation des orbitaux liantes et anti-liantes respectivement par  $1.93$  et  $-3.22\text{ eV}$  par rapport le ligand libre.

## Chapitre IV : Etude des complexes organométalliques

**Tableau IV.4.** Transitions électroniques des complexes obtenues par la méthode TD-DFT/B3LYP /GEN.

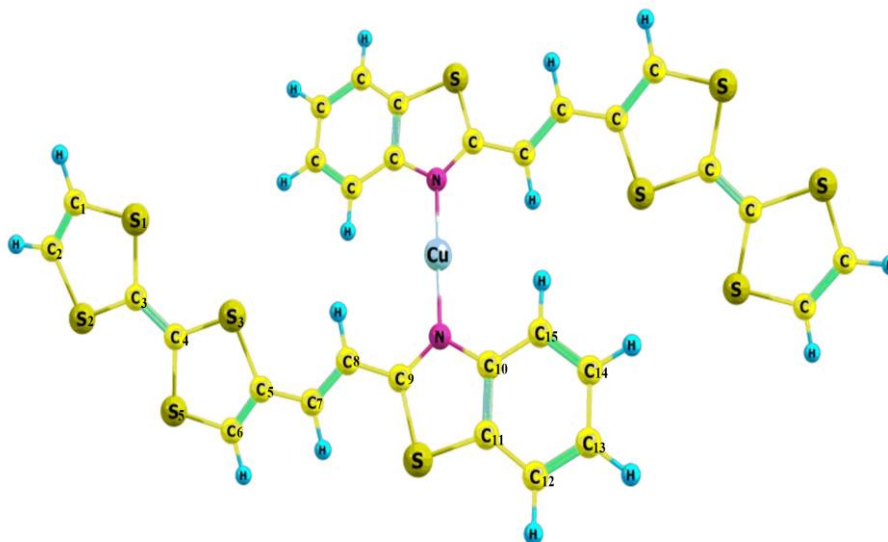
| Complexes   | $\lambda_{calc}$ | E     | $f$   | Transitions                               |
|---|------------------|-------|-------|---|
| Cu(hfac) <sub>2</sub> (L) <sub>2</sub>                  | 604              | 2.052 | 0.396 | HOMO $\alpha$ →LUMO $\alpha$ (25.3%)      |
|   |                  |       |       | HOMO $\alpha$ -1→LUMO $\alpha$ +1(25.1%)  |
|   |                  |       |       | HOMO $\beta$ -1→LUMO $\beta$ +1(24.5%)    |
|   | 357              | 3.471 | 0.018 | HOMO $\alpha$ -3→LUMO $\alpha$ +1(46.1%)  |
|   |                  |       |       | HOMO $\alpha$ -3→LUMO $\alpha$ +2(6%)     |
|   |                  |       |       | HOMO $\alpha$ -4→LUMO $\alpha$ +3(3.2%)   |
|   | 354              | 3.507 | 0.028 | HOMO $\beta$ -3→LUMO $\beta$ +3(68.7%)    |
|   |                  |       |       | HOMO $\beta$ -2→LUMO $\beta$ +3(13%)      |
|   | 352              | 3.523 | 0.209 | HOMO $\beta$ -13→LUMO $\beta$ (91.2%)     |
|   | 351              | 3.535 | 0.056 | HOMO $\alpha$ -3→LUMO $\alpha$ +1 (17.9%) |
|   |                  |       |       | HOMO $\alpha$ -2→LUMO $\alpha$ (33.2%)    |
|   |                  |       |       | HOMO $\alpha$ -2→LUMO $\alpha$ +4 (43.5%) |
|   | 350              | 3.543 | 0.037 | HOMO $\beta$ -2→LUMO $\beta$ +1(48%)      |
|   |                  |       |       | HOMO $\beta$ -3→LUMO $\beta$ +2(23.6%)    |
|   |                  |       |       | HOMO $\beta$ -2→LUMO $\beta$ +3(10.1%)    |
| [Cu(hfac) <sub>2</sub> (L) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> | 583              | 2.128 | 0.097 | HOMO $\alpha$ →LUMO $\alpha$ +1 (30.7%)   |
|   |                  |       |       | HOMO $\beta$ -8→LUMO $\beta$ (30.6%)      |
|   |                  |       |       | HOMO $\beta$ -8→LUMO $\beta$ +3 (20.9%)   |
|   | 443              | 2.797 | 0.103 | HOMO $\beta$ →LUMO $\beta$ +2 (38.9%)     |
|   |                  |       |       | HOMO $\beta$ -2→LUMO $\beta$ +2 (23.4%)   |
|   |                  |       |       | HOMO $\alpha$ -1→LUMO $\alpha$ +2 (13.7%) |
|   | 412              | 3.008 | 0.079 | HOMO $\beta$ -11→LUMO $\beta$ (31.1%)     |
|   |                  |       |       | HOMO $\alpha$ -4→LUMO $\alpha$ +1(26%)    |
|   |                  |       |       | HOMO $\beta$ -3→LUMO $\beta$ +3(15%)      |
|   | 358              | 3.461 | 0.140 | HOMO $\beta$ -3→LUMO $\beta$ +3(26%)      |
|   |                  |       |       | HOMO $\alpha$ -3→LUMO $\alpha$ +2 (22.7%) |
|   | 354              | 3.504 | 0.229 | HOMO $\beta$ -10→LUMO $\beta$ +1 (84%)    |

## Chapitre IV : Etude des complexes organométalliques

### IV.3.2. Etude du complexe $[\text{Cu}(\text{L})_2]^{2+}$

#### IV.3.2.1. Aspect géométrique

Nous avons rassemblé dans le tableau IV.5 quelques valeurs de distances optimisées du complexe  $[\text{Cu}(\text{L})_2]^{2+}$ . Ces valeurs sont comparées à celles des structures obtenues expérimentalement par diffraction des rayons X [1]. La structure et la numérotation des atomes de ce complexe sont présentées dans la figure IV.7.



**Figure IV.7.** Structure géométrique du  $[\text{Cu}(\text{L})_2]^{2+}$ .

**Tableau IV.5.** Longueurs de liaisons optimisées et expérimentales du complexe  $[\text{Cu}(\text{L})_2]^{2+}$  (en Å°).

|       | Calcul | Exp * |
|-------|--------|-------|
| Cu–N  | 1.927  | 1.879 |
| C1=C2 | 1.343  | 1.345 |
| S1–C1 | 1.750  | 1.718 |
| S2–C2 | 1.748  | 1.702 |
| S1–C3 | 1.763  | 1.747 |
| S2–C3 | 1.764  | 1.746 |
| C3=C4 | 1.373  | 1.349 |
| S3–C4 | 1.769  | 1.737 |
| S4–C4 | 1.766  | 1.728 |
| S3–C5 | 1.777  | 1.765 |
| S4–C6 | 1.725  | 1.717 |
| C5=C6 | 1.362  | 1.344 |
| C5–C7 | 1.440  | 1.396 |
| C7=C8 | 1.358  | 1.331 |
| C8–C9 | 1.444  | 1.444 |
| C9=N1 | 1.330  | 1.334 |
| C9–S5 | 1.753  | 1.734 |



## Chapitre IV : Etude des complexes organométalliques

|        |       |       |
|--------|-------|-------|
| N1-C10 | 1.395 | 1.409 |
| S5-C11 | 1.749 | 1.722 |

\* : les valeurs expérimentaux de complexe  $[\text{Cu}(\text{TTF-CH=CH-BTA})_2](\text{ReO}_4)_2$ .

A partir des résultats des calculs effectués, on observe que :

- Les valeurs optimisée de distances du complexe  $[\text{Cu}(\text{L})_2]^{2+}$  sont en très bon accord avec une bonne précision avec les valeurs expérimentales (écarts théorie-expérience de 0 à 0.048 Å).
- Les distances entre le cuivre et l'azote (1.879 Å) sont beaucoup plus courtes que ceux trouvés dans les deux complexes  $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2$  et  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2]^{2+}$  (2.493 et 2.559 Å, respectivement). Ces distances sont apparues dans le cas de cuivre (+1) avec une structure linéaire, notons ici, que le cuivre du complexe  $[\text{Cu}(\text{L})_2]^{2+}$  adopte une coordination linéaire avec un angle de valence N-Cu-N est égale à 180° (expérimentalement [1] et théoriquement).
- Les longueurs de liaisons de la partie TTF dans ce complexe sont légèrement plus grandes par rapport au complexe  $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2$  et sont légèrement plus petites par rapport au complexe  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2]^{2+}$ , ce résultat montre que le TTF dans ce complexe est à l'état intermédiaire entre l'état neutre et oxydé (+1).

### IV.3.2.2. Aspect électronique

#### Analyse des charges atomiques (APT)

Les tableaux IV.6, IV.7. rassemblent respectivement les charges atomiques (APT) et la configuration électronique du complexe  $[\text{Cu}(\text{L})_2]^{2+}$ .

**Tableau IV.6.** Résultats de calcul des charges APT du complexe  $[\text{Cu}(\text{L})_2]^{2+}$ .

| Atomes | $[\text{Cu}(\text{L})_2]^{2+}$ |
|--------|--------------------------------|
| S1     | 0.81                           |
| S2     | -0.62                          |
| S3     | 0.83                           |
| S4     | -0.33                          |
| C1     | -0.97                          |
| C2     | 0.26                           |
| C3     | 1.76                           |
| C4     | -1.52                          |
| C5     | 0.19                           |

## Chapitre IV : Etude des complexes organométalliques

|     |       |
|-----|-------|
| C6  | 0.18  |
| C7  | -0.61 |
| C8  | 0.37  |
| C9  | -0.03 |
| C10 | 0.03  |
| C11 | 0.10  |
| C12 | 0.02  |
| C13 | 0.12  |
| C14 | -0.12 |
| C15 | -0.07 |
| S5  | -0.11 |
| N   | -0.11 |
| Cu  | 0.30  |

**Tableau IV.6** Configuration électronique du métal

| Paramètres                       | Valeurs                        |
|----------------------------------|--------------------------------|
| Configuration électronique du Cu | [cœur]4s(0.30)3d(9.93)4p(0.03) |

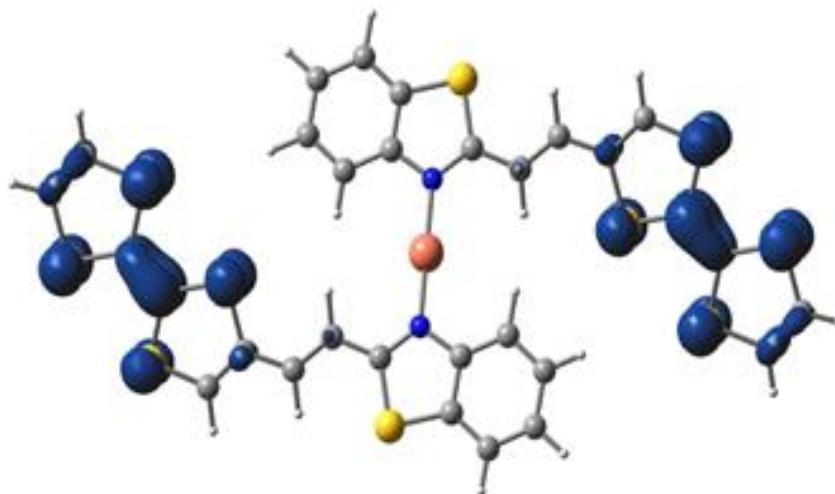
- Les charges atomiques APT sur le cuivre permettent de qualifier le degré d'oxydation du métal, une valeur de 0,30 correspond à un cuivre au degré d'oxydation +I [18], et aussi la configuration électronique du Cu confirme ce degré d'oxydation.
- La somme des charges sur le fragment TTF dans ce complexe est 0.61, ces résultats sont comparable avec le résultat expérimental qui indique que la charge de TTF est +0.53 [1].

### Analyse des densités de spin atomique

La distribution de spin du complexe  $[\text{Cu}(\text{L})_2]^{2+}$  correspondant à l'état fondamental  $S=1/2$  est représenté dans le figure IV.8.

La figure IV.8 montre que plus de 85% de densité de spin est localisée sur le noyau TTF avec une petite densité de spin est localisée sur l'atome de carbone éthylénique. Par comparaison ce résultat avec le résultat du complexe  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2]^{2+}$  on observe que la densité de spin sur la partie TTF dans le complexe  $[\text{Cu}(\text{L})_2]^{2+}$  est moins par rapport au  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2]^{2+}$ . Ce résultat est en bon accord avec le résultat expérimental et suggèrent que la charge de la partie TTF dans le complexe  $[\text{Cu}(\text{L})_2](\text{ReO}_4)_2$  est +0.53.

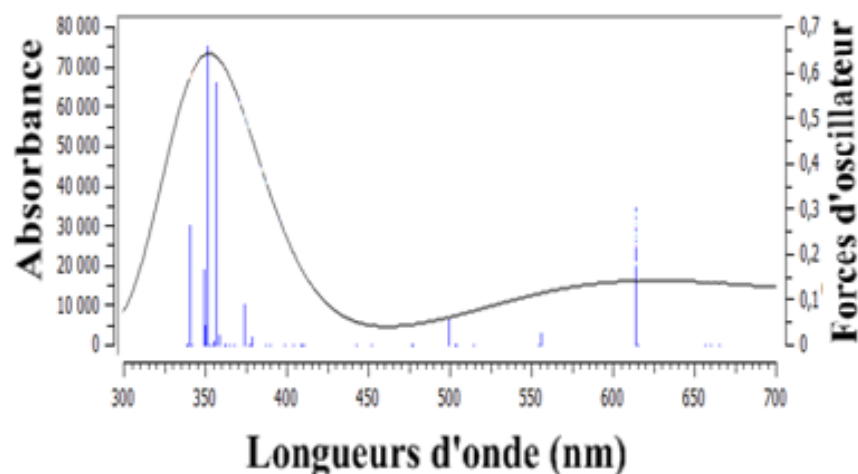
## Chapitre IV : Etude des complexes organométalliques



**Figure IV.8.** Distribution de la densité de spin du composé  $[\text{Cu}(\text{L})_2]^{2+}$  correspond à l'état fondamental  $S=1/2$ . La surface d'isodensité représentée correspond à une valeur de  $0,002e^-/\text{bohr}^3$ .

### IV.3.2.3. Calcul TD-DFT du spectre d'absorption

A partir de la géométrie de l'état fondamental du complexe  $[\text{Cu}(\text{L})_2]^{2+}$ , nous avons déterminé le spectre d'absorption de ce complexe par un calcul TD-DFT. Ce spectre est représenté sur la figure IV.9. Ainsi, on analyse les principales transitions composant le spectre d'absorption de ce complexe, les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau IV.8, et le diagramme énergétique est représenté sur la figure IV.10.



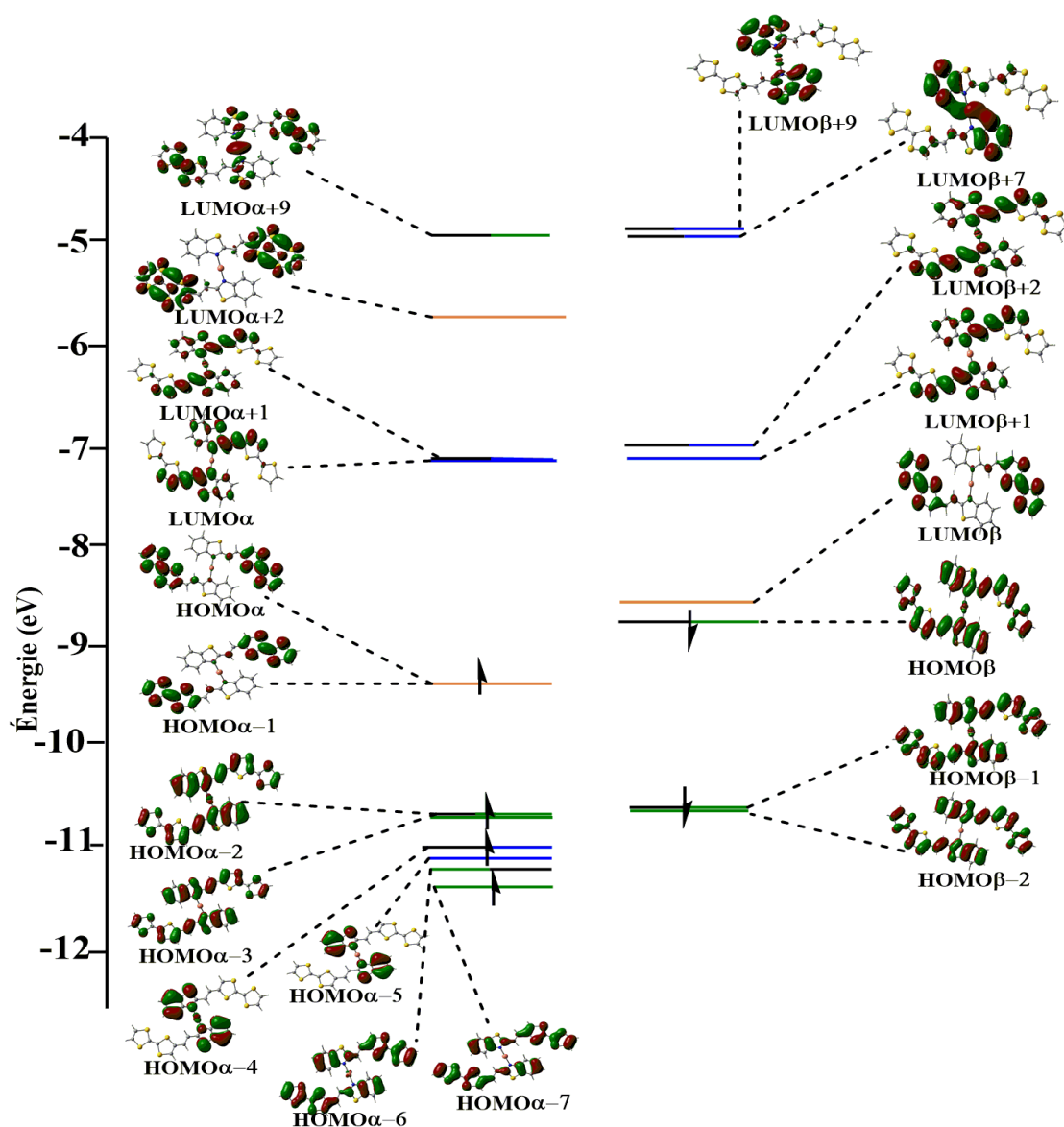
**Figure IV.9.** Spectre d'absorption électronique simulé du complexe  $[\text{Cu}(\text{L})_2]^{2+}$  en utilisant la méthode TD-DFT/B3LYP /GEN.

## Chapitre IV : Etude des complexes organométalliques

**Tableau IV.8.** Transitions électroniques du complexe  $[\text{Cu}(\text{L})_2]^{2+}$  obtenues par la méthode TD-DFT/B3LYP /GEN.

| $\lambda_{calc}$ | E     | $f$   | Transitions                              |
|------------------|-------|-------|--|
| 614              | 2.019 | 0.318 | HOMO $\alpha$ -3→LUMO $\alpha$ +1(16.7%) |
|                  |       |       | HOMO $\alpha$ -2→LUMO $\alpha$ (17.1%)   |
|                  |       |       | HOMO $\alpha$ -1→LUMO $\alpha$ +1(56.3%) |
|                  |       |       | HOMO $\alpha$ →LUMO $\alpha$ (58.4%)     |
|                  |       |       | HOMO $\beta$ -2→LUMO $\beta$ +2(22.1%)   |
|                  |       |       | HOMO $\beta$ -1→LUMO $\beta$ +1(22.6%)   |
|                  |       |       | HOMO $\beta$ →LUMO $\beta$ +2 (47.8%)    |
| 357              | 3.473 | 0.577 | HOMO $\alpha$ -7→LUMO $\alpha$ (27.9%)   |
|                  |       |       | HOMO $\alpha$ -6→LUMO $\alpha$ +1(.273%) |
|                  |       |       | HOMO $\alpha$ -5→LUMO $\alpha$ +1(16.3%) |
|                  |       |       | HOMO $\alpha$ -4→LUMO $\alpha$ (16%)     |
|                  |       |       | HOMO $\alpha$ -3→LUMO $\alpha$ +2(20.2%) |
|                  |       |       | HOMO $\beta$ -2→LUMO $\beta$ +2(19%)     |
|                  |       |       | HOMO $\beta$ -1→LUMO $\beta$ +1(35.6%)   |
|                  |       |       | HOMO $\beta$ →LUMO $\beta$ +7(25.9%)     |
|                  |       |       | HOMO $\beta$ →LUMO $\beta$ +9(17.8%)     |
| 352              | 3.527 | 0.672 | HOMO $\alpha$ -7→LUMO $\alpha$ (14.7%)   |
|                  |       |       | HOMO $\alpha$ -6→LUMO $\alpha$ +1(16.5%) |
|                  |       |       | HOMO $\alpha$ →LUMO $\alpha$ +9(11.5%)   |
|                  |       |       | HOMO $\beta$ →LUMO $\beta$ +7(23.7%)     |

Le spectre théorique du complexe  $[\text{Cu}(\text{L})_2]^{2+}$  montre que la bande de transfert de charge est décalés vers le rouge par rapport aux ligands libres 614 nm et attribuée à un transfert de charge intra-ligand  $\pi$ - $\pi^*$  de la HOMO $\alpha$  centrée sur les deux moitiés de l'unité TTF vers la LUMO $\alpha$  centrée sur les deux moitiés d'accepteur mais aussi sur l'unité TTF.



**Figure IV.10.** Diagramme des orbitales moléculaires du complexe  $[\text{Cu}(\text{L})_2]^{2+}$ . Les niveaux énergétiques des orbitales centrées sur le : TTF, BTA,  $\text{Cu}^{1+}$  et L sont respectivement représentés en orange, bleu, noir et vert.

### IV.4. Orbitales naturelles de liaison (NBO)

Des résultats partiels de l'analyse de théorie de perturbation de second ordre de la matrice de Fock dans NBO des complexes  $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2$ ,  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2]^{2+}$  et  $[\text{Cu}(\text{L})_2]^{2+}$  par la méthode DFT sont présentés dans le tableau IV.9.

## Chapitre IV : Etude des complexes organométalliques

**Tableau IV.9.** Analyse de la théorie de perturbation du second ordre de la matrice de Fock dans la base NBO des complexes optimisés au niveau de calcul DFT/B3LYP/GEN.

| Complexes   | Donneur(i) | ED(e) | Accepteur(j) | ED(e) | E(2)<br>Kcal/mol | E(j)-E(i)<br>a.u | F(i,j)<br>a.u |
|---|------------|-------|--------------|-------|------------------|------------------|---------------|
| Cu(hfac) <sub>2</sub> (L) <sub>2</sub>                  | LP O1      | 0.86  | LP*Cu        | 0.34  | 13.37            | 0.20             | 0.074         |
|   | LPO1       | 0.86  | LP*Cu        | 0.13  | 13.67            | 0.49             | 0.104         |
|   | LPO2       | 0.86  | LP*Cu        | 0.34  | 13.02            | 0.20             | 0.073         |
|   | LPO2       | 0.86  | LP*Cu        | 0.13  | 13.60            | 0.49             | 0.104         |
|   | LPN1       | 0.92  | LP*Cu        | 0.07  | 10.96            | 0.51             | 0.095         |
| [Cu(hfac) <sub>2</sub> (L) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> | LPO1       | 0.94  | LP*Cu        | 0.07  | 8.30             | 0.76             | 0.101         |
|   | LP O1      | 0.94  | LP*Cu        | 0.13  | 13.78            | 0.60             | 0.119         |
|   | LPO2       | 0.94  | LP*Cu        | 0.07  | 7.95             | 0.75             | 0.098         |
|   | LPO2       | 0.94  | LP*Cu        | 0.13  | 13.24            | 0.59             | 0.116         |
|   | LPN1       | 0.92  | LP*Cu        | 0.11  | 7.47             | 0.54             | 0.080         |
| [Cu(L) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>                     | LP N1      | 0.89  | LP*Cu        | 0.17  | 35.27            | 0.47             | 0.167         |

E(2) : Energie de stabilisation.

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

F(i,j) : Elément de la matrice de Fock entre les orbitales NBO (i) et (j).

LP : Doublets non-liants.

ED(e) : Occupation électronique.

Les résultats du tableau IV.9 montrent que l'interaction entre le doublet non-liante (LP) d'atome d'azote et les n\* orbitales du métal est plus forte dans le complexe Cu(L)<sub>2</sub><sup>2+</sup> avec une occupation de 0,17e qui stabilisant ce complexe par une énergies est égale 35.27 kcal / mol. Et aussi que l'interaction entre le doublet non-liante de N1 et les orbitales anti-liant de cuivre est plus faibles dans les deux complexes Cu(hfac)<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub> et [Cu(hfac)<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> que dans le complexe [Cu(L)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>. La plus forte interaction dans les deux complexes Cu(hfac)<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub> et [Cu(hfac)<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> trouvé entre LP O(1) et LP\* Cu par une occupation de 0,13e avec des stabilisations correspondantes sont respectivement 13.67 et 13,78 kcal/mol. La deuxième interaction la plus forte dans ces complexes est due à l'interaction entre le doublet non-liante O(2) avec LP\* Cu par une occupation de 0,13e qui a stabilisé les deux complexes Cu(hfac)<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub> et [Cu(hfac)<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> par 13.60 et 13.24 kcal / mol, respectivement.

### IV.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence les structures moléculaires et les propriétés électroniques des trois complexes à base de cuivre dérivés de la molécule TTF. Les géométries optimisées montrent un bon accord avec les données expérimentales. Ainsi, la distribution de spin et l'analyse des charges atomiques APT confirment que la distribution de charge dans les complexes Cu(hfac)<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>, [Cu(hfac)<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> et [Cu(L)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> sont respectivement Cu<sup>2+</sup>(hfac<sup>-</sup>)<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>, [Cu<sup>2+</sup>(hfac<sup>-</sup>)<sub>2</sub>(L<sup>+</sup>)<sub>2</sub>] et [Cu<sup>+</sup>(L)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, ces résultats en bon cohérence avec les

## Chapitre IV : Etude des complexes organométalliques

résultats expérimentaux. Les spectres théoriques UV-visible montrent que les bandes de transfert de charge sont décalés vers le rouge dans les trois complexes de coordination par rapport aux ligands libres. L'analyse NBO montre que l'interaction ligand-métal est plus forte dans le complexe  $[\text{Cu}(\text{L})_2]^{2+}$  avec une stabilisation 35.27 kcal / mol.

### Références bibliographiques

1. S. Yokota, K. Tsujimoto, S. Hayashi, F. Pointillart, L. Ouahab, H. Fujiwara, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 6543-6550.
2. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, et D. J. Fox, *Gaussian, Inc., Wallingford CT*, **2016**.
3. R. Dennington, T. A. Keith, J. M. Millam, *GaussView, Version 6., Semichem Inc., Shawnee Mission, KS* **2016**.
4. Chemcraft, Release 1.4, <http://www.Chemcraftprog.com/>.
5. ChemOfficeprotocol; 2017. Availablefrom:<http://www.cambridgesoft.Com/>.
6. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 5648.
7. C. Lee, W. Yang, et R. G. Parr, *Phys. Rev. B.*, **1988**, 37, 785.
8. W. R. Wadt et P. J. Hay, *J. Chem. Phys.*, **1985**, 82, 270.
9. W. R. Wadt et P. J. Hay, *J. Chem. Phys.*, **1985**, 82, 284.
10. W. R. Wadt et P. J. Hay, *J. Chem. Phys.*, **1985**, 82, 299.
11. W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1969**, 51, 2657.
12. E. Runge et E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.*, **1984**, 52, 997.
13. G. Cosquer, F. Pointillart, Y. Le Gal, S. Golhen, O. Cador, L. Ouahab, *Dalton Trans.*, **2009**, 3495-3502.
14. F. Setifi, L. Ouahab, S. Golhen, Y. Yoshida, G. Saito, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 1791-1793.
15. H. A. Jahn, E. Teller, *Math and Phys. Sci.*, **1937**, 161, 220-235.
16. A. Altomare, M. C. Burla, M. Gamalli, G. L. Casciaro, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, G. J. Polidre, *Appl. Crystallogr.*, **1994**, 27, 435.



## Chapitre IV : Etude des complexes organométalliques

17. P. Guionneau, C. J. Kepert, G. Bravic, D. Chasseau, M. R. Truter, M. Kurmoo, P. Day, *Synth. Met.*, **1997**, 86, 1973-1974.
18. L. X. Chen, g. B. Shaw, i. Novozhilova, t. Liu, g. Jennings, k. Attenkofer, g. J. Meyer, ph. Coppens, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 7022-7034.

## Conclusion générale

Dans cette thèse, nous avons appliqué les deux méthodes de la chimie quantique (DFT et TD-DFT) sur des prototypes des matériaux moléculaires multifonctionnels basés sur une dyade donneur-accepteur (DA). Ce dernier est constitué d'une unité donneuse d'électrons qui est le tétrathiafulvalène (TTF) lié à 1.3-benzothiazole (BTA) avec un pont éthylénique. Ces deux entités forment l'accepteur d'électrons (TTF-CH=CH-BTA).

Ce projet se divise en trois parties :

La première a été consacrée à l'étude du motif de base TTF et ses espèces oxydés (TTF<sup>•+</sup>, TTF<sup>2+</sup>). L'objectif était d'une part d'étudier les propriétés structurales et électroniques de ce motif et de voir l'effet d'accepteur sur ce motif d'une autre part. Les résultats obtenus sont présentés dans le chapitre III.

La deuxième partie s'intéressait à l'étude de la dyade TTF-CH=CH-BTA. En premier, des analyses ont été réalisées visant les longueurs des liaisons, les angles dièdres et ceux de valence ainsi que les charges atomiques et le potentiel électrostatique. Dans un second temps, on a fait une étude des propriétés spectroscopiques (infrarouge, Raman et UV-visible) de cette molécule. Les résultats obtenus sont présentés dans le chapitre III.

La dernière partie quant à elle, était centrée sur l'étude des complexes organométalliques qui utilisent la molécule TTF-CH=CH-BTA comme ligand. Des calculs ont été effectués sur trois complexes  $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{TTF-CH=CH-BTA})_2$ ,  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{TTF-CH=CH-BTA})_2]^{2+}$  et  $[\text{Cu}(\text{TTF-CH=CH-BTA})_2]^{2+}$ . Le but était de réaliser, l'analyse structurale et électronique puis celle l'analyse des spectres d'absorption (UV-visible). Les résultats obtenus sont présentés dans le chapitre IV.

L'objectif principal de ce travail est la détermination de la structure moléculaire et électronique d'un ligand et des complexes appartenant à la famille des matériaux multifonctionnels dérivés de la molécule TTF.

Les résultats obtenus dans la première partie ont permis de mettre en évidence la structure moléculaire et les propriétés électroniques de la molécule TTF et de son cation et dication. Les géométries optimisées montrent un bon accord avec les données expérimentales. L'analyse des orbitales moléculaires montre que l'orbitale HOMO est responsable de la géométrie de la molécule TTF. En effet, dès qu'un électron est éliminé, on obtient un

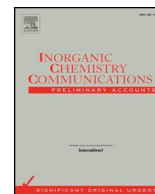
## Conclusion générale

changement structural.

Les résultats obtenus dans la deuxième partie ont mis en évidence la structure moléculaire, les résultats d'analyse vibrationnelle de la molécule TTF-CH=CH-BTA ainsi que ses propriétés électroniques. La géométrie moléculaire optimisée montre un bon accord avec les données expérimentales. L'analyse de la charge atomique partielle et la surface MEP montrent que l'atome d'azote sujette à une attaque électrophile, tandis que les atomes d'hydrogène adaptés à une attaque nucléophile. L'analyse d'orbitales moléculaires montre que l'écart énergétique HOMO-LUMO est important. Ceci explique l'origine de la bande observée dans les spectres UV-Vis expérimentaux et celui obtenu par le calcul. En particulier, les caractéristiques d'orbitales suggèrent qu'un transfert de charge intramoléculaire (ICT) se produit entre le donneur TTF et le fragment benzothiazole. Les descripteurs de la réactivité chimique indiquent que la molécule TTF-CH=CH-BTA est raisonnablement molles à hautes polarisabilité et activité chimique. Enfin, les propriétés d'optique non linéaire (NLO) confirment la nature de cette molécule en tant que matériau NLO potentiellement puissant.

Les résultats obtenus dans la troisième partie ont mis en évidence les structures moléculaires et les propriétés électroniques des trois complexes :  $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2$  et  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L})_2]^{2+}$  et  $[\text{Cu}(\text{L})_2]^{2+}$ , où TTF-CH=CH-BTA est le ligand. Les géométries optimisées montrent un bon accord avec les données expérimentales. Ainsi, la distribution de spin et l'analyse des charges atomiques APT confirment que la distribution de charge dans ces complexes serait respectivement  $\text{Cu}^{2+}(\text{hfac}^-)_2(\text{L})_2$ ,  $[\text{Cu}^{2+}(\text{hfac}^-)_2(\text{L}^+)_2]$  et  $[\text{Cu}^+(\text{L})_2]^+$ . Ces résultats sont en cohérence avec les résultats expérimentaux. Les spectres théoriques UV-visible montrent que la bande de transfert de charge est décalée vers le rouge dans les trois complexes de coordination par rapport au ligand libre. L'analyse NBO montre que l'interaction ligand métal est plus forte dans le complexe  $[\text{Cu}(\text{L})_2]^{2+}$  avec une stabilisation 35.27 kcal / mol.

# **Annexe**

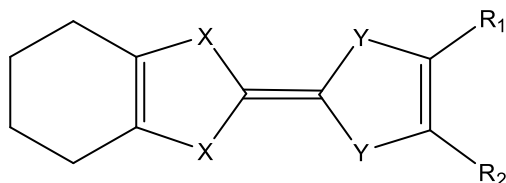


## DFT study of a series of tetrathiafulvalene species and their redox isomers

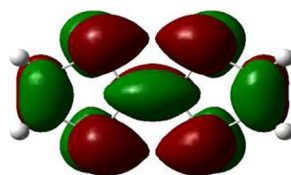
Assia Midoune<sup>a</sup>, Abdelatif Messaoudi<sup>a,\*</sup>, Youcef Boumedjane<sup>b</sup><sup>a</sup> Laboratoire de Chimie des Matériaux et des Vivants: Activité & Réactivité (LCMVAR), Département chimie, Faculté des Sciences de la Matière, Université de Batna 1, Algeria<sup>b</sup> Laboratoire de chimie moléculaire et environnement (LMCE), Université M. Khider Biskra, Algeria

## GRAPHICAL ABSTRACT

DFT calculations on up to nine differently substituted tetrathiafulvalene (TTF) units and their potential mono- and di-cationic derivatives highlight the subtle effects of a  $\pi$  delocalized frontier MO. This may favor one electron loss upon the TTF  $\pi$  stacking in the solid state in association with that of tetracyano-*p*-quinodimethane (TCNQ) which becomes monoanionic.



TTF-type Unit



HOMO of TTF

## ABSTRACT

DFT calculations are presented for a series of tetrathiafulvalene (TTF) derivatives which, in association with tetracyano-*p*-quinodimethane (TCNQ) units, form  $\pi$  stacked, solid state compounds. The geometric and electronic features of eight differently substituted TTF units (some with two Se in place of S heteroatoms) are determined by DFT optimizations, each one bearing the 0, +1 and +2 charges. The minor deformations from planarity observed in the uncharged species disappear upon the electron removal. The delocalized  $\pi$  character of the HOMO with prevailing antibonding character between the C and S (Se) atoms justifies the geometric effects on the unit upon the release of the electrons and possibly the stacking of the units. Energy considerations indicate the parent TTF species is less prone toward oxidation than its various derivatives. Finally, an important correlation emerges between the studied organic molecules and known square planar bis-dithiolene  $d^8$  metal complexes, also with propensity toward redox isomerism.

## 1. Introduction

In the last few years, organic materials have played an important role in the developing industry of organic electronics. In the latter respect, a specific organic molecule such as tetrathiafulvalene (TTF in Fig. 1a) has been found to have an extraordinary behaviour in the formation of charge-transfer complexes and low temperature superconductors. [1] The first synthesis of a TTF derivative dates back to 1926, [2] but a real interest about TTF arose around 1972 with the synthesis of the chloride salt (TTF<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>), [3] and one year later with the report of the first charge transfer complex TTF-TCNQ, involving the tetracyano-*p*-quinodimethane unit of Fig. 1b. The species are now

generally known as Bechgaard salts. [4] In TTF-TCNQ, TTF ( $\pi$ -donor) is formally  $1e^-$  oxidized and TCNQ ( $\pi$ -acceptor) simultaneously reduced. [5,6] As a matter of fact, the additional electron in stacked  $\pi$ -delocalized TCNQ units may confer electrical conductivity to the system. A formally similar one electron delocalization afforded by stacking applies to the oxidized TTF, so that the system TTF-TCNQ can be interpreted as an ion pair, consisting of one-dimensional  $\pi$ -stacked polymers. Also, the segregated stacks of cations and anions feature intercalated donor/acceptor properties. The crystal behaves as an organic semiconductor, whose electric conductivity recalls a synthetic metal system. [6] The research on these compounds has intensified over the years and today a large number of TTF-TCNQ species has been synthesized with idea of

\* Corresponding author.

E-mail address: [amessaoudi@univ-batna.dz](mailto:amessaoudi@univ-batna.dz) (A. Messaoudi).<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.12.026>

Received 25 October 2018; Received in revised form 14 December 2018; Accepted 28 December 2018

Available online 30 December 2018

1387-7003/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

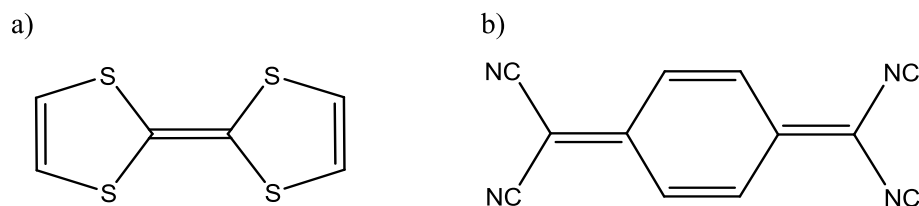


Fig. 1. Formulas of uncharged: a) tetrathiafulvalene (TTF) and b) tetracyano-*p*-quinodimethane (TCNQ) single units.

obtaining new materials [7,8] with conductor, [9,10] superconductor, [11,12] magnetic [13,14] or optical [15,16] properties.

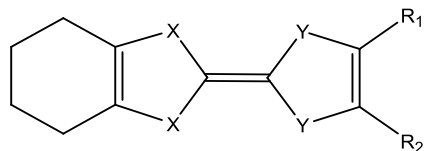
The  $\pi$  delocalized core of TTF or some of its derivatives confers significant stability and reversible redox properties to the compounds, which have been therefore employed for useful applications in the chemistry of materials. [17] Amongst the latter, there is, as mentioned, a plethora of conductors [18] and superconductors, [19] adducts with  $C_{60}$ , [20,21] conducting polymers, [22] materials for nonlinear optics, [23,24] cationic sponges, [25] ferromagnetic organic magnets, [26] liquid crystals, [27] dendrimers, [28] molecular rotaxanes and catenanes. [29]

Given our interest in organic materials, we report in this paper a systematic computational study on different units based on the TTF skeleton with some introduced chemical variation. In principle, the latter may induce an electronic perturbation with a different propensity toward one electron loss and possible consequences on the mode of  $\pi$  stacking. Up to eight different TTF-type units have been considered; either based on pure S or mixed S/Se chalcogen atoms. Moreover, alkyl substituents of different chain length have been tested for possible molecular perturbations. All the optimized species A1–A8 are reported in Fig. 2. In particular, the association in the crystal of the stacked TTF species with the TCNQ one is expected to have variable effects on the formation of TTF-TCNQ charge transfer compounds.

Table 1 presents selected experimental properties of the mentioned series of compounds, as reported in the literature. [30–34] The species A1, A2 and A6 exhibit conductor behaviour, while A3, A5, A7 and A8 are semiconductors despite the separated DDD-AAA successions of the stacking modes. Finally, A4 appears to be an insulator with mixed DAD-DAD successions modes and no charge transfer. It is noteworthy that only the di-seleniated species A6-TCNQ uniquely has a degree of charge transfer higher than that of TTF-TCNQ, while the eight derivatives are poorer conductors. Nonetheless, we insisted with our analysis, which was not meant to identify the most efficient system but clarify the effects of chemical variations.

## 2. Methods of calculations

All calculations were performed by using the Gaussian 09 program package [35]. The density functional model (DFT) was used with the



- (A1) X=Y=S,  $R_1 = R_2 = H$  [30]  
 (A2) X=Y=S,  $R_1 = R_2 = CH_3$  [30]  
 (A3) X=Y=S,  $R_1 + R_2 = (CH_2)_3$  [30]  
 (A4) X=Y=S,  $R_1 + R_2 = (CH_2)_4$  [31]  
 (A5) X=Se, Y=S,  $R_1 = R_2 = CH_3$  [32]  
 (A6) X=Se, Y=S,  $R_1 + R_2 = (CH_2)_3$  [33]  
 (A7) X=Se, Y=S,  $R_1 + R_2 = (CH_2)_4$  [32]  
 (A8) X=S, Y=Se,  $R_1 + R_2 = (CH_2)_3$  [33]

Fig. 2. The eight studied TTF-based  $\pi$ -donor molecules.

Table 1

Selected experimental properties of the parent TTF-TCNQ compound and its A1–A8 analogues.

|          | $\sigma$ ( $S \cdot cm^{-1}$ ) | $\rho$ ( $e^-/mole$ ) | Stacking mode   |
|----------|--------------------------------|-----------------------|-----------------|
| TTF-TCNQ | 500                            | 0.59                  | Segregated [34] |
| A1-TCNQ  | 0.5, 3 <sup>a</sup>            | Partial               | Segregated [30] |
| A2-TCNQ  | 0.3 <sup>a</sup>               | Partial               | Segregated [30] |
| A3-TCNQ  | $4 \cdot 10^{-4a}$             | –                     | [30]            |
| A4-TCNQ  | $10^{-5a}$                     | 00                    | Mixed [31]      |
| A5-TCNQ  | $1.0 \cdot 10^{-5a}$           | 0.2                   | Segregated [32] |
| A6-TCNQ  | 150                            | 0.82                  | Segregated [33] |
| A7-TCNQ  | $1.2 \cdot 10^{-5a}$           | 0.2                   | [32]            |
| A8-TCNQ  | 0.1                            | 0.38                  | Segregated [33] |

$\sigma$ : Conductivity.  $\rho$ : degree of charge transfer.

<sup>a</sup> Measurement performed on single crystal.

B3LYP functional [36,37] and the Pople's [38] basis set 6-31+G(d). The starting models were based on either X-ray structures [39–44] available from the Cambridge Database or electron diffraction studies [34]. All optimizations were carried out in the gas-phase. The minima, which have been all confirmed by frequency calculations, agree satisfactorily with known structural data, corroborating the comparison of the energies and other chemical-physical properties. [45]

## 3. Results and discussion

### 3.1. Structural and electronic features of TTF-like species and their involvement in charge transfer complexes (CTC)

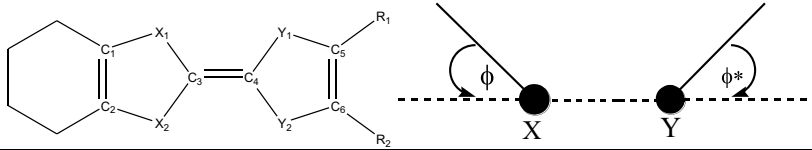
Stable charge-transfer complexes (CTC) form on combining an electron  $\pi$ -donor such as TTF and an electron acceptor such as TCNQ. In fact, electron transfer occurs between the  $\pi$  stacked units, which acquire cationic and anionic characters, respectively. In particular, our study has been aimed to highlight the propensity of various TTF-type molecules in participating in the mentioned process.

#### 3.1.1. Molecular geometries of neutral TTF precursor and its derivatives

Initially, we optimized all of the uncharged models of Fig. 2. The idea was to identify suitable trends in the geometry and stereochemistry of the molecules imposed by either the nature of the chalcogen atoms and/or the alkyl substituents of different chain length. Table 2 compares the optimized and experimental bond lengths and angles of all the TTF-based derivatives, including the actual TTF precursor.

In particular, the defined dihedral angles  $\phi$  and  $\phi^*$ , defined in the right side drawing, provide an idea of the molecule degree of planarity. As a matter of fact, the latter angles of about 10–15° do not allow any molecule to be rigorously planar, as clearly shown by the pictures in Fig. 3. Remarkably, all of the molecules should be planar for their formal 14  $\pi$  electron aromatic count but have in actuality a “boat”-like conformation including the most symmetric TTF precursor, which reaches  $C_{2v}$  symmetry. Such symmetry is unattainable by all the other derivatives for the different chemical nature of lateral groupings. These are generally bent at the same side of the central  $X_2C=CY_2$  skeleton, which is indeed planar. The deformation is apparently larger in presence of Se in place of S atoms. This suggests that the  $p_\pi$  lone pairs of the chalcogen atoms may be more localized, possibly causing repulsion toward the lateral groupings, hence some minor geometrical

**Table 2**  
Calculated and experimental geometric parameters of TTF, and its derivatives. Distances in Å, angles in Deg (°).



|                 | TTF     |        | A1    | A2    | A3    | A4    | A5    | A6    | A7    | A8    |
|-----------------|---------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                 | Exp[34] | Calcul |       |       |       |       |       |       |       |       |
| Bond lengths    |         |        |       |       |       |       |       |       |       |       |
| C1=C2           | 1.348   | 1.340  | 1.344 | 1.344 | 1.344 | 1.344 | 1.340 | 1.340 | 1.341 | 1.344 |
| C2-X2           | 1.753   | 1.763  | 1.777 | 1.776 | 1.776 | 1.776 | 1.915 | 1.914 | 1.915 | 1.775 |
| X2-C3           | 1.767   | 1.787  | 1.782 | 1.782 | 1.782 | 1.783 | 1.913 | 1.913 | 1.914 | 1.782 |
| C3-X1           | 1.767   | 1.787  | 1.782 | 1.782 | 1.782 | 1.783 | 1.913 | 1.913 | 1.913 | 1.782 |
| X1-C1           | 1.753   | 1.763  | 1.777 | 1.777 | 1.776 | 1.777 | 1.917 | 1.916 | 1.917 | 1.775 |
| C3=C4           | 1.358   | 1.352  | 1.352 | 1.352 | 1.352 | 1.352 | 1.348 | 1.347 | 1.348 | 1.348 |
| C4-Y2           | 1.767   | 1.787  | 1.787 | 1.778 | 1.794 | 1.783 | 1.777 | 1.793 | 1.782 | 1.924 |
| Y2-C6           | 1.753   | 1.763  | 1.763 | 1.784 | 1.760 | 1.777 | 1.783 | 1.760 | 1.776 | 1.894 |
| C6=C5           | 1.348   | 1.340  | 1.340 | 1.347 | 1.342 | 1.344 | 1.346 | 1.342 | 1.344 | 1.340 |
| C5-Y1           | 1.753   | 1.763  | 1.763 | 1.784 | 1.760 | 1.776 | 1.783 | 1.760 | 1.775 | 1.894 |
| Y1-C4           | 1.767   | 1.787  | 1.787 | 1.778 | 1.794 | 1.783 | 1.777 | 1.793 | 1.782 | 1.924 |
| Angles          |         |        |       |       |       |       |       |       |       |       |
| C1-X1-C3        | 94.5    | 94.6   | 95.2  | 95.1  | 95.2  | 95.1  | 93.1  | 93.3  | 93.2  | 95.5  |
| C2-X2-C3        | 94.5    | 94.6   | 95.2  | 95.1  | 95.2  | 95.2  | 93.2  | 93.3  | 93.2  | 95.5  |
| C4-Y1-C5        | 94.5    | 94.6   | 94.6  | 95.6  | 93.9  | 95.2  | 95.8  | 94.1  | 95.4  | 92.0  |
| C4-Y2-C6        | 94.5    | 94.6   | 94.6  | 95.6  | 93.9  | 95.1  | 95.8  | 94.1  | 95.4  | 92.0  |
| Dihedral Angles |         |        |       |       |       |       |       |       |       |       |
| φ               | 13.5    | 10.1   | -11.1 | -11.9 | -10.3 | -11.3 | -15.6 | -14.6 | -15.4 | -8.2  |
| φ*              | 13.5    | 10.1   | -10.9 | 13.1  | 10.1  | -11.3 | 11.8  | 9.6   | 10.6  | 13.4  |

rearrangement.

Typically, the bond angles at the chalcogen atoms are close to 90° (H-S-H angle in H<sub>2</sub>S is 92.1 and H-Se-H 91° in H<sub>2</sub>Se), but the C-X-C values are larger in Table 2 (from 92° to 96°) because part of a ring. The constraint can also determine some deformation of the molecules from planarity. In any case, the observed geometric deviations must have a relatively low energy cost, that is likely overcome up by the stabilizing stacking of the planar units in a crystal. Some examples, where stacking directly influences the inner geometry of a building block have been recently documented. [46–48]

Table 2 shows some differences between the three optimized C=C double bonds of the TTF skeleton (C1=C2, C3=C4 and C5=C6). Their distances are rather similar in the all sulfur species such as the parent TTF and the derivatives A1–A4. Here, the central C3=C4 distance is about 0.01 Å larger than the lateral ones. Consider that in the available crystal structures the difference appears up to three times larger. Remarkably, the differences in the C–C distances become almost insignificant in the compounds A5–A8, where two Se atoms replace the S ones, possibly implying some different amount of π delocalization.

### 3.1.2. Electronic aspects

The previous analysis of the compounds indicates that, in spite of

the minor deviations from planarity of the two C=C connected five-membered rings; these systems remain basically aromatic by uniquely referring to their 14 π electron count. The latter involves four electron pairs of the chalcogen atoms in completing the extended π conjugation, nor the presence the Se in place of S atoms (compounds A5–A8) causes any macroscopic change in the basic electronic structure. Only some peculiar trend emerges from the HOMOs of Fig. 4, which represents the highest π electron pair of the aromatic system.

More in detail, the HOMO has local π-bonding character at the three C=C double bonds, but a prevailing antibonding one with the p<sub>π</sub> lone pairs of the four chalcogen atoms. This probably justifies its highest energy and the trend to be depopulated. Also, Table 2 shows that the two lateral C–S distances are slightly longer than the corresponding central ones. The differences of < 0.02 Å possibly reflect a correspondingly different amount of antibonding in the HOMO. The sulfur containing species A1–A4 appear to have an almost symmetric HOMO as in the TTF precursor, while two Se atoms (models A5–A8) introduce some asymmetry. The C–Se distances in Table 2 are indeed about 0.13–0.16 Å larger than the C–S ones due to the different covalent radii, but it cannot be excluded that the effect arises from an enhanced C–Se π\* nature of the HOMO.

As another point, the delocalized π nature of the HOMO with its significant π\* relationships predicts in a way the potential loss of one or

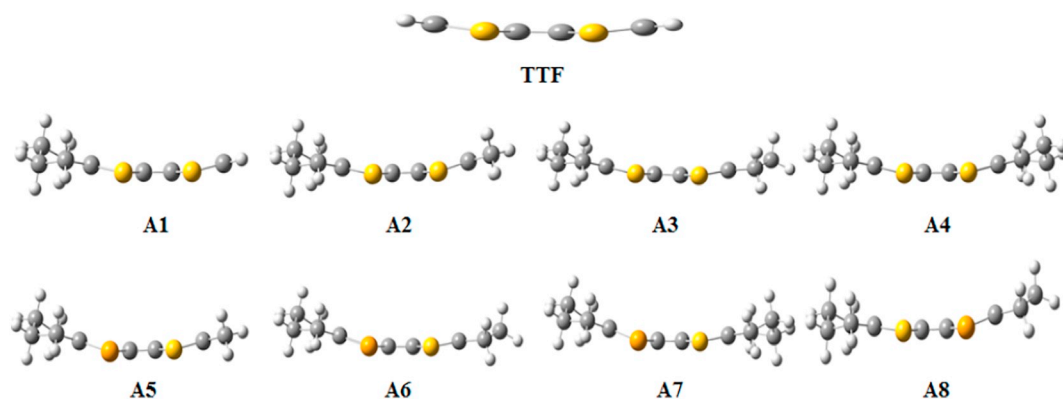


Fig. 3. Side views of TTF and its derivatives.

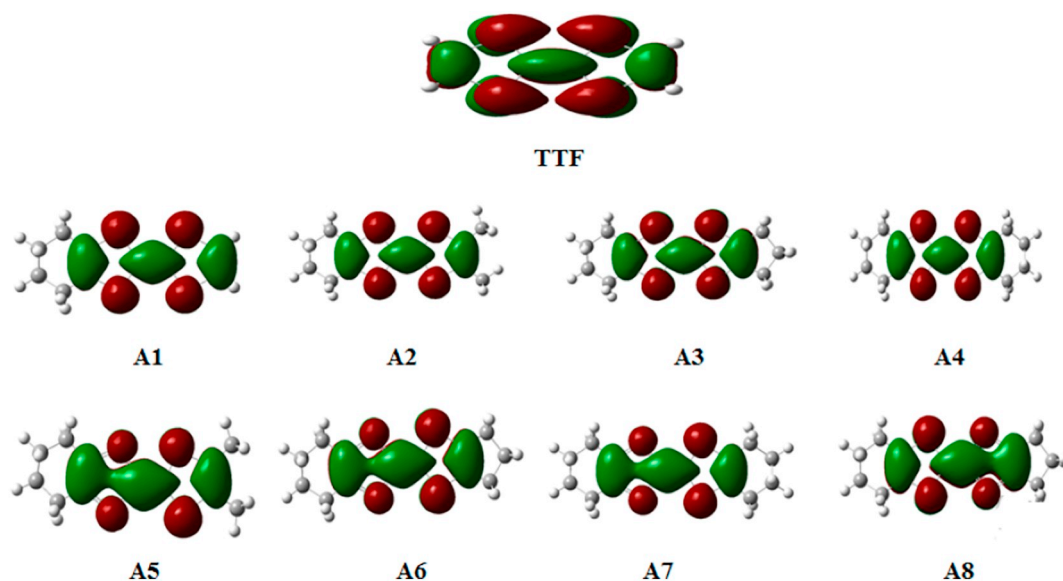


Fig. 4. The HOMO level of the precursor TTF and the A1–A8 derivatives.

two electrons to give either a radical cation (TTF<sup>+</sup>) or a dication (TTF<sup>2+</sup>). Some consequences of the oxidation will be highlighted below.

### 3.2. Atomic charges (APT)

APT (APT = atomic polarizability tensor) is interpreted as the sum of the charge tensor and the charge flux tensor leading to a load-charge flux model. [49] The corresponding atomic charges of TTF and its derivatives are shown in Table 3.

The charges of the  $\pi$ -bonded carbon atoms in TTF and the other studied derivative are generally close to zero or slight positive. As an exception, the atom C3 has a slightly negative charge in the A4, A5 and A7 derivatives, while the same occurs for the C4 atom only for the A8 derivative. In general, the C atoms of the lateral C=C bonds are slightly more positive than the central ones suggesting that the chalcogen atoms are more electron withdrawing with respect the external C=C bonds.

In contrast the chalcogen atoms are all negative certainly due to their higher electronegativity. In particular, the residual electron density of the Se atoms appears almost double with respect to that of the S atoms, suggesting minor contributions from the Se  $p_x$  electron density, as it seems to emerge also by looking at the corresponding HOMO drawings.

### 3.3. Oxidized species

The capability of TTF and its derivatives is that of forming stacked solid state systems with a unique positive charge associated to the

negative one of the stacked TCNQ counterion. Unfortunately, we had no possibility of adopting the proper computational approaches (reported in a review article) [50] for our selected species of Fig. 2. Nonetheless, we deemed useful to analyze the redox evolution of the TTF-like units upon the subtraction of one and two electrons in a sequence. In this manner, neither the resulting radical cation nor dication can be directly compared with the stacked TTF system, where the subtracted electron density per unit is only a small fraction of the one considered by us. Table 4 allows estimating the effects of the electron removal from the comparison of the geometries with those of the uncharged precursors in Table 3.

As pointed out, the  $\pi$  delocalized HOMOs of TTF and its derivatives of Fig. 3 seem to admit possible electron vacancies also because of the prevailing antibonding character of the level. Consequently, any C–X bond (X=chalcogen bond) reinforces upon electron removing, while the C=C bonds are weakened. This seems confirmed by the structural changes of the TTF-type units. For example, the length of the central C3=C4 bond increases by 0.04 Å and 0.10 Å in the monocation and the dication, respectively. The trend similarly applies to the two laterals C=C bonds although the progression of the effect is inverted (from 0.08 Å to 0.03 Å). On the contrary, all the C–S bonds undergo a remarkable shortening, which is more pronounced for the C–S bond connected to the central C=C linkage. In this case, the average C–S distance diminishes by 0.03 Å in the monocation and 0.06 Å in the dication. The oxidation process has also a significant impact on the conformation of TTF and its derivatives. Already upon the first oxidation, the radical cations adopt an almost planar conformation ( $\phi = \phi^* \approx 0$ ), the likely reason being a reduced electronic repulsion of

**Table 3**  
Charges of the optimized TTF molecules and its derivatives A1–A8.

|    | TTF   | A1    | A2    | A3    | A4    | A5    | A6    | A7    | A8    |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C1 | 0.01  | 0.07  | 0.07  | 0.07  | 0.08  | 0.03  | 0.03  | 0.02  | 0.07  |
| C2 | 0.01  | 0.07  | 0.07  | 0.07  | 0.08  | 0.04  | 0.04  | 0.04  | 0.08  |
| C3 | 0.11  | 0.10  | 0.11  | 0.10  | 0.11  | –0.01 | –0.02 | –0.01 | 0.15  |
| C4 | 0.11  | 0.11  | 0.10  | 0.11  | 0.11  | 0.16  | 0.16  | 0.16  | –0.01 |
| C5 | 0.01  | 0.08  | 0.09  | 0.06  | 0.08  | 0.09  | 0.06  | 0.06  | 0.02  |
| C6 | 0.01  | 0.08  | 0.09  | 0.06  | 0.08  | 0.10  | 0.05  | 0.07  | 0.02  |
| X1 | –0.13 | –0.20 | –0.21 | –0.21 | –0.22 | –0.11 | –0.10 | –0.11 | –0.22 |
| X2 | –0.13 | –0.20 | –0.21 | –0.21 | –0.22 | –0.11 | –0.10 | –0.11 | –0.22 |
| Y1 | –0.13 | –0.14 | –0.21 | –0.19 | –0.22 | –0.22 | –0.20 | –0.22 | –0.10 |
| Y2 | –0.13 | –0.14 | –0.21 | –0.19 | –0.22 | –0.22 | –0.20 | –0.22 | –0.10 |



**Table 4**

Calculated and experimental geometric parameters of the mono- and bis-oxidized TTF and its A1–A8 derivatives of Fig. 2 (distances in Å and angles in Deg (°)).

|                        | TTF <sup>+</sup> · (TTF <sup>2+</sup> ) |              | A1           | A2           | A3           | A4           | A5           | A6           | A7           | A8           |
|------------------------|---|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
|                        | Exp [51,52]                             | Calcul.      |              |              |              |              |              |              |              |              |
| <b>Bond lengths</b>    |   |              |              |              |              |              |              |              |              |              |
| C1=C2                  | 1.347(1.342)                            | 1.348(1.364) | 1.358(1.385) | 1.357(1.380) | 1.356(1.379) | 1.356(1.379) | 1.351(1.372) | 1.351(1.371) | 1.351(1.371) | 1.356(1.377) |
| C2–X2                  | 1.741(1.691)                            | 1.742(1.719) | 1.754(1.729) | 1.755(1.733) | 1.757(1.734) | 1.756(1.734) | 1.894(1.871) | 1.894(1.872) | 1.894(1.872) | 1.757(1.735) |
| X2–C3                  | 1.717(1.668)                            | 1.748(1.718) | 1.743(1.713) | 1.744(1.713) | 1.745(1.715) | 1.745(1.714) | 1.878(1.851) | 1.879(1.852) | 1.878(1.851) | 1.745(1.718) |
| C3–X1                  | 1.717(1.668)                            | 1.748(1.718) | 1.743(1.713) | 1.744(1.713) | 1.745(1.715) | 1.745(1.714) | 1.878(1.851) | 1.879(1.852) | 1.878(1.851) | 1.745(1.718) |
| X1–C1                  | 1.741(1.691)                            | 1.742(1.719) | 1.754(1.729) | 1.755(1.733) | 1.757(1.734) | 1.756(1.734) | 1.893(1.871) | 1.894(1.872) | 1.894(1.872) | 1.757(1.735) |
| C3=C4                  | 1.406(1.467)                            | 1.399(1.456) | 1.397(1.449) | 1.396(1.445) | 1.395(1.444) | 1.396(1.444) | 1.390(1.436) | 1.388(1.434) | 1.389(1.435) | 1.389(1.434) |
| C4–Y2                  | 1.717(1.668)                            | 1.748(1.718) | 1.750(1.716) | 1.741(1.712) | 1.755(1.723) | 1.745(1.714) | 1.742(1.715) | 1.756(1.727) | 1.745(1.718) | 1.888(1.860) |
| Y2–C6                  | 1.741(1.691)                            | 1.742(1.719) | 1.744(1.724) | 1.764(1.732) | 1.740(1.718) | 1.756(1.734) | 1.757(1.735) | 1.740(1.718) | 1.756(1.734) | 1.872(1.850) |
| C6=C5                  | 1.347(1.342)                            | 1.348(1.364) | 1.347(1.361) | 1.358(1.382) | 1.354(1.376) | 1.356(1.379) | 1.358(1.380) | 1.354(1.375) | 1.356(1.378) | 1.351(1.371) |
| C5–Y1                  | 1.741(1.691)                            | 1.742(1.719) | 1.744(1.724) | 1.764(1.731) | 1.740(1.718) | 1.756(1.734) | 1.760(1.738) | 1.740(1.718) | 1.756(1.734) | 1.872(1.850) |
| Y1–C4                  | 1.717(1.668)                            | 1.748(1.718) | 1.750(1.716) | 1.741(1.712) | 1.755(1.723) | 1.745(1.714) | 1.743(1.716) | 1.756(1.727) | 1.745(1.718) | 1.887(1.860) |
| <b>Angles</b>          |   |              |              |              |              |              |              |              |              |              |
| C1–X1–C3 (–)           | 95.5(96.3)                              | 96.4(97.3)   | 96.3(97.3)   | 96.4(97.3)   | 96.3(97.3)   | 96.3(97.3)   | 94.5(95.4)   | 94.5(95.4)   | 94.5(95.4)   | 96.5(97.6)   |
| C2–X2–C3 (–)           | 95.5(96.3)                              | 96.4(97.3)   | 96.3(97.3)   | 96.4(97.3)   | 96.3(97.3)   | 96.3(97.3)   | 94.5(95.3)   | 94.5(95.4)   | 94.5(95.4)   | 96.5(97.6)   |
| C4–Y1–C5 (–)           | 95.5(96.3)                              | 95.5(96.1)   | 96.8(97.5)   | 95.1(96.2)   | 96.3(97.3)   | 96.8(97.8)   | 95.3(96.5)   | 96.5(97.6)   | 96.5(97.6)   | 93.3(94.2)   |
| <b>Dihedral angles</b> |   |              |              |              |              |              |              |              |              |              |
| φ                      | –                                       | 0.0          | 0.1          | 0.1          | 0.1          | 0.1          | 0.2          | 0.3          | 0.2          | 0.9          |
| φ*                     | –                                       | 0.0          | 0.0          | 0.0          | 0.6          | 0.1          | 0.0          | 0.5          | 0.2          | 0.2          |

The TTF and its derivatives charged +2 are indicated within parentheses (–).

**Table 5**

The APT charges of TTF and its derivatives A1–A8 computed for the radical cation and the dication, respectively.

|    | TTF        | A1          | A2           | A3           | A4           | A5           | A6           | A7           | A8           |
|----|------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| C1 | 0.03(0.06) | –0.03(0.02) | –0.04(–0.01) | –0.05(–0.02) | –0.05(–0.02) | –0.05(–0.02) | –0.06(–0.03) | –0.06(–0.03) | –0.06(–0.03) |
| C2 | 0.03(0.06) | –0.03(0.02) | –0.04(0.01)  | –0.05(–0.02) | –0.05(–0.02) | –0.05(–0.01) | –0.06(–0.03) | –0.06(–0.03) | –0.06(–0.03) |
| C3 | 0.19(0.15) | 0.05(–0.17) | 0.12(0.05)   | 0.20(0.08)   | 0.17(0.08)   | 0.09(–0.01)  | 0.13(0.04)   | 0.11(0.04)   | 0.24(0.13)   |
| C4 | 0.19(0.15) | 0.31(0.39)  | 0.22(0.11)   | 0.12(0.08)   | 0.17(0.08)   | 0.22(0.17)   | 0.15(0.10)   | –0.05(0.11)  | 0.05(0.01)   |
| C5 | 0.03(0.06) | 0.01(0.03)  | –0.02(0.01)  | –0.06(–0.02) | –0.05(–0.02) | –0.03(–0.01) | –0.07(–0.03) | –0.05(–0.03) | –0.07(–0.02) |
| C6 | 0.03(0.06) | 0.01(0.03)  | –0.02(0.01)  | –0.06(–0.02) | –0.05(–0.02) | –0.02(–0.01) | –0.07(–0.03) | 0.20(–0.03)  | –0.07(–0.02) |
| X1 | 0.12(0.36) | 0.08(0.32)  | 0.07(0.29)   | 0.06(0.29)   | 0.06(0.29)   | 0.11(0.35)   | 0.12(0.34)   | 0.11(0.34)   | 0.05(0.23)   |
| X2 | 0.12(0.36) | 0.08(0.32)  | 0.07(0.29)   | 0.06(0.29)   | 0.06(0.29)   | 0.12(0.35)   | 0.12(0.34)   | 0.11(0.34)   | 0.05(0.28)   |
| Y1 | 0.12(0.36) | 0.10(0.31)  | 0.04(0.31)   | 0.11(0.33)   | 0.06(0.29)   | 0.07(0.27)   | 0.10(0.32)   | 0.05(0.28)   | 0.17(0.39)   |
| Y2 | 0.12(0.36) | 0.10(0.31)  | 0.04(0.31)   | 0.11(0.33)   | 0.06(0.29)   | 0.07(0.30)   | 0.10(0.32)   | 0.05(0.28)   | 0.17(0.39)   |

In TTF<sup>+</sup> · and TTF<sup>2+</sup> most of the positive charge is located at the S atom sites. The same as the other models.

the entire lateral groupings with the less electron rich chalcogen atoms.

Table 5 shows the APT charge distribution calculated for the TTF models in its radical cation and dication states. In particular, while the chalcogen atom was all somewhat negative in the uncharged species (Table 3), they become progressively more positive in the singly and doubly oxidized species, confirming a major effect on the atoms in question.

**Table 6**

Comparative electronic energies (eV) of the uncharged species HOMOs of the uncharged species and the SOMO and LUMO of the oxidized derivatives.

|     | Neutral |       | Cation |       | Dication |        |
|-----|---------|-------|--------|-------|----------|--------|
|     | HOMO    | LUMO  | SOMO   | LUMO  | HOMO     | LUMO   |
| TTF | –4.79   | –1.15 | –9.39  | –5.56 | –15.82   | –12.64 |
| A1  | –4.64   | –1.07 | –8.98  | –5.23 | –14.76   | –11.83 |
| A2  | –4.54   | –1.02 | –9.97  | –7.26 | –14.15   | –11.37 |
| A3  | –4.51   | –1.01 | –8.67  | –4.94 | –14.02   | –11.36 |
| A4  | –4.41   | –1.06 | –8.61  | –4.94 | –14.01   | –11.29 |
| A5  | –4.61   | –1.30 | –8.64  | –5.23 | –13.91   | –11.44 |
| A6  | –4.60   | –1.28 | –8.63  | –5.16 | –13.77   | –11.47 |
| A7  | –4.57   | –1.28 | –8.59  | –5.15 | –13.76   | –11.33 |
| A8  | –4.57   | –1.26 | –8.62  | –5.14 | –13.76   | –11.39 |

### 3.4. Quantitative energies of the frontier levels in the various redox isomers

Table 6 reports the electronic energies of the HOMO, SOMO and LUMO of TTF and its derivatives of Fig. 2 (A1–A8). These data allow some considerations on the relative ease of the oxidation within the series of compounds.

Amongst the uncharged TTF-like species, the uncharged precursor seems the most difficult to be oxidized for its deepest HOMO (–4.79 eV). The presence of alkyl substituents with larger ethylenic chains (A1–A4) raises the energy of the HOMO up to –4.41 eV favoring the electron removal. Analogously, the Se in place of S atoms (A5–A8) follow a similar but more flattened trend upon alkyl substitution (from –4.61 to –4.58 eV). Moreover, the data indicate that it is in general easier to remove the first than the second electron, because the correspondingly smaller ΔE values for the HOMO-SOMO and SOMO-LUMO, respectively. For the TTF precursor, for instance, the two differences are of –4.60 and –3.25 eV, indicating that the monocation is more easily attained than the dication. The absolute lower energies of the comparable HOMO, SOMO and LUMO in the order are attributable to increasing positive charge, which increasingly disfavors the electron removal. Obviously, any precise estimation of the endo- or exo-thermicity of the oxidation requires the modelling of the overall reaction including the oxidation reactant. Here, only some limited aspect of the possible electron loss from a separated TTF-like unit has been highlighted, while

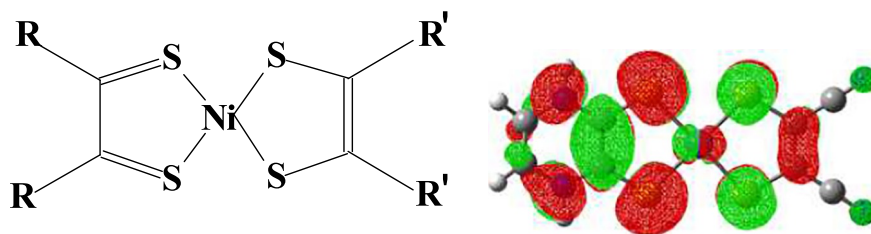


Fig. 5. a) a bis dithiolene complex of Ni(II) relating to the present TTF derivatives; b) the  $\pi$  delocalized frontier MO of a metal species which, similarly to the present A1–A4 derivatives, supports a series of redox isomers (see [53]).

in the actual TTF-TCNQ Charge Transfer compounds it is likely that the  $\pi$  stacking energy of both the TTF and TCNQ components may be sufficient to favor the single electron oxidation.

Finally, we mention a possible relationship between the present organic and planar units and square planar  $d^8$ -transition metal complexes such as bis-dithiolene-M (M=Ni(II), Pd(II), Pd(II)) [50], where the metal ion replaces the central C=C bond (see Fig. 5). Essentially, the  $\pi^*$  level of the latter has the same topology as one  $d_{\pi}$  metal orbital allowing the formation of topologically similar HOMOs, which similarly support a variable redox character, also with added NLO properties. The correlation seems to establish a significant bridge between apparently unrelated organic and inorganic compounds.

#### 4. Conclusions

We analyzed through DFT/B3LYP/6-31+G(d) calculations the geometrical and electronic structure of a series of TTF-like species, such as the parent compound and some of its alkyl substituted derivatives, including analogues with two Se in place of S atoms. The models shed some light on the structural and electronic TTF properties, which must persist in the TTF/TCNQ solid state compounds, where the stacking implies  $1e^-$  transfer. In each case, the  $1e^-$  and  $2e^-$  oxidized derivatives (i.e., uncharged, monocationic and dicationic derivatives) showed good agreement with the available experimental geometries. The generally similar nature of the HOMOs with evident carbon/chalcogen  $\pi$  antibonding character seems to favor its depopulation (partial or total), hence the consequent redox chemistry. For this, the oxidized molecules appear progressively more planar. Comparative energy evaluations indicate that in all cases the first oxidation is more favored than the second one. These organic species also seem to have similar inorganic counterparts, as for instance some Ni(II) square planar complexes with two dithiene chelates, which have comparable redox behaviors. [53] Moreover, the electron transfer properties foreshadow other important relations between organic systems (in particular, the Organic Light-Emitting Devices, OLED) and metal complexes. [54]

#### Acknowledgments

The authors are thankful to University of Batna 1 and MESRS (Algeria) for financial supports and the Istituto di Chimica dei Composti Organometallici (ICCOM-CNR), Firenze, Italy for the usage of some computing resources and the continuous encouragement.

#### Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.12.026>

#### References

- [1] A.G. Lebed (Ed.), *The Physics of Organic Superconductors and Conductors*, Volume 110 of Springer Series in Materials Science, Springer-Verlag, Berlin, 2008.
- [2] a) K. Bechgaard, *The chemistry of TTF-TCNQ*, in: W.E. Hatfield (Ed.), *Molecular Metals*, Nato Conference Series (VI Materials Science), Vol. 1 Springer, Boston, MA, 1979;
- [3] F. Wudl, G.M. Smith, E.J. Hufnagel, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 670–672.
- [4] D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.* 41 (1980) L95–L98.
- [5] J. Ferraris, D.O. Cowan, V. Wlatatka, J.H. Perstein, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 948–949.
- [6] L.B. Coleman, M.J. Cohen, D.J. Sandman, F.G. Yamagishi, A.F. Garito, A.J. Heeger, *Solid State Commun.* 12 (1973) 1125–1132.
- [7] J.L. Segura, N. Martin, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 1372–1409.
- [8] R. Khammar, A. Bendjeddou, T. Abbaz, M. Benahmed, A.K. Gouasmia, R. Rehmania, M. Dekhici, D. Villemin, *J. Chem. Pharm.* 7 (2015) 311–315.
- [9] J.M. Fabre, *J. Solid State Chem.* 168 (2002) 367–383.
- [10] M. Clemente-León, E. Coronado, J.R. Galan-Mascaros, C. Gimenez-Saiz, C.J. Gomez-Garcia, J.M. Fabre, G.A. Mousdis, G.C. Papavassiliou, *J. Solid State Chem.* 168 (2002) 616–625.
- [11] H. Nishikawa, A. Machida, T. Morimoto, K. Kikuchi, T. Kodama, I. Ikemoto, J.I. Yamada, H. Yoshino, K. Murata, *Chem. Commun.* (2003) 494–495.
- [12] L. Valade, D. Caro, C. Faulmann, K. Jacob, *Coord. Chem. Rev.* 308 (2016) 433–444.
- [13] a) A.M. Madalan, C. Réthoré, N. Avarvari, *Inorg. Chim. Acta* 360 (2007) 233–240; b) A. Miyaaki, K. Okabe, K. Enomoto, J. Nishijo, T. Enoki, F. Setifi, S. Golhen, L. Ouahab, T. Toita, J.I. Yamada, *Polyhedron* 22 (2003) 2227–2234.
- [14] T. Enoki, H. Yamazaki, K. Okabe, K. Enomoto, T. Kato, A. Miyazaki, E. Ogura, Y. Kuwqatani, M. Iyoda, *Synth. Met.* (2003) 133–134.
- [15] M. Otero, M.A. Herranz, C. Seoane, N. Martin, J. Garin, J. Orduna, R. Alcalá, B. Villacampa, *Tetrahedron* 58 (2002) 7463–7475.
- [16] C. Farren, C.A. Christensen, S. Fitzgerald, M.R. Bryce, A. Beeby, *J. Org. Chem.* 67 (2002) 9130–9139.
- [17] M.R. Bryce, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 589–598.
- [18] a) H. Wang, H. Bao, S. Shen, L. Wang, M. Wang, X. Xiao, L. Liu, *Inorg. Chim. Acta* 474 (2018) 164–169; b) E. Laukhina, J. Vidal-Gancedo, V. Laukhin, J. Veciana, I. Chuev, V. Tkacheva, K. Wurst, C. Rovira, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 3948–3953; c) S. Gjerjgi, S.S. John, B. Jean-Luc, *J. Chem. Theory Comput.* 7 (2011) 602–609.
- [19] B. Cormary, C. Faulmann, D. de Caro, L. Valade, P. de Caro, B. Ballesteros, J. Fraxedas, *C. R. Chim.* 21 (2018) 809–813.
- [20] N. Martin, L. Sanchez, D.M. Guldi, *Chem. Commun.* (2000) 113–114.
- [21] A. Smeh, A.R. Manef, *J. Mater. Chem.* 5 (2014) 1683–1690.
- [22] J. Roncali, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 2307–2321.
- [23] A. Karakas, M. Karakaya, Y. Ceylan, Y. El Kouari, S. Taboukhat, Y. Boughaleb, Z. Sofiani, *Opt. Mater.* 56 (2016) 8–17.
- [24] A. Ayadi, A. Szukalski, A.K.E.L. Ghayoury, K. Houpa, N. Zouari, J. Mysliwiec, F. Kajzar, B. Kulyk, *Dyes Pigments* 138 (2017) 255–266.
- [25] T.K. Hansen, T. Jorgensen, P.C. Stein, J. Becher, *J. Org. Chem.* 57 (1992) 6403–6409.
- [26] E. Coronado, J.R. Galan-Mascaros, C. Gimenez-Saiz, C.J. Gomez-Garcia, C. Ruis-Perez, *J. Inorg. Chem.* (2003) 2290–2298.
- [27] H. Bengs, M. Ebert, O. Karthaus, B. Kohne, K. Praefcke, H. Ringsdorf, J.H. Wendorff, R. Wustefeld, *Adv. Mater.* 2 (1990) 141–144.
- [28] a) D. Belo, M.J. Figueira, J.P.M. Nunes, I.C. Santos, M. Almeida, N. Crivillers, C. Rovira, *Inorg. Chim. Acta* 360 (2007) 3909–3914; b) M.R. Bryce, W. Devonport, L.M. Goldenberg, C. Wang, *Chem. Commun.* 9 (1998) 945–952.
- [29] M. Asakawa, P.R. Ashton, V. Balzani, A. Credi, C. Hamers, G. Mattersteig, M. Montalti, A.N. Shipway, N. Spencer, J.F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 37 (1998) 333–337.
- [30] a) T. Abbaz, A. Bendjeddou, A. Gouasmia, Z. Regainia, D. Villemin, *Int. J. Mol. Sci.* 13 (2012) 7872–7885; b) J.M. Fabre, A.K. Gouasmia, L. Giral, *Synth. Met.* 35 (1990) 57–64; c) S. Ravy, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem.* 103 (2007) 223–260; d) C. Coulon, R. Clérac, *Chem. Rev.* 104 (2004) 5655–5687.
- [31] a) M.E. Sánchez-Vergara, M. Leyva-Esqueda, J.R. Álvarez-Bada, V. García-Montalvo, I.D. Rojas-Montoya, O. Jiménez-Sandoval, *Molecules* 20 (2015) 21037–21049; b) G. Saito, H. Hosoda, Y. Yoshida, J. Hagiwara, K. Nishimura, H. Yamochi, A. Otsuka, T. Hiramatsu, Y. Shimazaki, K. Kiracki, S. Cordier, Ch. Perrin, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 19774–19791; c) J. Poppensieker, Ch. Röthig, H. Fuchs, *Adv. Funct. Mater.* 11 (2001) 188–192; d) D. Chasseau, J. Gaultier, J.M. Fabre, L.G. Ral, *Acta Cryst* 38 (1982) 1632–1635.
- [32] J.M. Fabre, J. Amouroux, L. Giral, D. Chasseau, *Synth. Met.* 41 (1991) 2049–2052.
- [33] K.E. Kacemi, M. Lamache, *Electroanal. Chem.* (1986) 1197–1204.
- [34] I. Hargittai, J. Brunvoll, M. Kolonits, V. Khodorkovsky, *J. Mol. Struct.* 317 (1994)

- 273–277.
- [35] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Carinate, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
- [36] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648–5652.
- [37] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev.* 37 (1988) 785–789.
- [38] W.J. Hehre, R.F. Stewart, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 2657.
- [39] a) Cambridge Structural Database System, Version 1.16, Cambridge Crystallographic Data Centre, Cambridge, CB2 1EZ, U.K., 2013;  
b) J. Blundy, B. Wood, *Sci. Lett.* 10 (2003) 383–397;  
c) H. Jiang, X. Yang, Z. Cui, Y. Liu, H. Li, W. Hu, *Ch. Kloc, Cryst. Eng. Commun.* 16 (2014);  
d) K. Murata, M. Tokumoto, H. Anzai, H. Bando, G. Saito, K. Kajimura, T. Ishiguro, *J. Phys. Soc. Jpn.* 54 (1985) 1236–1239.
- [40] a) W.F. Cooper, N.C. Kenny, J.W. Edmonds, A. Nagel, F. Wudl, P. Coppens, *Chem. Commun.* 889 (1971);  
b) A. Ellern, J. Bernstein, Y.J. Becker, S. Zamir, Shahal, *Chem. Mater.* 6 (1994) 1378–1385;  
c) W.F. Cooper, J.W. Edmonds, F. Wudl, P. Coppens, *Cryst. Struct. Commun.* 3 (1974) 23–26.
- [41] a) A.S. Batsanov, *Acta Cryst* 62 (2006) 501–504;  
b) P. Kathirgamanathan, M.A. Mazid, D.R. Rosseinsky, *J. Chem. Soc. Perkin* (1982) 594;  
c) S.V. Rosokha, J. Lu, B. Han, J.K. Kochi, *J. Chem.* 33 (2009) 545–553.
- [42] a) S.V. Rosokha, Ch.L. Sternb, J.T. Ritzert, *Cryst. Eng. Commun.* 15 (2013) 10638–10647;  
b) S. Horiuchi, K. Kobayashi, R. Kumai, S. Ishibashi, *Chem. Lett.* 43 (2014) 26–35;  
c) S. Tashiro, T. Umeki, R. Kubota, M. Shionoya, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 8310–8315.
- [43] a) M. Zellera, V.A. Azov, *Acta Cryst* 69 (2013) 1157;  
b) S. Wang, W. He, W. Huang, *J. Chem. Crystallogr.* 41 (2011) 430–433;  
c) A.C. Soegiarto, A. Comotti, M.D. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 14603–14616.
- [44] a) P. Garcia-Orduna, S. Dahaouia, C. Lecomte, *Acta Cryst* 67 (2011) 244–249;  
b) N.P. Chmel, G.J. Clarkson, A. Troisi, S.S. Turner, P. Scott, *Inorg. Chem.* 50 (2011) 4039–4046;  
c) A. Jana, M. Ishida, J.S. Park, S. Bähring, J.O. Jeppesen, J.L. Sessler, *Chem. Rev.* 117 (2017) 2641–2710;  
d) L. Martin, *Coord. Chem. Rev.* 376 (2018) 277–291.
- [45] A.C. Tsipis, *Coord. Chem. Rev.* 272 (2014) 1–29.
- [46] S. Canossa, A. Bacchi, C. Graiff, P. Pelagatti, G. Predieri, A. Ienco, G. Manca, C. Mealli, *Inorg. Chem.* 56 (2017) 3512–3516.
- [47] A. Grirrane, A. Pastor, A. Galindo, A. Ienco, C. Mealli, P. Rosa, *Chem. Commun.* (2003) 512–513.
- [48] a) A. Grirrane, A. Pastor, A. Galindo, D. del Rio, A. Orlandini, C. Mealli, A. Ienco, A. Caneschi, F. Sanz, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 3429–3432;  
b) A. Grirrane, A. Pastor, A. Galindo, E. Alvarez, C. Mealli, A. Ienco, A. Orlandini, P. Rosa, A. Caneschi, A.-L. Barra, *Chem. Eur. J.* 17 (2011) 10600–10617.
- [49] M.M. Ferreira, E. Suto, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 8844–8849.
- [50] S. Ishibashi, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 10 (2009) 024311.
- [51] C. Katayama, M. Honda, H. Kumagai, J. Tanaka, G. Saito, H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 58 (1995) 2272–2278.
- [52] P.R. Ashton, V. Balzani, J. Becher, A. Credi, M.C.T. Fyfe, G. Matternsteig, S. Menzer, M.B. Nielsen, F.M. Raymo, J.F. Stoddart, P.R.M. Venturi, D.J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 3951–3957.
- [53] S. Curreli, P. Deplano, C. Faulmann, A. Ienco, C. Mealli, M.L. Mercuri, L. Pilia, G. Pintus, A. Serpe, E.F. Trogu, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 5069–5079.
- [54] a) F. Zhang, W. Li, D. Wei, C. Li, C. Pan, X. Dong, Z. Li, S. Li, B. Wei, F. Zhang, G. Cao, B. Zhai, *Dyes Pigments* 134 (2016) 19–26;  
b) W. Qu, F. Zhang, S. Liu, D. Wei, X. Dong, B. Yu, W. Lu, C. Zhang, S. Li, Z. Li, B. Wei, B. Zhai, G. Cao, *Dyes Pigments* 145 (2017) 116–125;  
c) F. Zhang, C. Si, D. Wei, S. Wang, D. Zhang, S. Li, Z. Li, F. Zhang, B. Wei, G. Cao, B. Zhai, *Dyes Pigments* 134 (2016) 465–471;  
d) F. Zhang, C. Si, X. Dong, D. Wei, X. Yang, K. Guo, B. Wei, Z. Li, C. Zhang, S. Li, B. Zhai, G. Cao, *J. Mater. Chem. C* 5 (2017) 9146–9156.



**Abdelatif Messaoudi** graduated from the University of Constantine in Algeria (2001) and obtained his PhD (2006) at the University of Strasbourg under the supervision of Dr. Pierre Braunstein. After a postdoc with Prof Carlo Mealli at ICCOM-CNR di Firenze, Italy. He is currently as an Associate Professor (Maître de Conférences A) at the University Hadj Lakhdar – Batna 1 Algeria.

# LIST OF COORDINATES AND ENERGY PARAMETERS

## TTF

### CARTESIAN COORDINATES

|   |             |             |             |
|---|-------------|-------------|-------------|
| C | 0.00000000  | 0.67609700  | -0.08318700 |
| C | 0.00000000  | -0.67609700 | -0.08318700 |
| S | -1.49630100 | -1.65269500 | -0.08696400 |
| S | 1.49630100  | -1.65269500 | -0.08696400 |
| S | 1.49630100  | 1.65269500  | -0.08696400 |
| S | -1.49630100 | 1.65269500  | -0.08696400 |
| C | -0.66979100 | -3.18060300 | 0.21334000  |
| C | 0.66979100  | -3.18060300 | 0.21334000  |
| C | -0.66979100 | 3.18060300  | 0.21334000  |
| C | 0.66979100  | 3.18060300  | 0.21334000  |
| H | -1.28754000 | -4.05827600 | 0.36094200  |
| H | 1.28754000  | -4.05827600 | 0.36094200  |
| H | -1.28754000 | 4.05827600  | 0.36094200  |
| H | 1.28754000  | 4.05827600  | 0.36094200  |

### ENERGY PARAMETERS

HF=-1823.748383

Zero-point vibrational energy 214934.4 (Joules/Mol)

Zero-point correction= 0.081864 (Hartree/Particle)

Thermal correction to Energy= 0.091834

Thermal correction to Enthalpy= 0.092778

Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.045111

Sum of electronic and zero-point Energies= -1823.666519

Sum of electronic and thermal Energies= -1823.656549

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1823.655605

Sum of electronic and thermal Free Energies= -1823.703272

## A1

### CARTESIAN COORDINATES

|   |             |             |             |
|---|-------------|-------------|-------------|
| C | 2.03983000  | -0.67344400 | -0.04353900 |
| C | 2.04183600  | 0.67061500  | -0.02295100 |
| S | 0.48254200  | 1.49480900  | -0.23298700 |
| C | -0.49352500 | 0.00472900  | -0.19402300 |
| S | 0.47939500  | -1.48425800 | -0.29784700 |
| C | -1.84263600 | 0.00371600  | -0.10442500 |
| S | -2.81909500 | -1.49319500 | -0.07661900 |
| C | -4.31680700 | -0.67583800 | 0.36867500  |
| C | -4.31599900 | 0.66380200  | 0.39930300  |
| S | -2.81738900 | 1.49891100  | -0.00854000 |
| H | -5.18108300 | -1.29783800 | 0.57330900  |
| H | -5.17957400 | 1.27681700  | 0.63206800  |
| C | 3.28364000  | 1.51163300  | 0.14169800  |
| C | 4.55085900  | 0.67031200  | -0.09616700 |
| C | 4.46128900  | -0.68559400 | 0.61703400  |
| C | 3.28114600  | -1.52106300 | 0.08883400  |
| H | 3.29954900  | 1.94774600  | 1.15206900  |
| H | 3.25743500  | 2.35967600  | -0.55618400 |
| H | 5.43022800  | 1.22799100  | 0.24838400  |
| H | 4.67887100  | 0.50590400  | -1.17518800 |
| H | 4.33295600  | -0.52049200 | 1.69582700  |
| H | 5.39369700  | -1.24883100 | 0.48912000  |
| H | 3.09027100  | -2.36819100 | 0.76062400  |
| H | 3.53258600  | -1.95626500 | -0.89077000 |

### ENERGY PARAMETERS

HF=-1979.8136722

Zero-point vibrational energy 462057.6 (Joules/Mol)  
 Zero-point correction= 0.175988 (Hartree/Particle)  
 Thermal correction to Energy= 0.189655  
 Thermal correction to Enthalpy= 0.190599  
 Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.133915  
 Sum of electronic and zero-point Energies= -1979.637684  
 Sum of electronic and thermal Energies= -1979.624017  
 Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1979.623073  
 Sum of electronic and thermal Free Energies= -1979.679757

## A2

### CARTESIAN COORDINATES

|   |             |             |             |
|---|-------------|-------------|-------------|
| C | 2.64210500  | -0.67460800 | -0.01741700 |
| C | 2.64429400  | 0.66963800  | -0.00193000 |
| S | 1.09940200  | 1.49436300  | -0.29878000 |
| C | 0.12045800  | 0.00510600  | -0.29167300 |
| S | 1.09642900  | -1.48491200 | -0.35234000 |
| C | -1.23099200 | 0.00554500  | -0.25566700 |
| S | -2.21290500 | -1.47681600 | -0.26682100 |
| C | -3.74276600 | -0.67437400 | 0.17739700  |
| C | -3.74183900 | 0.67209600  | 0.20292900  |
| S | -2.21082200 | 1.48871200  | -0.21061200 |
| C | 3.87700000  | 1.50996800  | 0.22301300  |
| C | 5.15371900  | 0.66754800  | 0.05013900  |
| C | 5.02832600  | -0.68554100 | 0.76323500  |
| C | 3.87453700  | -1.52233300 | 0.18141400  |
| C | -4.89114100 | -1.60596900 | 0.45167300  |
| C | -4.88921800 | 1.59403900  | 0.51171900  |
| H | 3.84320900  | 1.94825200  | 1.23206300  |
| H | 3.88635600  | 2.35679500  | -0.47686200 |
| H | 6.01584700  | 1.22578400  | 0.43513500  |
| H | 5.33396200  | 0.49882300  | -1.02074400 |
| H | 4.84740000  | -0.51578400 | 1.83379400  |
| H | 5.96545000  | -1.24990900 | 0.68348000  |
| H | 3.64963000  | -2.36600000 | 0.84706200  |
| H | 4.17400400  | -1.96303500 | -0.78221400 |
| H | -4.69268500 | -2.23122100 | 1.33153300  |
| H | -5.81848600 | -1.05634400 | 0.63059500  |
| H | -5.06025200 | -2.28055600 | -0.39794200 |
| H | -4.69102400 | 2.18468300  | 1.41523500  |
| H | -5.05645500 | 2.30109200  | -0.31146500 |
| H | -5.81750900 | 1.03916300  | 0.66818600  |

### ENERGY PARAMETERS

HF=-2058.4531611  
 Zero-point vibrational energy 609014.3 (Joules/Mol)  
 Zero-point correction= 0.231961 (Hartree/Particle)  
 Thermal correction to Energy= 0.249108  
 Thermal correction to Enthalpy= 0.250052  
 Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.185772  
 Sum of electronic and zero-point Energies= -2058.221200  
 Sum of electronic and thermal Energies= -2058.204053  
 Sum of electronic and thermal Enthalpies= -2058.203109  
 Sum of electronic and thermal Free Energies= -2058.267389

## A3

### CARTESIAN COORDINATES

|   |            |             |             |
|---|------------|-------------|-------------|
| C | 2.90368800 | -0.67436700 | -0.00331700 |
| C | 2.90576200 | 0.66968100  | 0.01521500  |
| S | 1.35750000 | 1.49521700  | -0.25792900 |

|   |             |             |             |
|---|-------------|-------------|-------------|
| C | 0.37875300  | 0.00555400  | -0.27277500 |
| S | 1.35479700  | -1.48530500 | -0.31754300 |
| C | -0.97317300 | 0.00605400  | -0.26150500 |
| S | -1.94605200 | -1.50093700 | -0.27894800 |
| C | -3.45913300 | -0.67081600 | 0.06701700  |
| C | -3.45874300 | 0.67080900  | 0.09382000  |
| S | -1.94502100 | 1.51318900  | -0.21826200 |
| C | 4.14026900  | 1.50988600  | 0.23119200  |
| C | 5.41562000  | 0.66785400  | 0.04609300  |
| C | 5.29625900  | -0.68715400 | 0.75653000  |
| C | 4.13804900  | -1.52249700 | 0.18160300  |
| C | -4.84103000 | 1.24762000  | 0.25689400  |
| C | -5.66318300 | -0.01104900 | 0.66919900  |
| C | -4.84157900 | -1.25302900 | 0.20795500  |
| H | 4.11477500  | 1.94594000  | 1.24146000  |
| H | 4.14385400  | 2.35806900  | -0.46698700 |
| H | 6.28057200  | 1.22534200  | 0.42574500  |
| H | 5.58752400  | 0.50207200  | -1.02661300 |
| H | 5.12400000  | -0.52052900 | 1.82898700  |
| H | 6.23280300  | -1.25106200 | 0.66748000  |
| H | 3.91908700  | -2.36865400 | 0.84609400  |
| H | 4.42931000  | -1.95949400 | -0.78614600 |
| H | -5.19651400 | 1.68001800  | -0.69046700 |
| H | -4.89571500 | 2.04156200  | 1.01163200  |
| H | -6.67350600 | -0.00262100 | 0.24797300  |
| H | -5.76136800 | -0.03241400 | 1.75995200  |
| H | -5.19755400 | -1.64857900 | -0.75521700 |
| H | -4.89620100 | -2.07553000 | 0.93148100  |

#### ENERGY PARAMETERS

HF=-2096.5531887

Zero-point vibrational energy 632421.9 (Joules/Mol)

Zero-point correction= 0.240877 (Hartree/Particle)

Thermal correction to Energy= 0.257295

Thermal correction to Enthalpy= 0.258239

Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.195229

Sum of electronic and zero-point Energies= -2096.312312

Sum of electronic and thermal Energies= -2096.295894

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -2096.294950

Sum of electronic and thermal Free Energies= -2096.357960

#### A4

#### CARTESIAN COORDINATES

|   |             |             |             |
|---|-------------|-------------|-------------|
| C | 2.58805434  | -0.68831768 | -0.40873748 |
| C | 2.57430280  | 0.67479705  | -0.28895934 |
| S | 1.15392032  | 1.48434739  | -1.00617490 |
| C | 0.10417574  | 0.06240767  | -1.03566938 |
| S | 1.08907299  | -1.40400623 | -1.06975867 |
| C | -1.25061050 | 0.09227569  | -1.02053053 |
| S | -2.30016142 | -1.33006738 | -1.03189866 |
| C | -3.70451936 | -0.55389274 | -0.24921864 |
| C | -3.72017784 | 0.81319375  | -0.30793010 |
| S | -2.23531420 | 1.55828646  | -0.96832469 |
| C | 3.68616810  | 1.43785338  | 0.45102930  |
| C | 4.99328787  | 0.61859014  | 0.46099943  |
| C | 4.67457265  | -0.77842456 | 1.02601962  |
| C | 3.81353743  | -1.52894928 | -0.01109402 |
| C | -4.80069147 | -1.34963462 | 0.47967376  |
| C | -4.93649040 | 1.63472509  | 0.15278742  |

|   |             |             |             |
|---|-------------|-------------|-------------|
| H | 3.37238418  | 1.58267854  | 1.46368191  |
| H | 3.85382441  | 2.38742177  | -0.01277155 |
| H | 5.70671594  | 1.12145905  | 1.07990432  |
| H | 5.39267530  | 0.51574845  | -0.52632689 |
| H | 4.15385654  | -0.67042824 | 1.95450846  |
| H | 5.57464321  | -1.33382743 | 1.18819436  |
| H | 3.50147947  | -2.47144776 | 0.38792535  |
| H | 4.40523118  | -1.68794211 | -0.88831679 |
| H | -4.46542322 | -1.53920703 | 1.47795103  |
| H | -4.97866499 | -2.27771446 | -0.02221591 |
| H | -4.61553491 | 2.55869190  | 0.58657643  |
| H | -5.54670629 | 1.83229557  | -0.70366016 |
| C | -5.77553873 | 0.83840638  | 1.17364399  |
| H | -5.23516529 | 0.68946805  | 2.08507907  |
| H | -6.67167685 | 1.38561884  | 1.37954442  |
| C | -6.10691082 | -0.53224678 | 0.55398300  |
| H | -6.80719864 | -1.06248399 | 1.16500302  |
| H | -6.52724216 | -0.38578340 | -0.41903809 |

### ENERGY PARAMETERS

HF=-2135.8785167

Zero-point vibrational energy 708674.0 (Joules/Mol)

Zero-point correction= 0.269920 (Hartree/Particle)

Thermal correction to Energy= 0.286522

Thermal correction to Enthalpy= 0.287466

Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.225844

Sum of electronic and zero-point Energies= -2135.608597

Sum of electronic and thermal Energies= -2135.591995

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -2135.591050

Sum of electronic and thermal Free Energies= -2135.652672

### A5

#### CARTESIAN COORDINATES

|    |             |             |             |
|----|-------------|-------------|-------------|
| C  | 2.55955700  | -0.67053200 | -0.00032600 |
| C  | 2.56034700  | 0.66999100  | 0.00344000  |
| Se | 0.89286600  | 1.60458800  | 0.01701900  |
| C  | -0.15694800 | 0.00216600  | -0.00397700 |
| Se | 0.89094000  | -1.60207800 | -0.02701300 |
| C  | -1.50409400 | 0.00052900  | -0.00201700 |
| S  | -2.48129700 | -1.48846000 | -0.02123500 |
| C  | -4.06284600 | -0.67409100 | -0.00607100 |
| C  | -4.06399700 | 0.67177600  | 0.01362400  |
| S  | -2.48519100 | 1.48534400  | 0.01943900  |
| C  | 3.81288500  | 1.51243000  | 0.00501500  |
| C  | 5.05017300  | 0.67230400  | -0.35850100 |
| C  | 5.04711600  | -0.67465500 | 0.37614500  |
| C  | 3.81170100  | -1.51366900 | 0.00405600  |
| C  | -5.27968100 | 1.56970800  | 0.02817700  |
| C  | -5.26880000 | -1.57099200 | -0.01504600 |
| H  | 3.94396800  | 1.96924200  | 0.99823400  |
| H  | 3.70829000  | 2.34706900  | -0.70132600 |
| H  | 5.95972700  | 1.23770700  | -0.12112000 |
| H  | 5.05989700  | 0.49343300  | -1.44293900 |
| H  | 5.04963800  | -0.49598300 | 1.46065000  |
| H  | 5.95778500  | -1.24076900 | 0.14479600  |
| H  | 3.94835000  | -1.96886300 | -0.98915500 |
| H  | 3.70265600  | -2.34938900 | 0.70841600  |
| H  | -5.90050500 | 1.38721200  | 0.91335700  |
| H  | -4.99119200 | 2.62504000  | 0.04457400  |

|   |             |             |             |
|---|-------------|-------------|-------------|
| H | -5.90112900 | 1.41481100  | -0.86182600 |
| H | -5.27998400 | -2.23310500 | 0.86066800  |
| H | -6.19065300 | -0.98280800 | -0.00444000 |
| H | -5.28491300 | -2.20887500 | -0.90848900 |

### ENERGY PARAMETERS

HF=-6060.9071443

|  |                             |
|--|-----------------------------|
| Zero-point vibrational energy                | 604391.0 (Joules/Mol)       |
| Zero-point correction=                       | 0.230200 (Hartree/Particle) |
| Thermal correction to Energy=                | 0.248053                    |
| Thermal correction to Enthalpy=              | 0.248997                    |
| Thermal correction to Gibbs Free Energy=     | 0.182036                    |
| Sum of electronic and zero-point Energies=   | -6060.676944                |
| Sum of electronic and thermal Energies=      | -6060.659091                |
| Sum of electronic and thermal Enthalpies=    | -6060.658147                |
| Sum of electronic and thermal Free Energies= | -6060.725108                |

### A6

### CARTESIAN COORDINATES

|    |             |             |             |
|----|-------------|-------------|-------------|
| C  | 2.73866700  | -0.67436100 | 0.09138300  |
| C  | 2.74142900  | 0.66610200  | 0.09673500  |
| Se | 1.11782000  | 1.59887200  | -0.30172700 |
| C  | 0.06369500  | 0.00219400  | -0.28152900 |
| Se | 1.11654100  | -1.59363700 | -0.35153300 |
| C  | -1.28217400 | 0.00244900  | -0.21551900 |
| S  | -2.25756300 | -1.50171300 | -0.20450700 |
| C  | -3.76737100 | -0.67008800 | 0.15033900  |
| C  | -3.76534300 | 0.67188300  | 0.17036300  |
| S  | -2.25312800 | 1.50879700  | -0.16112000 |
| C  | 3.96389400  | 1.50630500  | 0.37374900  |
| C  | 5.24899900  | 0.66470700  | 0.28284100  |
| C  | 5.08456600  | -0.68178900 | 0.99988300  |
| C  | 3.95715000  | -1.52025300 | 0.37072800  |
| C  | -5.14628100 | 1.25118800  | 0.33440500  |
| C  | -5.96859300 | -0.00452300 | 0.75569800  |
| C  | -5.14968400 | -1.25014500 | 0.29915400  |
| H  | 3.87664200  | 1.96121700  | 1.37226600  |
| H  | 4.01474100  | 2.34370000  | -0.33603800 |
| H  | 6.08818100  | 1.22758500  | 0.70961300  |
| H  | 5.48921500  | 0.48492300  | -0.77452300 |
| H  | 4.85195400  | -0.50167800 | 2.05887500  |
| H  | 6.02268700  | -1.24956400 | 0.97200900  |
| H  | 3.69673300  | -2.35355400 | 1.03650700  |
| H  | 4.30594900  | -1.97782600 | -0.56849800 |
| H  | -5.50334500 | 1.67901000  | -0.61440400 |
| H  | -5.19822400 | 2.04913300  | 1.08506900  |
| H  | -6.97994200 | 0.00274700  | 0.33700300  |
| H  | -6.06395400 | -0.01977100 | 1.84678200  |
| H  | -5.50850600 | -1.65092600 | -0.66076000 |
| H  | -5.20309000 | -2.06835600 | 1.02757300  |

### ENERGY PARAMETERS

HF=-6099.0071819

|  |                             |
|--|-----------------------------|
| Zero-point vibrational energy              | 627773.9 (Joules/Mol)       |
| Zero-point correction=                     | 0.239106 (Hartree/Particle) |
| Thermal correction to Energy=              | 0.256224                    |
| Thermal correction to Enthalpy=            | 0.257168                    |
| Thermal correction to Gibbs Free Energy=   | 0.191605                    |
| Sum of electronic and zero-point Energies= | -6098.768075                |
| Sum of electronic and thermal Energies=    | -6098.750958                |



Sum of electronic and thermal Enthalpies= -6098.750014  
Sum of electronic and thermal Free Energies= -6098.815577

#### A7

#### CARTESIAN COORDINATES

|    |             |             |             |
|----|-------------|-------------|-------------|
| C  | 3.03214000  | -0.67030800 | 0.00806400  |
| C  | 3.03222700  | 0.67018100  | -0.00511100 |
| Se | 1.36377000  | 1.60346800  | -0.00235200 |
| C  | 0.31426000  | 0.00002600  | -0.00382900 |
| Se | 1.36366700  | -1.60347400 | -0.00652800 |
| C  | -1.03279100 | 0.00002100  | -0.00313300 |
| S  | -2.00986200 | -1.49194200 | -0.00321200 |
| C  | -3.58300500 | -0.67218400 | -0.00487000 |
| C  | -3.58295300 | 0.67228300  | 0.00711600  |
| S  | -2.00981900 | 1.49199800  | -0.00361000 |
| C  | 4.28471500  | 1.51286800  | -0.01371900 |
| C  | 5.52202500  | 0.66836600  | -0.36702100 |
| C  | 5.51957700  | -0.66860500 | 0.38549900  |
| C  | 4.28452800  | -1.51302100 | 0.02429000  |
| C  | -4.83308700 | 1.51681600  | 0.01567200  |
| C  | -6.06539500 | 0.66979700  | 0.38167200  |
| C  | -6.06726600 | -0.66962100 | -0.36742600 |
| C  | -4.83318400 | -1.51670500 | -0.00750700 |
| H  | 4.41581000  | 1.98163600  | 0.97390900  |
| H  | 4.17997000  | 2.33892800  | -0.73007200 |
| H  | 6.43156800  | 1.23710400  | -0.13771400 |
| H  | 5.53101500  | 0.47514600  | -1.44899600 |
| H  | 5.52169300  | -0.47539200 | 1.46750700  |
| H  | 6.43053900  | -1.23737600 | 0.16197600  |
| H  | 4.17537300  | -2.33925100 | 0.73976400  |
| H  | 4.42181200  | -1.98149200 | -0.96264600 |
| H  | -4.96964300 | 1.97888400  | -0.97415600 |
| H  | -4.72178200 | 2.34599000  | 0.72710100  |
| H  | -6.97769000 | 1.23587800  | 0.15711000  |
| H  | -6.06574900 | 0.48056100  | 1.46423800  |
| H  | -6.07292000 | -0.48038400 | -1.44997900 |
| H  | -6.97846400 | -1.23568100 | -0.13839800 |
| H  | -4.72527400 | -2.34576300 | -0.71961100 |
| H  | -4.96494300 | -1.97896800 | 0.98287400  |

#### ENERGY PARAMETERS

HF=-6138.3330862

Zero-point vibrational energy 704478.3 (Joules/Mol)

Zero-point correction= 0.268322 (Hartree/Particle)

Thermal correction to Energy= 0.286408

Thermal correction to Enthalpy= 0.287352

Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.219708

Sum of electronic and zero-point Energies= -6138.064765

Sum of electronic and thermal Energies= -6138.046678

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -6138.045734

Sum of electronic and thermal Free Energies= -6138.113379

#### A8

#### CARTESIAN COORDINATES

|    |             |             |             |
|----|-------------|-------------|-------------|
| C  | -3.18876100 | -0.67127700 | 0.16349200  |
| C  | -3.18877800 | 0.66852400  | 0.18163000  |
| Se | -1.60231000 | 1.61839300  | -0.22898600 |
| C  | -0.55635900 | 0.00400400  | -0.24083800 |
| Se | -1.60244200 | -1.61035500 | -0.27210800 |
| C  | 0.79099000  | 0.00436200  | -0.21240800 |

|   |             |             |             |
|---|-------------|-------------|-------------|
| S | 1.76713900  | -1.48572200 | -0.23284800 |
| C | 3.32026400  | -0.67420900 | 0.05181600  |
| C | 3.32323100  | 0.67007700  | 0.06162700  |
| S | 1.76976000  | 1.49318000  | -0.18465600 |
| C | -4.56681300 | 1.24143400  | 0.39431400  |
| C | -5.36672300 | -0.01078000 | 0.86010800  |
| C | -4.56677800 | -1.24982800 | 0.36035000  |
| C | 4.56204900  | 1.51132000  | 0.24509500  |
| C | 5.83354900  | 0.66607400  | 0.04582800  |
| C | 5.72632700  | -0.68493800 | 0.76601500  |
| C | 4.55643400  | -1.52253700 | 0.21892400  |
| H | -4.96237100 | 1.65577200  | -0.54548000 |
| H | -4.59474500 | 2.04925900  | 1.13562900  |
| H | -6.39919200 | -0.00584100 | 0.49586400  |
| H | -5.40268100 | -0.02574500 | 1.95501500  |
| H | -4.96226600 | -1.63853000 | -0.59036400 |
| H | -4.59471900 | -2.07750600 | 1.07944200  |
| H | 4.55572800  | 1.95925700  | 1.25046500  |
| H | 4.55343200  | 2.35109400  | -0.46298900 |
| H | 6.70500800  | 1.22530500  | 0.40752800  |
| H | 5.98806500  | 0.49359600  | -1.02848700 |
| H | 5.57522600  | -0.51214200 | 1.84068800  |
| H | 6.66064500  | -1.24989500 | 0.66196400  |
| H | 4.34907900  | -2.36374800 | 0.89337300  |
| H | 4.82817400  | -1.96688600 | -0.75112100 |

#### ENERGY PARAMETERS

HF=-6099.00688

Zero-point vibrational energy 628060.5 (Joules/Mol)

Zero-point correction= 0.239216 (Hartree/Particle)

Thermal correction to Energy= 0.256279

Thermal correction to Enthalpy= 0.257224

Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.191791

Sum of electronic and zero-point Energies= -6098.767664

Sum of electronic and thermal Energies= -6098.750601

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -6098.749657

Sum of electronic and thermal Free Energies= -6098.815089



INSTITUT DE FRANCE  
Académie des sciences

# *Comptes Rendus*

---

## *Chimie*


Assia Midoune and Abdelatif Messaoudi

**DFT/TD-DFT computational study of the tetrathiafulvalene-1,3-benzothiazole molecule to highlight its structural, electronic, vibrational and non-linear optical properties**

Volume 23, issue 2 (2020), p. 143-158.

<https://doi.org/10.5802/crchim.12>

© Académie des sciences, Paris and the authors, 2020.  
*Some rights reserved.*

 This article is licensed under the  
CREATIVE COMMONS ATTRIBUTION 4.0 INTERNATIONAL LICENSE.  
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



*Les Comptes Rendus. Chimie sont membres du  
Centre Mersenne pour l'édition scientifique ouverte*  
[www.centre-mersenne.org](http://www.centre-mersenne.org)



Full paper / *Mémoire*

# DFT/TD-DFT computational study of the tetrathiafulvalene-1,3-benzothiazole molecule to highlight its structural, electronic, vibrational and non-linear optical properties

Assia Midoune<sup>a</sup> and Abdelatif Messaoudi<sup>✉\*, a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie des Matériaux et des Vivants: Activité & Réactivité (LCMVAR), Département chimie, Faculté des Sciences de la Matière, Université de Batna 1, Algeria.

*E-mail:* amessaoudi@univ-batna.dz (A. Messaoudi).

**Abstract.** In this work, we report a computational study of the molecular structure and vibrational spectral analyses of tetrathiafulvalene-1,3-benzothiazole at the DFT level by using the B3LYP method and the 6-31G\*\* basis set. The optimized structure is consistent with the experimental result. The vibrational spectra of tetrathiafulvalene-1,3-benzothiazole (TTF-CH=CH-BTA) are calculated at the same level of theory (DFT/B3LYP/6-31G\*\*), and theoretically calculated vibrational frequencies and assignments are found to agree well with experimental FT-IR and FT-Raman values. Partial atomic charge, molecular electrostatic potential (MEP) map, and global and local reactivity descriptors highlight the reactive sites of the molecule with possible prediction of its reactivity. An analysis of the frontier molecular orbitals provides an estimation of the charge transfer properties of the molecules. In addition, a detailed picture of the intra- and intermolecular interactions shows hyperconjugative interactions based on the charge delocalization that emerges from the natural bond orbital analysis. The non-linear optical properties can be also estimated by the determination of first hyperpolarizabilities of TTF-CH=CH-BTA. For this molecule, the excitation energy, the wavelength and the oscillator strength, derived from a time-dependent DFT method, are presented.

**Keywords.** Molecular conductor, Tetrathiafulvalene, TTF, Conductivity, Geometry optimizations, Molecular modeling, Non-linear optics.

*Manuscript received 18th October 2019, revised 10th December 2019, accepted 13th December 2019.*

## 1. Introduction

Tetrathiafulvalene (TTF) and its derivatives, as substituted olefins, are known from both experimental [1] and theoretical data [2] to have excellent

donor properties. This is also confirmed by the stable mono-cationic (TTF<sup>+</sup>) and di-cationic (TTF<sup>2+</sup>) oxidized derivatives obtainable via two sequential and reversible oxidation processes. These capabilities importantly allow useful applications in the chemistry of materials [3], conductors [4] and superconductors [5], adducts with C<sub>60</sub> [6,7], conductive poly-

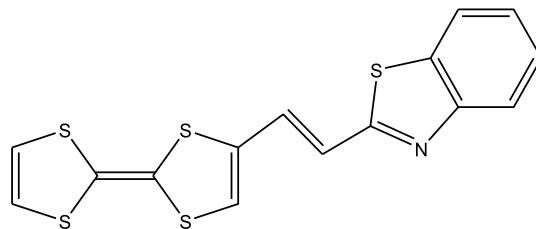
\* Corresponding author.

mers [8], materials for non-linear optics (NLO) [9,10], cationic sponges [11], ferromagnetic organic magnets [12], liquid crystals [13], dendrimers [14], molecular rotaxanes and catenanes [15]. Recently, TTF-based molecular systems with electron donor (D) and acceptor (A) groups have attracted considerable interest as dyads (D–A). These are used as fluorescence switches such as TTF-PPD (2,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazole), which shows strong fluorescence and can be used as an antenna for photoexcitation [16], chemical sensors, molecular rectification, and photovoltaic and NLO applications [17–22]. This paper mainly aims at a complete description of the molecular geometry and molecular vibrations of the tetrathiafulvalene-1,3-benzothiazole (TTF–CH=CH–BTA) molecule, already discussed in the literature [23–25] and presented in Scheme 1. In this molecule, TTF was selected as the donor because of the aforementioned properties of its derivatives and the 1,3-benzothiazole ring, which is an essential part of photofunctional organic materials.

In addition, the ultraviolet-visible (UV–Vis) spectroscopic studies along with a highest occupied molecular orbital - lowest unoccupied molecular orbital (HOMO–LUMO) analysis may account for charge transfer effects in the present molecule. In particular, the polarization and charge transfer properties were determined by calculating the atomic polarizability tensor (APT) charges, the molecular electrostatic potential (MEP) and the non-linear optical parameters. The latter, which includes the dipole moment, polarizability and first hyperpolarizability of the molecule, was established in order to gain deeper knowledge about the relationship between molecular architecture and non-linear response, similarly to the work done by other authors [26,27]. Finally, the natural bond orbital (NBO) method has been applied to analyze the stability of the molecule arising from hyperconjugative interaction and charge delocalization.

## 2. Methods of calculation

All the calculations were performed with the Gaussian 16 package [28]. The Density Functional Theory (DFT) method was employed with the B3LYP functional (Becke's three-parameter non-local exchange functional with the Lee–Yang–Parr correlation function) [29,30] and Pople's [31] basis set 6-31G\*\*. The



**Scheme 1.** Molecular structures of TTF–CH=CH–BTA.

geometry optimizations were carried out in the gas phase and the minima were confirmed by frequency calculations; these satisfactorily agreed with experimental structural data. Accordingly, the energies and other chemical–physical properties could be safely compared. Simulated UV–Vis absorption spectra of the molecule TTF–CH=CH–BTA were obtained by the TD-DFT (B3LYP) method along the lines followed by other authors [32]. The corresponding HOMO and LUMO energies were then used to estimate some global chemical reactivity parameters, such as chemical potential ( $\mu$ ), electronegativity ( $\chi$ ), electrophilicity index ( $\omega$ ), and chemical hardness ( $\eta$ ) and softness ( $S$ ) [33,34]. In addition, the APT partial charges, the molecular electrostatic potential (MEP) map, and the dipole moment of TTF–CH=CH–BTA were similarly derived. The NBO and NLO analyses of specific structures were also carried out for the optimized species.

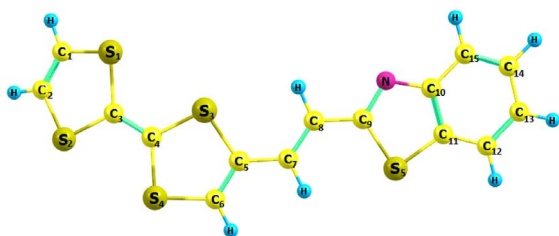
## 3. Results and discussion

### 3.1. Molecular geometry

The optimized structural parameters of the TTF–CH=CH–BTA molecule in Scheme 1 are presented in Table 1. The optimized molecular structure depicted by the Chemcraft software is shown in Figure 1. The optimized computed values have been compared with those of a crystal structure [25]. The 1,3-benzothiazole (BTA) unit is conjugated to TTF by an acetylenic spacer, which eventually acquires ethylenic features. This compound was reported in 2010 by Fujiwara and coworkers. It was considered a switchable conductor useful for the photoelectric conversion of selected materials [23,24]. In fact, measurements with a single crystal of TTF–CH=CH–BTA suggested the existence of photocurrents along the

**Table 1.** Optimized geometric parameters of TTF-CH=CH-BTA

| Bond length (Å) | Calcul |       | Angle (°)        | Calcul |       | Dihedral angle (°)      | Calcul |       |
|-----------------|--------|-------|------------------|--------|-------|-------------------------|--------|-------|
|                 | Calcul | Exp   |                  | Calcul | Exp   |                         | Calcul | Exp   |
| S(1)-C(1)       | 1.763  | 1.708 | C(6)-C(5)-C(7)   | 123.9  | 125.6 | C(7)-C(5)-C(6)-S(4)     | 179.0  | 178.9 |
| S(1)-C(3)       | 1.786  | 1.752 | S(3)-C(5)-C(7)   | 120.5  | 119.0 | S(3)-C(5)-C(7)-C(8)     | -5.3   | 1.8   |
| S(2)-C(2)       | 1.763  | 1.734 | C(5)-C(7)-C(8)   | 125.9  | 124.5 | C(5)-C(7)-C(8)-C(9)     | 179.3  | 175.8 |
| S(2)-C(3)       | 1.786  | 1.757 | C(7)-C(8)-C(9)   | 125.7  | 126.2 | C(7)-C(8)-C(9)-S(5)     | -0.9   | 7.9   |
| S(3)-C(4)       | 1.782  | 1.756 | C(8)-C(9)-S(5)   | 122.5  | 121.6 | C(7)-C(8)-C(9)-N        | 179.1  | 172.4 |
| S(3)-C(5)       | 1.787  | 1.744 | C(8)-C(9)-N      | 122.6  | 123.5 | C(8)-C(9)-S(5)-C(11)    | 179.9  | 179.5 |
| S(4)-C(4)       | 1.785  | 1.761 | S(5)-C(9)-N      | 114.9  | 114.9 | N-C(9)-S(5)-C(11)       | -0.1   | 0.9   |
| S(4)-C(6)       | 1.746  | 1.718 | C(11)-C(10)-N    | 115.6  | 115.6 | C(8)-C(9)-N-C(14)       | -179.9 | 178.8 |
| C(1)=C(2)       | 1.337  | 1.302 | C(10)-C(11)-S(5) | 109.3  | 108.9 | S(5)-C(9)-N-C(14)       | 0.1    | 1.4   |
| C(3)=C(4)       | 1.350  | 1.309 | C(9)-S(5)-C(11)  | 88.5   | 90.0  | C(15)-C(10)-C(11)-C(12) | 0.0    | 2.0   |
| C(5)=C(6)       | 1.354  | 1.335 | C(9)-N-C(10)     | 111.7  | 110.6 | C(15)-C(10)-C(11)-S(5)  | 179.9  | 177.7 |
| C(5)-C(7)       | 1.443  | 1.436 | C(1)-S(1)-C(3)   | 94.7   | 95.5  | C(1)-S(1)-C(3)-S(2)     | -9.3   | 1.3   |
| C(7)=C(8)       | 1.353  | 1.344 | C(2)-S(2)-C(3)   | 94.7   | 94.6  | C(2)-S(2)-C(3)-S(1)     | 9.3    | 1.4   |
| C(8)-C(9)       | 1.446  | 1.436 | C(4)-S(3)-C(5)   | 95.0   | 96.1  | C(5)-S(3)-C(4)-S(4)     | 13.5   | 1.0   |
| C(9)-S(5)       | 1.794  | 1.739 | C(4)-S(4)-C(6)   | 94.6   | 95.2  | C(4)-S(3)-C(5)-C(7)     | 173.1  | 179.5 |
| C(9)=N          | 1.303  | 1.314 |                  |        |       | C(6)-S(4)-C(4)-S(3)     | -13.0  | 0.9   |
| C(10)=N         | 1.380  | 1.395 |                  |        |       |                         |        |       |
| C(11)-S(5)      | 1.752  | 1.737 |                  |        |       |                         |        |       |

**Figure 1.** Optimized molecular structure of TTF-CH=CH-BTA.

two stacked TTF and BTA units [25]. An intermolecular electron transfer could be photoinduced with the formation of charge-separated states.

In general, the observations in Table 1 are indicative of good agreement between calculated structural parameters and experimental data. Minor differences were possibly due to optimized values being obtained in an isolated gaseous phase and experimental values in crystals. Briefly, the average C=C, C-C and C-S bond distances calculated at the DFT/B3LYP/6-31G\*\* level were 1.370, 1.419 and 1.744 Å, respectively, which were slightly larger than average experimental values (1.347, 1.384 and

1.733 Å, respectively). In the BTA unit, the C(9)-N and C(10)=N bond distances of 1.380 and 1.303 Å, respectively, are close to experimental values (1.395 and 1.313 Å, respectively). Furthermore, there is some deviation of the S atom from the plane of the bicycle in the TTF unit, as confirmed by the dihedral angles on the TTF side (C(1)-S(1)-C(3)-S(2) = -9.3, C(2)-S(2)-C(3)-S(1) = 9.3, C(5)-S(3)-C(4)-S(4) = 13.5 and C(6)-S(4)-C(4)-S(3) = -13.0), which does not allow the molecule to be rigorously planar.

### 3.2. Vibrational analysis

The molecule consists of 30 atoms, thus implying 84 normal modes of vibrations, which are active in both infrared (IR) absorption and Raman scattering. The fundamental vibrational wavenumbers of TTF-CH=CH-BTA were calculated by the DFT method with B3LYP as the 6-31G\*\* basis set. The results of IR (vibrational wavenumbers and IR intensities) and Raman activities for the optimized structure are listed in Table 2. The calculated IR and Raman spectra are displayed in Figures 2 and 3. The vibrational assignments were carried out on the basis of the potential energy distribution calculation using the

**Table 2.** Vibrational wavenumbers obtained for the title compound using B3LYP methods with 6-31G\*\* basis set

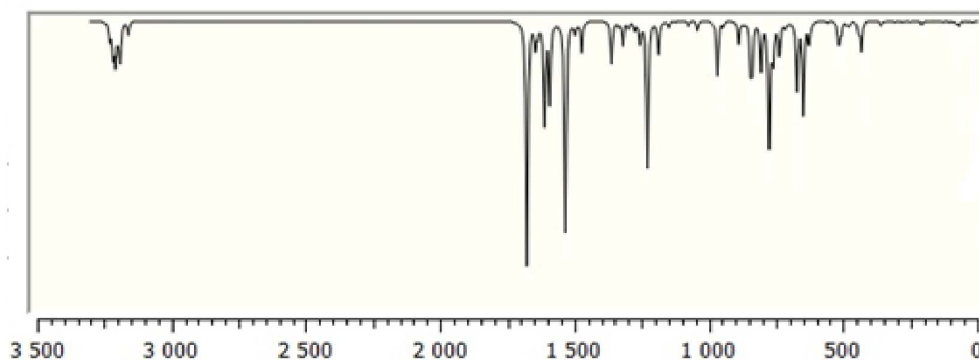
| Mode | IR      | Int    | Raman    | Vibrational assignments PED ( $\geq 10\%$ )                               |
|------|---------|--------|----------|---|
| 84   | 3250.47 | 0.22   | 452.21   | $\nu$ CH (99)   |
| 83   | 3230.84 | 3.60   | 129.81   | $\nu$ CH (100)  |
| 82   | 3229.62 | 7.21   | 176.94   | $\nu$ CH (99)   |
| 81   | 3217.68 | 18.45  | 283.99   | $\nu$ CH (82)   |
| 80   | 3209.37 | 23.69  | 283.45   | $\nu$ C15H (12) + $\nu$ C12H (81)   |
| 79   | 3198.87 | 8.50   | 225.58   | $\nu$ CH (91)   |
| 78   | 3190.99 | 21.98  | 40.22    | $\nu$ CH (98)   |
| 77   | 3187.00 | 1.78   | 51.46    | $\nu$ CH (83)   |
| 76   | 3161.26 | 7.82   | 51.21    | $\nu$ CH (98)   |
| 75   | 1677.49 | 150.10 | 13930.13 | $\nu$ CC (60) + $\delta$ HCC (10) + $\delta$ HCC (12)                     |
| 74   | 1645.66 | 14.39  | 3306.83  | $\nu$ C15C14 (23) + $\nu$ C11C12 (27)                                     |
| 73   | 1636.75 | 6.41   | 1030.44  | $\nu$ CC (69)   |
| 72   | 1611.81 | 60.09  | 68.55    | $\nu$ CC (64)   |
| 71   | 1609.06 | 3.01   | 17.36    | $\nu$ CC (52)   |
| 70   | 1592.70 | 48.47  | 1666.00  | $\nu$ CC (68)   |
| 69   | 1534.49 | 129.73 | 12994.84 | $\nu$ NC (60)   |
| 68   | 1497.79 | 6.62   | 804.22   | $\nu$ CC (15) + $\nu$ CC (24) + $\delta$ HCC (45)                         |
| 67   | 1473.50 | 18.47  | 2427.20  | $\delta$ HCC (45) + $\delta$ CCC (15)                                     |
| 66   | 1362.74 | 25.84  | 26.00    | $\nu$ CC (64)   |
| 65   | 1336.87 | 2.24   | 127.40   | $\delta$ HCC (58)   |
| 64   | 1319.36 | 14.46  | 3052.24  | $\nu$ NC (17) + $\delta$ HCC (22)   |
| 63   | 1298.26 | 3.57   | 13.31    | $\delta$ HCC (63)   |
| 62   | 1290.09 | 0.04   | 7.93     | $\delta$ HCS (83)   |
| 61   | 1275.99 | 5.03   | 1488.22  | $\nu$ CC (13) + $\nu$ NC (20) + $\delta$ HCC (18)                         |
| 60   | 1256.08 | 12.53  | 1589.19  | $\nu$ CC (20) + $\delta$ HCC (10) + $\delta$ HCC (10) + $\delta$ CCC (18) |
| 59   | 1228.85 | 89.83  | 619.36   | $\nu$ NC (11) + $\nu$ CC (50)   |
| 58   | 1190.28 | 6.24   | 1094.38  | $\nu$ CC (13) + $\delta$ HCS (48)   |
| 57   | 1187.32 | 15.51  | 733.15   | $\nu$ CC (11) + $\nu$ CC (11) + $\delta$ HCC (57)                         |
| 56   | 1149.35 | 3.33   | 521.94   | $\nu$ CC (35) + $\delta$ HCC (16) + $\delta$ HCC (24)                     |
| 55   | 1125.79 | 0.58   | 16.54    | $\delta$ HCS (91)   |
| 54   | 1076.91 | 2.78   | 506.28   | $\nu$ SC (24) + $\delta$ CCC (12) + $\delta$ CCC (35)                     |
| 53   | 1043.91 | 5.53   | 113.98   | $\nu$ CC (64) + $\delta$ HCC (22)   |
| 52   | 987.60  | 0.00   | 0.68     | $\delta$ HCS (66) + $\tau$ CCCC (22)                                      |
| 51   | 984.14  | 0.20   | 62.28    | $\nu$ SC (18) + $\nu$ SC (14) + $\delta$ CCS (42)                         |
| 50   | 968.61  | 33.53  | 4.47     | $\tau$ HCCC (87)  |
| 49   | 947.92  | 2.40   | 0.27     | $\tau$ HCCC (87)  |
| 48   | 888.91  | 13.39  | 60.34    | $\nu$ NC (12) + $\delta$ CCC (48) + $\delta$ CCC (13)                     |
| 47   | 870.48  | 0.75   | 3.92     | $\tau$ HCCC (85)  |
| 46   | 867.94  | 0.11   | 0.71     | $\tau$ HCSC (95)  |
| 45   | 863.44  | 0.33   | 37.23    | $\tau$ HCCC (64)  |
| 44   | 844.33  | 25.76  | 103.25   | $\nu$ SC (60)   |

(continued on next page)

**Table 2.** (continued)

| Mode | IR     | Int   | Raman  | Vibrational assignments PED ( $\geq 10\%$ )                               |
|------|--------|-------|--------|---|
| 43   | 838.91 | 24.53 | 434.23 | $\nu$ SC (52) + $\delta$ SCC (15)   |
| 42   | 805.56 | 29.01 | 9.58   | $\nu$ SC (41) + $\delta$ HCS (15) + $\delta$ CCS (31)                     |
| 41   | 777.10 | 46.02 | 0.49   | $\nu$ SC (50) + $\delta$ CSC (25)   |
| 40   | 774.76 | 40.66 | 1.09   | $\tau$ HCCC (66)  |
| 39   | 760.43 | 22.59 | 5.98   | $\tau$ HCSC (79)  |
| 38   | 739.21 | 5.90  | 100.68 | $\delta$ CCC (50) + $\delta$ CCS (15)                                     |
| 37   | 739.07 | 10.45 | 6.36   | $\tau$ HCCC (17) + $\tau$ HCCC (16) + $\tau$ CNCC (12) + $\tau$ CCCC (37) |
| 36   | 736.05 | 4.99  | 6.78   | $\nu$ SC (90)   |
| 35   | 714.82 | 3.59  | 18.62  | $\nu$ SC (30) + $\delta$ CCS (32) + $\delta$ CCC (11)                     |
| 34   | 671.79 | 41.34 | 14.51  | $\delta$ CCS (15) + $\delta$ CCN (34)                                     |
| 33   | 649.30 | 56.55 | 10.26  | $\tau$ HCSC (95)  |
| 32   | 629.85 | 2.67  | 35.22  | $\delta$ CCS (25) + $\delta$ CCC (17) + $\delta$ CSC (13)                 |
| 31   | 627.82 | 9.60  | 29.83  | $\delta$ CCS (12) + $\delta$ CCN (18)                                     |
| 30   | 622.62 | 1.72  | 9.74   | $\tau$ CNCC (28) + $\tau$ CCCC (12)                                       |
| 29   | 620.70 | 0.97  | 11.18  | $\nu$ SC (33) + $\delta$ CCS (12)   |
| 28   | 557.56 | 0.72  | 0.58   | $\tau$ CCCC (39) + $\tau$ CCCC (14) + $\tau$ CCCC (16)                    |
| 27   | 519.09 | 9.56  | 10.94  | $\delta$ CCC (26) + $\gamma$ SCSC (17)                                    |
| 26   | 514.67 | 9.12  | 17.87  | $\delta$ CCC (13) + $\gamma$ SCSC (53)                                    |
| 25   | 506.94 | 5.70  | 37.85  | $\nu$ SC (14) + $\delta$ CCS (53)   |
| 24   | 488.41 | 1.52  | 4.01   | $\tau$ CSCC (40) + $\tau$ CCCC (11)                                       |
| 23   | 478.64 | 2.64  | 175.49 | $\nu$ SC (32) + $\delta$ CCS (11) + $\delta$ SCC (19)                     |
| 22   | 444.30 | 3.19  | 7.60   | $\delta$ CCS (15) + $\delta$ CCC (31)                                     |
| 21   | 441.29 | 3.40  | 0.53   | $\tau$ CCCC (69)  |
| 20   | 432.53 | 17.84 | 6.28   | $\nu$ SC (10) + $\delta$ CCS (11) + $\delta$ SCC (16)                     |
| 19   | 420.07 | 0.03  | 2.95   | $\tau$ SCCS (88)  |
| 18   | 360.02 | 2.52  | 3.18   | $\delta$ CCS (11) + $\delta$ CCC (24) + $\delta$ CCN (12)                 |
| 17   | 346.79 | 0.34  | 7.33   | $\gamma$ SCCC (72)  |
| 16   | 308.22 | 0.88  | 67.12  | $\delta$ CCS (44)   |
| 15   | 286.40 | 0.26  | 1.53   | $\tau$ HCCC (14) + $\tau$ CCCS(52)  |
| 14   | 278.28 | 0.74  | 20.81  | $\nu$ SC (12) + $\delta$ CSC (23) + $\tau$ CCSC (21)                      |
| 13   | 251.68 | 0.63  | 3.19   | $\tau$ CCSC (51)  |
| 12   | 211.09 | 1.86  | 1.84   | $\nu$ CC (10) + $\delta$ CSC (14)   |
| 11   | 200.97 | 1.03  | 5.36   | $\tau$ CCCC (19) + $\tau$ CCCC (10) + $\tau$ CSCC (21) + $\tau$ CCCC (11) |
| 10   | 183.29 | 0.06  | 2.52   | $\tau$ CCCC (22) + $\tau$ CCCC (15) + $\tau$ CCCS (13) + $\tau$ CCCC (18) |
| 9    | 128.29 | 0.52  | 1.73   | $\nu$ CC (11) + $\delta$ CCC (57)   |
| 8    | 105.07 | 0.95  | 2.46   | $\tau$ CCCS (41) + $\tau$ CCCC (22)                                       |
| 7    | 90.94  | 0.58  | 1.64   | $\delta$ CCS (46) + $\tau$ CSCC (26)                                      |
| 6    | 80.08  | 1.36  | 0.51   | $\delta$ CCS (24) + $\tau$ CSCC (54)                                      |
| 5    | 68.46  | 2.84  | 0.36   | $\tau$ CCSC (75)  |
| 4    | 45.27  | 0.19  | 5.92   | $\tau$ CCCS (10) + $\tau$ CCSC (50)                                       |
| 3    | 32.34  | 0.34  | 2.56   | $\delta$ CCC (71)   |
| 2    | 21.75  | 0.07  | 1.46   | $\delta$ CCC (81)   |
| 1    | 18.19  | 0.95  | 3.85   | $\tau$ CCSC (66)  |





**Figure 2.** Calculated Fourier-transform infrared (FT-IR) spectra of TTF-CH=CH-BTA.

“Vibrational Energy Distribution Analysis” (VEDA) program.

### 3.2.1. TTF vibrations

In general, non-aromatic compounds show C–H stretching vibrations in the region below  $3000\text{ cm}^{-1}$  while values above  $3000\text{ cm}^{-1}$  are typical of aromatic compounds [35]. In the present study, the modes calculated at  $3250$ ,  $3231$  and  $3230\text{ cm}^{-1}$  are identified as symmetric and asymmetric C–H stretching modes, while the observed wavenumbers occur at  $3099\text{ cm}^{-1}$ . Theoretical and experimental data for C–H stretching modes of the TTF part show a very good correlation with the literature [36]. The C=C stretching modes are found in wavenumber range  $1565$ – $1495\text{ cm}^{-1}$ . The C–S stretching modes are observed in wavenumber range  $935$ – $734\text{ cm}^{-1}$  and are in good agreement with the general appearance of  $\nu(\text{C–S})$  stretching modes.

### 3.2.2. BTA vibrations

Due to the presence of the BTA unit, the spectrum of the compound involves the bands corresponding to C–H, C–C, C–C–C and H–C–C bending as well as C–C–C–C torsion vibrations. The four C–H bonds in BTA correspond to the vibrations at  $3209$ ,  $3187$ ,  $3199$  and  $3218\text{ cm}^{-1}$ . In-plane C–H bending vibrations are related to C–C stretching vibrations and the vibrations of aromatic molecular structures occurring in the  $1500$ – $1100\text{ cm}^{-1}$  region [37]. In-plane C–H bending vibrations were obtained at  $1256$ ,  $1187$ ,  $1678$ ,  $1337$ ,  $1319$ ,  $1276$ ,  $1256$ ,  $1149$ ,  $1474$ ,  $1044$ ,  $1678$ ,

$1298$ ,  $1498$  and  $1190\text{ cm}^{-1}$ . The C–C stretching vibrations of aromatic structures occur strongly within  $1650$ – $1430\text{ cm}^{-1}$  [37]. In this study, the C–C stretching vibrations were calculated at  $1646$ ,  $1498$ ,  $1149$ ,  $1276$ ,  $1363$  and  $1046\text{ cm}^{-1}$ .

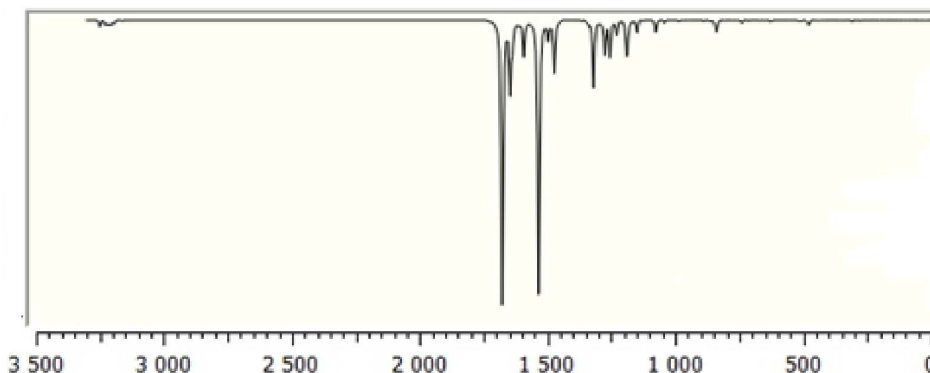
### 3.2.3. C=C vibrations

Conjugated C=C stretching vibration has been reported at  $1600\text{ cm}^{-1}$  [35]. In the present study, the C–C stretching vibrations are calculated at  $1678\text{ cm}^{-1}$ .

## 3.3. Atomic charges (APT)

The atomic charges in TTF-CH=CH-BTA were derived by calculating the Atomic Polar Tensor (APT). This tensor is calculated as the sum of the charge and charge flux tensors that allow to construct a charge-charge flux model [38]. The corresponding atomic charges of TTF-CH=CH-BTA are shown in Table 3.

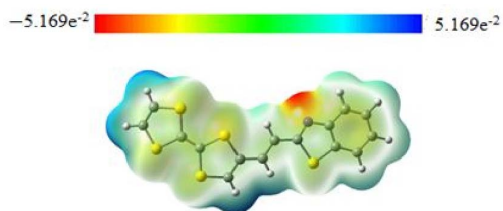
Atomic charge calculations play an important role in quantum mechanical studies of molecular systems because they are used to explain molecular dipole moments, electronic structures and polarizabilities and hence chemical reactivities. From the atomic charge analysis of TTF-CH=CH-BTA, it emerges that the nitrogen atom in the BTA unit has the maximum negative charge of  $-0.52\text{ e}$ . The sulfur atoms are also negatively charged with values  $-0.13$ ,  $-0.20$  and  $-0.39\text{ e}$ . The C(9) atom in the benzothiazole unit is the most positively charged ( $+0.69\text{ e}$ ); most of the other C atoms are also positively charged with the exception of C(5), C(8), C(14) and C(13), which carry negative charges of  $-0.15$ ,  $-0.24$ ,  $-0.09$  and  $-0.08\text{ e}$ , respectively.



**Figure 3.** Calculated FT-Raman spectra of TTF-CH=CH-BTA.

**Table 3.** Atomic charges of the optimized TTF-CH=CH-BTA molecule

| Atom | Charge | Atom  | Charge |
|------|--------|-------|--------|
| S(1) | -0.13  | C(8)  | -0.24  |
| S(2) | -0.17  | C(9)  | 0.69   |
| S(3) | -0.19  | C(10) | 0.09   |
| S(4) | -0.39  | C(11) | -0.03  |
| C(1) | 0.01   | C(12) | 0.03   |
| C(2) | 0.00   | C(13) | -0.08  |
| C(3) | 0.23   | C(14) | -0.09  |
| C(4) | 0.05   | C(15) | 0.08   |
| C(5) | -0.15  | S(5)  | -0.20  |
| C(6) | 0.31   | N     | -0.52  |
| C(7) | 0.32   |       |        |



**Figure 4.** Molecular electrostatic potential map of TTF-CH=CH-BTA.

### 3.4. Molecular electrostatic potential

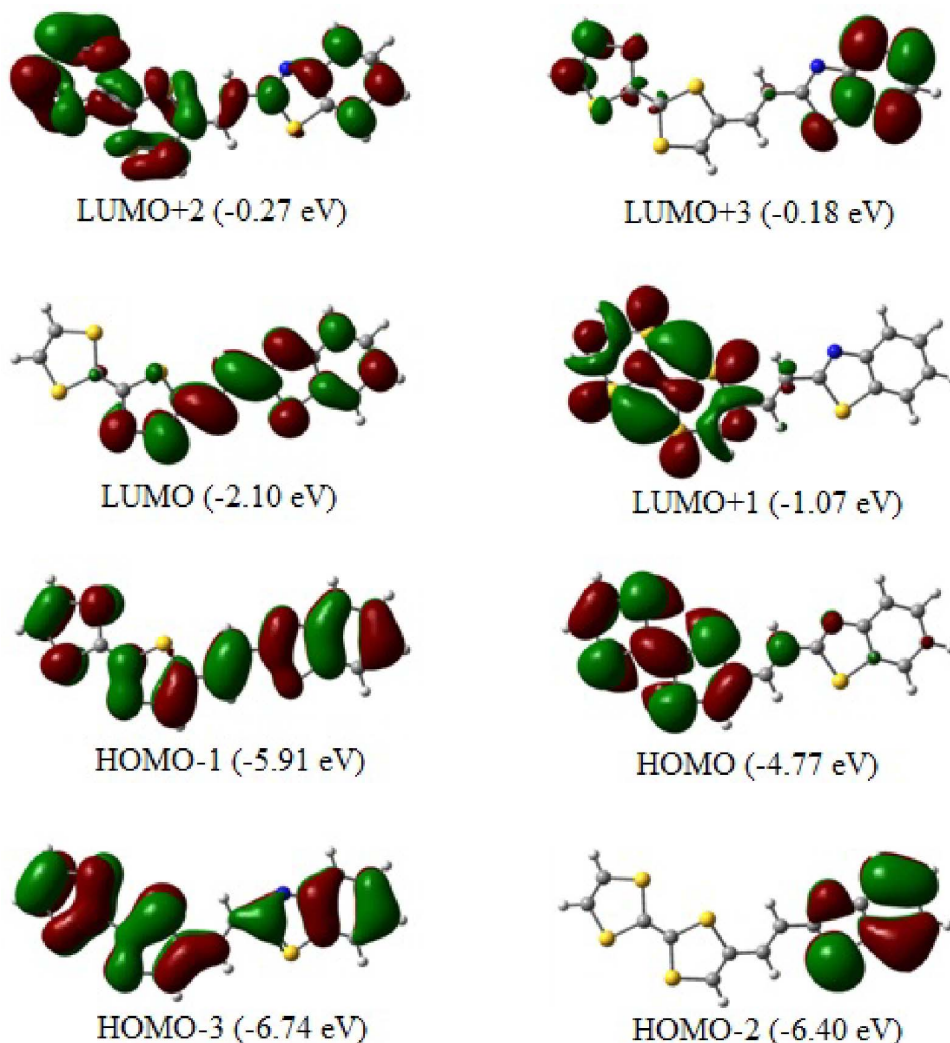
The MEP has been typically employed to account for electrostatic interactions in a variety of chemical systems [39]. At any point  $\vec{r}$ , the electrostatic molecular potential  $V(\vec{r})$  corresponds to the force acting on a

positive test charge (a proton) located at  $\vec{r}$  through the charge cloud generated by the molecule's electrons and nuclei. For the present system, the  $V(\vec{r})$  values were calculated as described previously by using the equation [40]

$$V(\vec{r}) = \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}|} - \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}'. \quad (1)$$

In (1),  $Z_A$  is the charge of nucleus A, located at  $\vec{R}_A$ , and  $\rho(\vec{r}')$  is the electron density function of the molecule.

The MEP of TTF-CH=CH-BTA using DFT-B3LYP/6-31G\*\* optimized geometry was computed, and its surface map is shown in Figure 4. This figure shows electrostatic potential values using a color coded scheme. The most negative value is characterized by red, which suggests the favored sites for a possible electrophilic attack. The most positively charged regions appear in deep blue, which in turn indicates the favored sites for a nucleophilic attack. The determined limits are  $-5.169e^{-2}$  (deepest red) and  $+5.169e^{-2}$  (deepest blue), with the intermediate scale of colors changing from red to orange, yellow, green and blue in order, as shown in Figure 4. The most negative potential is concentrated around the unique nitrogen atom, while positive potentials are peripheral especially at the external H atoms of the TTF unit. The positivity is somewhat less marked for the H atoms of the BTA unit. In conclusion, the MEP mainly suggests a possible electrophilic attack on the nitrogen atom with some possibility also for two TTF S atoms. Conversely, a strong base may have a chance to remove as a proton one of the two H atoms of the HC=CH linker or in other



**Figure 5.** Schematic presentation of the electronic excitation mechanism of TTF-CH=CH-BTA.

words to transform the corresponding ethylenic moiety into a vinylidene anion at the side of the TTF substituent.

### 3.5. Frontier molecular orbitals

The top views of the optimized TTF-CH=CH-BTA frontier molecular orbitals (from HOMO-2 to LUMO+3) are depicted in Figure 5 with the HOMO and LUMO playing significant roles in intramolecular charge transfer (ICT). The topological features of these levels are important for interpreting kinetic stability (and consequently, the potential chemical

reactivity) as well as other properties such as optical properties [41,42]. As anticipated, all the involved molecular orbitals have  $\pi$  character which extends on the overall planar molecule.

The calculated HOMO-LUMO gap is as large as 2.67 eV. The TTF moiety mainly contributes to the HOMO. The LUMO is mainly centered at the ethylenic linker, although there is some residual  $p_\pi$  contribution of atoms at both its left and right sides. Conversely, the  $\pi$  character of the HOMO, which is distributed throughout the entire TTF-CH=CH-BTA molecule, indicates how the electron delocalization can involve the entire system also thanks to the  $\pi$

**Table 4.** Selected optimized parameters for the TTF-CH=CH-BTA molecule in chloroform solution. The values  $\lambda_{\text{calc}}$ , total energy,  $f$  and the lower electronic singlet excitations for each transition are reported

| Transitions | $\lambda_{\text{calc}}$ [nm] | Energy (eV) | $f$    | Involved levels  |
|-------------|------------------------------|-------------|--------|--|
| S0→S1       | 486.01                       | 2.5510      | 0.1708 | HOMO→LUMO (98.4%)  |
| S0→S4       | 331.71                       | 3.7378      | 0.9534 | HOMO-2→LUMO (2.4%)<br>HOMO-1→LUMO (85.5%)<br>HOMO→LUMO+3 (7.7%)                          |
| S0→S5       | 307.00                       | 4.0385      | 0.1744 | HOMO-2→LUMO (30.3%)<br>HOMO-1→LUMO (2.5%)<br>HOMO-1→LUMO+1 (2.4%)<br>HOMO→LUMO+3 (57.7%) |
| S0→S6       | 302.83                       | 4.0942      | 0.1241 | HOMO-2→LUMO (60%)<br>HOMO-1→LUMO (7.5%)<br>HOMO→LUMO+3 (22.1%)                           |

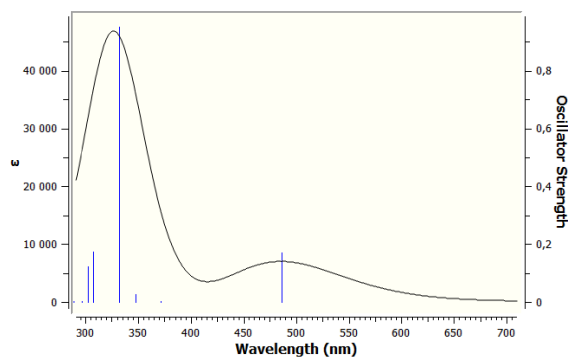
nature of the linker. The HOMO-LUMO energy gap is relatively large, and the corresponding electronic transition implies a significant electron density redistribution in the molecule. In particular, the gap seems to explain the origin of the band shoulder detected in the previously reported experimental UV-Vis spectra [21]. More specifically, the given shape of the spectrum corroborates the ICT between the TTF donor and benzothiazole fragments, with the latter representing the acceptor side of the molecule.

### 3.6. UV-Vis spectral analysis

The vertical excitation energies were calculated by using the time-dependent DFT (TD-DFT) method [43] in order to define the nature of the electronic transitions and the assignment of the observed bands in the UV-Vis absorption spectra. The computational results are summarized in Table 4 and the simulated spectra are shown in Figure 6.

From the results in Table 4, it emerges that the most relevant S0→S1 transition that determines the first excited state occurs at 486.01 nm. This essentially involves the HOMO-LUMO electron transfer, given that its weight is evaluated as large as 98.4%. Furthermore, in view of the composition of the levels, the transition highlights how the target of the ICT in TTF-CH=CH-BTA is directed toward the TTF moiety.

The next most intense transition, with an oscillation force constant of 331.71 nm, occurs from the



**Figure 6.** Simulated electronic absorption spectra of TTF-CH=CH-BTA using the TDDFT-B3LYP/6-31G\*\* method.

ground state to the fourth excited state (S0→S4). In this case, its main component of 85.5% involves the electron transition from the HOMO-1 to the LUMO, while another 7.7% involves the HOMO and the LUMO+3.

### 3.7. Global reactivity descriptors

The global reactivity descriptors such as ionization potential ( $I$ ), electron affinity ( $A$ ), electronegativity ( $\chi$ ), chemical hardness ( $\eta$ ), chemical softness ( $S$ ), chemical potential ( $\mu$ ) and electrophilicity index ( $\omega$ ) values were examined based on the optimization of TTF-CH=CH-BTA in the gas phase. The parameters

**Table 5.** Global reactivity indices of TTF-CH=CH-BTA

| Parameters  | Values |
|---|--------|
| Ionization potential (I) (eV)                     | 4.77   |
| Electron affinity (A) (eV)                        | 2.10   |
| Electronegativity ( $\chi$ ) (eV)                 | 3.43   |
| Electrochemical potential ( $\mu$ ) (eV)          | -3.43  |
| Global chemical hardness ( $\eta$ ) (eV)          | 1.33   |
| Global chemical softness (S) ( $\text{eV}^{-1}$ ) | 0.75   |
| Electrophilicity index ( $\omega$ ) (eV)          | 4.42   |

provide some information about the chemical stability of the molecule. The numerical reactivity descriptors, which are mainly based on the HOMO-LUMO energies, are summarized in Table 5.

The ionization potential ( $I$ ) and electron affinity ( $A$ ) according to the Koopmans theorem can be defined by the following equations [44]:

$$I = -E_{\text{HOMO}}; \quad A = -E_{\text{LUMO}}. \quad (2)$$

The electronegativity ( $\chi$ ), global chemical hardness ( $\eta$ ) and electronic chemical potential ( $\mu$ ) are expressed as [45]

$$\mu = (\partial E / \partial N)_{v(\vec{r})} = -\chi \quad (3)$$

$$2\eta = (\partial \mu / \partial N)_{v(\vec{r})} = (\partial \chi / \partial N)_{v(\vec{r})} = (\partial^2 E / \partial N^2)_{v(\vec{r})}. \quad (4)$$

In the formulas,  $E$ ,  $N$  and  $v(\vec{r})$  are the total energy of the system, the number of electrons and the external potential, respectively. Also, the following relationships connect  $I$  and  $A$  with the parameters of Eq. (3) and (4) [44]:

$$\mu = -(I + A)/2, \quad \eta = (I - A)/2. \quad (5)$$

The global chemical softness ( $S$ ) and electrophilicity index ( $\omega$ ) are defined as follows:

$$S = 1/\eta, \quad \omega = \mu^2/2\eta. \quad (6)$$

The ionization potential ( $I$ ) is defined as the amount of energy required to remove one electron from a molecule. Moreover, a high ionization energy indicates a high stability and hence chemical inertness, while a low ionization energy suggests a propensity of the molecule to reactivity. The electronic affinity ( $A$ ) is defined as the energy released when an electron is added to a neutral molecule and hence a large ( $A$ ) value indicates the trend of the molecule to keep

its electrons. A negative chemical potential ( $\mu$ ) indicates molecular stability or the difficulty of the molecule to decompose into its own elements. The hardness ( $\eta$ ) characterizes the resistance of the molecular electron cloud to deformation during small perturbations. A large HOMO-LUMO energy gap indicates a hard molecule with low polarizability and low chemical and biological activities but high kinetic susceptibility, whereas a small HOMO-LUMO energy gap indicates a soft molecule with high polarizability and chemical and biological activities but low kinetic susceptibility. The global electrophilicity index ( $\omega$ ) of a molecule is a measure of its stabilization energy following the addition of an external electronic charge or its resistance to exchange the electron with the system [46]. For the title compound, the calculated values of ionization potential, electron affinity, electronegativity, chemical potential, hardness, softness and electrophilicity were 4.77, 2.10, 3.43, -3.43, 1.33, 0.75 and 4.44 eV, respectively. Note that the high ionization energy and negative chemical potential ( $\mu$ ) indicate stability, that is, the molecule will not spontaneously decompose into its elements.

### 3.8. Local reactivity descriptors

The most important indicator of reactivity is the Fukui function  $f(r)$ , proposed in 1984 by Parr and Yang [47]. The function at the point  $r$  is the derivative of the electron density with respect to the variation of the number of electrons  $N$ , given the external potential  $V(r)$ :

$$f(r) = \left( \frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{V(r)}. \quad (7)$$

Since the number of electrons  $N$  is a discrete variable, mono-positive and mono-negative ion derivatives of  $\rho(r)$  with respect to  $N$  have appeared. By applying a finite difference approximation to the equation above, we obtain three definitions of the Fukui functions as a function of total electron density.

- For nucleophilic attacks,

$$f_k^+(r) = \left( \frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_v^+ \quad (8)$$

$$= [\rho_{N+1}(r) - \rho_N(r)] \quad (9)$$

$$= [q_k(N+1) - q_k(N)]. \quad (10)$$

- For electrophilic attacks,

$$f_k^-(r) = \left( \frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_v^- \quad (11)$$

$$= [\rho_N(r) - \rho_{N-1}(r)] \quad (12)$$

$$= [q_k(N) - q_k(N-1)]. \quad (13)$$

- For radical attacks,

$$f_k^0(r) = \left( \frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_v^0 \quad (14)$$

$$= 1/2[\rho_{N+1}(r) - \rho_{N-1}(r)] \quad (15)$$

$$= 1/2[q_k(N+1) - q_k(N-1)]. \quad (16)$$

In the equations,  $\rho_{N-1}$ ,  $\rho_N$  and  $\rho_{N+1}$  are the electron densities of the cationic, neutral and anionic species, respectively, and  $q_k$  the corresponding atomic charges derived from the Mulliken, Hirshfeld, NBO or other methods. Parr and Yang have shown that the sites with higher values of the Fukui function ( $f_k$ ) are more prone to reactivity under the corresponding types of attack. Table 5 presents the values of the indices calculated by using the APT atomic charge of the molecule TTF-CH=CH-BTA.

The parameters of local reactivity in Table 6 indicate that the nitrogen atom is the most reactive site for the attacks of electrophilic and free radical types, while ethylenic C(8) is most prone to a nucleophilic attack.

### 3.9. Natural bond orbital analysis

The NBO analysis is a reliable method to examine the charge transfer properties and the intra- and intermolecular bonding nature of a given molecule. The  $\pi$  electron delocalization implies that a given Lewis valence orbital (donor) undergoes a decrease in occupancy due to the electron density, which is being shifted toward another region of the molecule (acceptor). The applied second-order perturbation theory shows some energy lowering associated with this effect. For each donor (NBO( $i$ )) and acceptor (NBO( $j$ )), the strength of delocalization interaction or stabilization energy ( $E^{(2)}$ ) associated with the electron redistribution between the donor and acceptor sides can be formulated as the second-order energy lowering [48–50]:

$$E^{(2)} = -q_i \frac{(F_{ij})^2}{\varepsilon_i - \varepsilon_j}. \quad (17)$$

Here,  $q_i$  is the donor orbital occupancy;  $\varepsilon_i$  and  $\varepsilon_j$  are the orbital energies of donor and acceptor NBO

**Table 6.** The reactive sites for non-hydrogen atoms in TTF-CH=CH-BTA

| Atoms | $f^-$  | $f^+$  | $f^0$  |
|-------|--------|--------|--------|
| S(1)  | 0.059  | 0.368  | 0.213  |
| S(2)  | 0.038  | 0.107  | 0.073  |
| S(3)  | 0.084  | 0.364  | 0.224  |
| S(4)  | -0.177 | 0.736  | 0.279  |
| C(1)  | -0.035 | -0.359 | -0.197 |
| C(2)  | 0.020  | -0.107 | -0.043 |
| C(3)  | 0.192  | 0.698  | 0.445  |
| C(4)  | -0.190 | -0.728 | -0.459 |
| C(5)  | -0.886 | 0.927  | 0.020  |
| C(6)  | 0.680  | -0.788 | -0.054 |
| C(7)  | 0.633  | -1.108 | -0.237 |
| C(8)  | 0.145  | 1.100  | 0.622  |
| C(9)  | -0.461 | -1.072 | -0.766 |
| C(10) | -0.728 | -0.715 | -0.722 |
| C(11) | 0.173  | 0.137  | 0.155  |
| C(12) | -0.286 | -0.197 | -0.241 |
| C(13) | 0.326  | 0.142  | 0.234  |
| C(14) | -0.160 | -0.200 | -0.180 |
| C(15) | 0.329  | 0.281  | 0.305  |

orbitals, respectively;  $F_{ij}$  is the off-diagonal Fock or Kohn–Sham matrix element. The data extracted from the second-order perturbation theory analysis of the Fock matrix of TTF-CH=CH-BTA are presented in Table 7.

The above results suggest that the most important interaction in the molecule is that between the lone pair S(5) with the  $\pi^*$  (C9–N) component and S(4) with  $\pi^*$  (C5–C6). In these cases, the corresponding stabilization energies are 24.32 and 23.11 kcal/mol, respectively. Correspondingly, a large energy transfer is observed in these pairwise interactions. In particular, the electron transfers into the  $\pi^*$  (C12–C13) and  $\pi^*$  (C7–C8) levels induce significant stabilization energies of 18.95 and 14.58 kcal/mol, respectively.

### 3.10. Non-linear optical properties

The non-linear optical properties of a molecule have been proved to be an important guideline for establishing the molecular structure and assembly of organic materials. These properties have a role in current technologies such as communication and com-

**Table 7.** Numerical NBO results derived from the second-order perturbation theory analysis of the Fock matrix for TTF-CH=CH-BTA

| Donor ( <i>i</i> ) | ED (e) | Acceptor ( <i>j</i> ) | ED (e) | E(2) kcal/mol | E ( <i>j</i> )-E ( <i>i</i> ) a.u. | F ( <i>i, j</i> ) a.u. |
|--------------------|--------|-----------------------|--------|---------------|------------------------------------|------------------------|
| $\pi$ (C9-C10)     | 1.89   | $\pi^*$ (C11-C12)     | 0.18   | 14.58         | 0.34                               | 0.063                  |
| $\pi$ (C11-C12)    | 1.84   | $\pi^*$ (C9-C10)      | 0.29   | 16.18         | 0.28                               | 0.062                  |
| $\pi$ (C11-C12)    | 1.84   | $\pi^*$ (C13-N30)     | 0.35   | 17.71         | 0.28                               | 0.066                  |
| $\pi$ (C13-N30)    | 1.85   | $\pi^*$ (C11-C12)     | 0.18   | 11.43         | 0.35                               | 0.057                  |
| $\pi$ (C13-N30)    | 1.85   | $\pi^*$ (C14-C15)     | 0.48   | 17.10         | 0.33                               | 0.074                  |
| $\pi$ (C14-C15)    | 1.62   | $\pi^*$ (C13-N30)     | 0.35   | 12.85         | 0.26                               | 0.052                  |
| $\pi$ (C14-C15)    | 1.62   | $\pi^*$ (C16-C18)     | 0.30   | 16.31         | 0.30                               | 0.064                  |
| $\pi$ (C14-C15)    | 1.62   | $\pi^*$ (C17-C19)     | 0.32   | 18.95         | 0.29                               | 0.067                  |
| $\pi$ (C16-C18)    | 1.70   | $\pi^*$ (C14-C15)     | 0.48   | 20.51         | 0.26                               | 0.069                  |
| $\pi$ (C16-C18)    | 1.70   | $\pi^*$ (C17-C19)     | 0.32   | 19.87         | 0.28                               | 0.067                  |
| $\pi$ (C17-C19)    | 1.69   | $\pi^*$ (C14-C15)     | 0.48   | 18.71         | 0.27                               | 0.066                  |
| $\pi$ (C17-C19)    | 1.69   | $\pi^*$ (C16-C18)     | 0.30   | 18.34         | 0.29                               | 0.065                  |
| LP (2) S1          | 1.78   | $\pi^*$ (C5-C6)       | 0.21   | 21.84         | 0.26                               | 0.067                  |
| LP (2) S1          | 1.78   | $\pi^*$ (C7-C8)       | 0.40   | 17.47         | 0.25                               | 0.062                  |
| LP (2) S2          | 1.78   | $\pi^*$ (C5-C6)       | 0.21   | 21.70         | 0.26                               | 0.067                  |
| LP (2) S2          | 1.78   | $\pi^*$ (C7-C8)       | 0.40   | 17.34         | 0.25                               | 0.062                  |
| LP (2) S3          | 1.80   | $\pi^*$ (C7-C8)       | 0.40   | 16.06         | 0.25                               | 0.060                  |
| LP (2) S3          | 1.80   | $\pi^*$ (C9-C10)      | 0.29   | 19.81         | 0.25                               | 0.064                  |
| LP (2) S4          | 1.75   | $\pi^*$ (C7-C8)       | 0.40   | 16.16         | 0.26                               | 0.060                  |
| LP (2) S4          | 1.75   | $\pi^*$ (C9-C10)      | 0.29   | 23.11         | 0.26                               | 0.069                  |
| LP (2) S29         | 1.70   | $\pi^*$ (C13-N30)     | 0.35   | 24.32         | 0.25                               | 0.071                  |
| LP (2) S29         | 1.70   | $\pi^*$ (C14-C15)     | 0.48   | 17.74         | 0.27                               | 0.064                  |
| LP (1) N30         | 1.88   | $\sigma^*$ (C13-S29)  | 0.09   | 18.61         | 0.52                               | 0.088                  |

puter processes [51,52]. The NLO effects result from the interactions of electromagnetic fields with various media which alter features in the incident fields such as phase, frequency, amplitude or other propagation aspects [53]. The NLO effects are important for providing the key functions of frequency shifts, optical modulation, optical switching, optical logic, optical memory, and emerging technologies in telecommunications, signal processing and optical interconnections [54–57]. Therefore, DFT has been widely used to study NLO organic materials [58–62].

Properties, such as the dipole moment ( $\mu$ ), polarizability ( $\alpha_{ij}$ ) and first hyperpolarizability ( $\beta_{\text{tot}}$ ), are related to non-linear optical properties. This DFT method used for our purpose has already been proved successful in the study of organic materials with NLO. Our derived values are summarized in Table 8. The equations used to derive the value of the to-

tal dipole moment ( $\mu_{\text{tot}}$ ), the average isotropic polarizability ( $\langle\alpha\rangle$ ), the anisotropy of the polarizability  $\Delta\alpha$  and the first order of the hyperpolarizability ( $\beta_{\text{tot}}$ ), respectively, are the following [63]:

$$\mu_{\text{tot}} = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2} \quad (18)$$

$$\langle\alpha\rangle = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (19)$$

$$\Delta\alpha = \sqrt{\frac{(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{xx})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2}{2}} \quad (20)$$

$$\beta_{\text{tot}} = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2} \quad (21)$$

Here,  $\beta_i$  ( $i = x, y, z$ ) combines the different quantities:  $\beta_i = (1/3) \sum_{j=x,y,z} (\beta_{ijj} + \beta_{jij} + \beta_{jji})$ .

The NLO behavior of a molecule is usually determined by comparing the total dipole moment ( $\mu_{\text{tot}}$ ) and the average first-order hyperpolarizability ( $\beta_{\text{tot}}$ )

**Table 8.** The dipole moments  $\mu$ , polarizability  $\alpha$ , average isotropic polarizability  $\langle\alpha\rangle$ , the anisotropy of the polarizability  $\Delta\alpha$  and the first hyperpolarizability  $\beta_{\text{tot}}$  of TTF-CH=CH-BTA. The polarizability ( $\alpha_{ij}$ ) and hyperpolarizability tensors ( $\beta_{ijj}$ ) have been converted into electronic units (esu) ( $\alpha$ ; 1 a.u. =  $0.1482 \times 10^{-24}$  esu,  $\beta$ ; 1 a.u. =  $8.6393 \times 10^{-33}$  esu)

| Dipole moment (D) |         | Polarizability (a.u.)         |                     | Hyperpolarizability (a.u.) |                        |
|-------------------|---------|-------------------------------|---------------------|----------------------------|------------------------|
| $\mu_x$           | -0.3817 | $\alpha_{xx}$                 | 508.235             | $\beta_{xxx}$              | -5173.75               |
| $\mu_y$           | -0.3028 | $\alpha_{xy}$                 | -21.728             | $\beta_{xxy}$              | 468.315                |
| $\mu_z$           | 2.3528  | $\alpha_{yy}$                 | 255.661             | $\beta_{xyy}$              | -13.584                |
| $\mu$             | 2.4027  | $\alpha_{xz}$                 | 9.3152              | $\beta_{yyy}$              | -9.190                 |
|                   |         | $\alpha_{yz}$                 | -20.169             | $\beta_{xxz}$              | -33.632                |
|                   |         | $\alpha_{zz}$                 | 125.862             | $\beta_{xyz}$              | 52.649                 |
|                   |         | $\langle\alpha\rangle$ (a.u.) | 296.586             | $\beta_{yyz}$              | 35.771                 |
|                   |         | $\langle\alpha\rangle^a$      | 43.949 <sup>a</sup> | $\beta_{xzz}$              | 44.934                 |
|                   |         | $\langle\alpha\rangle^b$      | 43.949 <sup>b</sup> | $\beta_{yzz}$              | -13.088                |
|                   |         | $\Delta\alpha^a$              | 49.912              | $\beta_{zzz}$              | 15.922                 |
|                   |         |                               |                     | $\beta_{\text{tot}}$       | 5161.57                |
|                   |         |                               |                     | $\beta_{\text{tot}}^c$     | 44592.368 <sup>c</sup> |

<sup>a</sup> $\langle\alpha\rangle$  is given in  $10^{-24}$  (esu); <sup>b</sup> $\langle\alpha\rangle$  is given in ( $\text{\AA}^3$ ); <sup>c</sup> $\beta_{\text{tot}}$  is given in  $10^{-33}$  (esu).

with the corresponding values of urea [64], which are typically used as the threshold values for comparative purposes. The values of  $\mu_{\text{tot}}$ ,  $\alpha$  and  $\beta_{\text{tot}}$  of urea according to our calculations are 1,373 debye,  $3,831 \text{\AA}^3$  and  $0.3728 \times 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu}$ , respectively. From the values above, it can be seen that the  $\mu$  and  $\beta_{\text{tot}}$  values of TTF-CH=CH-BTA exceed those of urea, corroborating the efficiency of TTF-CH=CH-BTA as an NLO agent [65–68].

## Conclusions

In this paper, the molecular structure and vibrational analysis results of the TTF-CH=CH-BTA molecule have been reported together with its electronic properties. The molecular geometry was optimized in the singlet ground state, showing good agreement with the available experimental data. FT-IR and FT-Raman spectral characterizations of TTF-CH=CH-BTA are described for the first time. An analysis of the partial atomic charge distribution revealed a concentration of negative charge at the nitrogen atom, while the adjacent carbon atoms are evidently positively charged. This is in agreement with the features of a MEP surface, which clearly shows the most negative region around the nitrogen atom, as it is highly prone

to an electrophilic attack. Conversely, the hydrogen atoms appear the most positively charged, being potentially suited for a nucleophilic attack. A study of the molecular orbital topology showed a HOMO-LUMO energy gap of 2.66 eV, which also explains the origin of the shoulder observed in experimental UV-Vis spectra and the computed one in Figure 6. In particular, the orbital features suggest that an intramolecular charge transfer (ICT) occurs between the TTF donor and the benzothiazole fragment. The basic chemical reactivity descriptors were calculated, indicating that the TTF-CH=CH-BTA molecule is a reasonably soft molecule of high polarizability and chemical activity. These results are also supported by computed UV-Vis spectra. Finally, the computed non-linear optical properties have confirmed the nature of TTF-CH=CH-BTA as a potentially good NLO material.

## Acknowledgments

This work was supported by MESRS-DGRSDT and University of Batna 1. The authors are grateful to Institut de Chimie de Nice, Université de Nice-Sophia Antipolis (France) for the use of some computing resources and the continuous encouragement.



## References

- [1] F. Wudl, G. M. Smith, E. J. Hufnagel, "Bis-1,3-dithiolium chloride: an unusually stable organic radical cation", *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1970, **0**, 1453-1454.
- [2] A. Midoune, A. Messaoudi, Y. Boumedjane, "DFT study of a series of tetrathiafulvalene species and their redox isomer", *Inorg. Chem. Commun.*, 2019, **100**, 118-124.
- [3] M. R. Bryce, "Functionalised tetrathiafulvalenes: new applications as versatile  $\pi$ -electrons systems in materials chemistry", *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**, 589-598.
- [4] E. Laukhina, J. Vidal-Gancedo, V. Laukhin, J. Veciana, I. Chuev, V. Tkacheva, K. Wurst, C. Rovira, "Multistability in a BEDT-TTF based molecular conductor", *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 3948-3953.
- [5] L. Martin, "Molecular conductors of BEDT-TTF with tris(oxalato)metallate anions", *Coord. Chem. Rev.*, 2018, **376**, 277-291.
- [6] N. Martin, L. Sanchez, D. M. Guldi, "Stabilisation of charge-separated states *via* gain of aromaticity and planarity of the donor moiety in C<sub>60</sub>-based dyads", *Chem. Commun.*, 2000, 113-114.
- [7] A. Smech, A. R. Manef, "DFT study of the competition between cycloaddition reactions type [2 + 2] and [4 + 2] applied to the fullerene molecule", *J. Mater. Chem.*, 2014, **5**, 1683-1690.
- [8] J. Roncali, "Linearly extended  $\pi$ -donors: when tetrathiafulvalene meets conjugated oligomers and polymers", *J. Mater. Chem.*, 1997, **7**, 2307-2321.
- [9] A. Karakas, M. Karakaya, Y. Ceylan, Y. E. Kouari, S. Taboukhat, Y. Boughaleb, Z. Sofiani, "Ab-initio and DFT methodologies for computing hyperpolarizabilities and susceptibilities of highly conjugated organic compounds for nonlinear optical applications", *Opt. Mater.*, 2016, **56**, 8-17.
- [10] A. Ayadi, A. Szukalski, A. K. EL Ghayoury, K. Houpa, N. Zouari, J. Mysliwiec, F. Kajzar, B. Kulyk, "TTF based donor-pi-acceptor dyads synthesized for NLO applications", *Dyes Pigments*, 2017, **138**, 255-266.
- [11] T. K. Hansen, T. Jorgensen, P. C. Stein, J. Becher, "Crown ether derivatives of tetrathiafulvalene. 1", *J. Org. Chem.*, 1992, **57**, 6403-6409.
- [12] E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, C. Gimenez-Saiz, C. J. Gomez-Garcia, C. Ruis-Perez, "Hybrid organic/inorganic molecular materials formed by tetrathiafulvalene radicals and magnetic trimeric clusters of dimetallic oxalate-bridged complexes: the series (TTF)<sub>4</sub>[M<sup>II</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>[M<sup>III</sup>(ox)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>] · nH<sub>2</sub>O (M<sup>II</sup> = Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn; M<sup>III</sup> = Cr and Fe; ox = C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>)", *J. Inorg. Chem.*, 2003, 2290-2298.
- [13] H. Bengs, M. Ebert, O. Karthaus, B. Kohne, K. Praefcke, H. Ringsdorf, J. H. Wendorff, R. Wustefeld, "Induction and variation of discotic columnar phases through doping with electron acceptors", *Adv. Mater.*, 1990, **2**, 141-144.
- [14] M. R. Bryce, W. Devonport, L. M. Goldenberg, C. Wang, "Macromolecular tetrathiafulvalene chemistry", *Chem. Commun.*, 1998, **9**, 945-952.
- [15] M. Asakawa, P. R. Ashton, V. Balzani, A. Credi, C. Hamers, G. Mathersteig, M. Montalti, A. N. Shipway, N. Spencer, J. F. Stoddart, "A chemically and electrochemically switchable [2] catenane incorporating a tetrathiafulvalene unit A", *Angew. Chem. Int. Engl.*, 1998, **37**, 333-337.
- [16] S. Leroy-Lhez, L. Perrin, J. Baffreau, P. Hudhomme, "Perylene diimide derivatives in new donor-acceptor dyads", *C. R. Chim.*, 2006, **9**, 240-246.
- [17] J. Yamada, T. Sugimoto (eds.), *TTF Chemistry: Fundamentals and Applications of Tetrathiafulvalene*, Springer, Tokyo, 2004.
- [18] N. Martin, L. Sánchez, B. Illescas, I. Pérez, "C<sub>60</sub>-Based electroactive organofullerenes", *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 2527-2547.
- [19] R. M. Metzger, "Electrical rectification by a molecule: The advent of unimolecular electronic devices", *Acc. Chem. Res.*, 1999, **32**, 950-957.
- [20] M. Bendikov, F. Wudl, D. F. Perepichka, "Tetrathiafulvalenes, oligoacenes, and their buckminsterfullerene derivatives: the brick and mortar of organic electronics", *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 4891-4945.
- [21] A. Gorgues, P. Hudhomme, M. Sallé, "Highly functionalized tetrathiafulvalenes: riding along the synthetic trail from electrophilic alkynes", *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 5151-5184.
- [22] J. L. Segura, N. Martín, "New concepts in tetrathiafulvalene chemistry", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 1372-1409.
- [23] H. Fujiwara, S. Yokota, S. Hayashi, S. Takemoto, H. Matsuzaka, "Development of photofunctional materials using TTF derivatives containing a 1,3-benzothiazolering", *Phys. B*, 2010, **405**, S15-S18.
- [24] F. Pop, N. Avarvari, "Covalent non-fused tetrathiafulvalene-acceptor systems", *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 7906-7927.
- [25] S. Yokota, K. Tsujimoto, S. Hayashi, F. Pointillart, L. Ouahab, H. Fujiwara, "CuII and CuI coordination complexes involving two tetrathiafulvalene-1,3-benzothiazole hybrid ligands and their radical cation salts", *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 6543-6550.
- [26] A. R. Dias, M. H. Garcia, P. Mendes, M. F. M. Piedade, M. T. Duarte, M. J. Calhorda, C. Mealli, W. Wenseleers, A. W. Gerbrandt, E. Goovaerts, "Organometallic nickel(II) complexes with substituted benzonitrile ligands. Synthesis, electrochemical studies and non-linear optical properties. The X-ray crystal structure of [Ni( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>][P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>](NCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>)] [PF<sub>6</sub>]", *J. Organomet. Chem.*, 1998, **553**, 115-128.
- [27] S. Curreli, P. Deplano, C. Faulmann, A. Ienco, C. Mealli, M. L. Mercuri, L. Pilia, G. Pintus, A. Serpe, E. F. Trogu, "Electronic factors affecting second-order NLO properties: case study of four different push-pull bis dithiolenic nickel complexes", *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 5069-5079.
- [28] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery Jr, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, *Gaussian 16, Revision A.03*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2016.

- [29] A. D. Becke, "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange", *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648-5652.
- [30] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, "Electron momentum density and x-ray structure factors of fcc-copper", *Phys. Rev.*, 1988, **37**, 785-789.
- [31] W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, "Selfconsistent molecular-orbital methods. i. use of gaussian expansions of Slater-type atomic orbitals", *J. Chem. Phys.*, 1969, **51**, 2657-2664.
- [32] L. Bonnard, S. Kahlal, A. K. Diallo, C. Ornelas, T. Roisnel, G. Manca, J. Rodrigues, J. Ruiz, D. Astruc, J.-Y. Saillard, "How do nitriles compare with isoelectronic alkynyl groups in the electronic communication between iron centers bridged by phenylenebis- and -tris(nitrile) ligands? An electronic and crystal-structure study", *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 114-124.
- [33] P. Geerlings, F. De Proft, "Conceptual DFT: the chemical relevance of higher response functions", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 3028-3042.
- [34] P. W. Ayers, J. S. M. Anderson, L. J. Bartolotti, "Perturbative perspectives on the chemical reaction prediction problem", *Int. J. Quantum. Chem.*, 2005, **101**, 520-534.
- [35] J. Coates, "Interpretation of infrared spectra, a practical approach", *Encyclopedia Anal. Chem.*, 2000, 10815-10837.
- [36] R. Bozio, A. Girlando, D. Pecile, "Infrared and Raman spectra of TTF and TTF-d<sub>4</sub>", *Chem. Phys. Lett.*, 1977, **52**, 503-508.
- [37] D. N. Sathyanarayana, *Vibrational Spectroscopy-theory and Applications*, 2nd ed., New Age International (P) Limited Publishers, New Delhi, 2004.
- [38] M. M. Ferreira, E. Suto, "Atomic polar tensor transferability and atomic charges in the fluoromethane series CH<sub>x</sub>F<sub>4-x</sub>", *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 8844-8849.
- [39] D. L. Beveridge, R. Lavery, *Theoretical Biochemistry and Molecular Biophysics: DNA. Proteins*, Adenine Press, 1990.
- [40] P. Politzer, J. Murray, "The fundamental nature and role of the electrostatic potential in atoms and molecules", *Theor. Chem. Acc.*, 2002, **108**, 134-142.
- [41] B. Kosar, C. Albayrak, "Spectroscopic investigations and quantum chemical computational study of (E)-4-methoxy-2-[(p-tolylimino)methyl]phenol", *Spectrochim. Acta A*, 2011, **78**, 160-167.
- [42] N. Sinha, O. Prasad, V. Narayan, A. R. Shukla, "Raman, FT-IR spectroscopic analysis and first-order hyperpolarizability of 3-benzoyl-5-chlorouracil by first principles", *J. Mol. Simul.*, 2011, **37**, 153-163.
- [43] G. Scalmani, M. J. Frisch, B. Mennucci, J. Tomasi, R. Cammi, V. Barone, "Geometries and properties of excited states in the gas phase and in solution: Theory and application of a time-dependent density functional theory polarizable continuum model", *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**, 094107.
- [44] T. Koopmans, "Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms", *Physica*, 1933, **1**, 104-113.
- [45] R. G. Parr, R. G. Pearson, "Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity", *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 7512-7516.
- [46] R. J. Parr, L. V. Szentpaly, S. Liu, "Electrophilicity index", *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 1922-1924.
- [47] R. G. Parr, W. Yang, "Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity", *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 4049-4050.
- [48] J. Tomasi, M. Persico, "Molecular interactions in solution: an overview of methods based on continuous distributions of the solvent", *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 2027-2094.
- [49] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, "Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint", *Chem. Rev.*, 1988, **88**, 899-926.
- [50] F. Weinhold, C. R. Landis, *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, Cambridge, New York, Melbourne, 2005, 215-274 pages.
- [51] P. V. Kolinzky, "New materials and their characterization for photonic device applications", *Opt. Eng.*, 1992, **31**, 1676-1684.
- [52] D. F. Eaton, "Nonlinear optical materials", *Science*, 1991, **253**, 281-287.
- [53] X. Sun, Q. L. Hao, W. X. Wei, Z. X. Yu, D. D. Lu, X. Wang, Y. S. Wang, "Experimental and density functional studies on 4-(3,4-dihydroxybenzylideneamino)antipyrine, and 4-(2,3,4-trihydroxybenzylideneamino)antipyrine", *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 2009, **904**, 74-82.
- [54] C. Andraud, T. Brotin, C. Garcia, F. Pelle, P. Goldner, B. Bigot, A. Collet, "Theoretical and experimental investigations of the nonlinear optical properties of vanillin, polyvanillin, and bisvanillin derivatives", *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 2094-2102.
- [55] V. M. Geskin, C. Lambert, J. L. Bredas, "Origin of high second- and third-order nonlinear optical response in ammonio/borato diphenylpolyene zwitterions: the remarkable role of polarized aromatic groups", *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 15651-15658.
- [56] M. Nakano, H. Fujita, M. Takahata, K. Yamaguchi, "Theoretical study on second hyperpolarizabilities of phenylacetylene dendrimer: toward an understanding of structure-property relation in NLO responses of fractal antenna dendrimers", *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 9648-9655.
- [57] D. Sajan, H. Joe, V. S. Jayakumar, J. Zaleski, "Structural and electronic contributions to hyperpolarizability in methyl p-hydroxy benzoate", *J. Mol. Struct.*, 2006, **785**, 43-53.
- [58] Y. X. Sun, Q. L. Hao, Z. X. Yu, W. X. Wei, L. D. Lu, X. Wang, "Experimental and density functional studies on 4-(4-cyanobenzylideneamino)antipyrine", *Mol. Phys.*, 2009, **107**, 223-235.
- [59] A. B. Ahmed, H. Feki, Y. Abid, H. Boughzala, C. Minot, A. Mlayah, "Crystal structure, vibrational spectra and theoretical studies of L-histidinium dihydrogen phosphate-phosphoric acid", *J. Mol. Struct.*, 2009, **920**, 1-7.
- [60] J. P. Abraham, D. Sajan, V. Shethigar, S. M. Dharmaprasanth, I. Nemeč, I. H. Joe, V. S. Jayakumar, "Efficient  $\pi$ -electron conjugated push-pull nonlinear optical chromophore 1-(4-methoxyphenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-propen-1-one: a vibrational spectral study", *J. Mol. Struct.*, 2009, **917**, 27-36.
- [61] S. G. Sagdinc, A. Esme, "Theoretical and vibrational studies of 4,5-diphenyl-2-oxazole propionic acid (oxaprozin)", *Spect. Acta. Part. A*, 2010, **75**, 1370-1376.
- [62] A. B. Ahmed, H. Feki, Y. Abid, H. Boughzala, C. Minot, "Crystal studies, vibrational spectra and nonlinear optical properties of L-histidine chloride monohydrate", *Spect. Acta. Part. A*, 2010, **75**, 293-298.

- [63] A. Alparone, "Static and dynamic electronic (hyper)polarizabilities of dimethylnaphthalene isomers: characterization of spatial contributions by density analysis", *Sci. World J.*, 2013, **2013**, 832682.
- [64] Y. X. Sun, Q. L. Hao, W. X. Wei, Z. X. Yu, L. D. Lu, X. Wang, Y. S. Wang, "Experimental and density functional studies on 4-(3,4-dihydroxybenzylideneamino) antipyrine, and 4-(2,3,4-trihydroxybenzylideneamino)anti-pyrine", *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, 2009, **904**, 74-82.
- [65] A. I. de Lucas, N. Martin, L. Sfinchez, C. Seoane, R. Andreu, J. Garin, J. Orduna, R. Alcafi, B. Villacampa, "The first tetrathiafulvalene derivatives exhibiting second-order NLO properties", *Tetrahedron*, 1998, **54**, 4655-4662.
- [66] M. Gonzalez, J. L. Segura, C. Seoane, N. Martin, "Tetrathiafulvalene derivatives as NLO-phores: synthesis, electrochemistry, Raman spectroscopy, theoretical calculations, and NLO properties of novel TTF-derived donor- $\delta$ -acceptor dyads", *J. Org. Chem.*, 2001, **66**, 8872-8882.
- [67] A. Szukalski, A. Ayadi, K. Haupa, A. El Ghayoury, B. Sahraoui, J. Mysliwiec, "All-optical switching and two-states light controlled coherent-incoherent random lasing in thiophene based donor acceptor", *Chem. Phys. Chem.*, 2018, **19**, 1605-1616.
- [68] A. Colombo, C. Dragonetti, D. Marinotto, S. Righetto, G. Griffini, S. Turri, H. Akdas-Kilig, J. Fillaut, A. Amar, A. Boucekkinee, C. Katan, "Nonlinear optical properties of intriguing Ru  $\sigma$ -acetylde complexes and the use of a photocrosslinked polymer as a springboard to obtain SHG active thin films", *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 11052-11060.

## Résumé

Dans ce travail, des prototypes de matériaux moléculaires multifonctionnels basés sur le tétrathiafulvalène (TTF) ont été étudiés. Pour but détermination de la structure moléculaire et électronique de ces composés, car la connaissance de ces structures est directement liée aux propriétés physiques qui en découlent. Les différentes conformations moléculaires ont été déterminées par des calculs de chimie quantique basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ces calculs visent les paramètres géométriques, les charges et les orbitales moléculaires. Puis les fréquences de vibration (IR-Raman), les orbitales naturelles de liaison (NBO), potentiel électrostatique moléculaire (MEP) et propriétés optique non linéaire ont aussi été effectués sur la dyade TTF-accepteur. Les transitions électroniques sont calculées par la méthode TD-DFT. Ces calculs donnent des résultats en bon accord avec ceux obtenu expérimentalement. Nous avons divisé notre travail en trois parties : *i*) étude de la molécule de base TTF et son cation et dication, *ii*) puis étude la dyade TTF-accepteur, et *iii*) enfin étude des trios complexes organométalliques dérivés de cette dyade.

### Mots-clés :

Conducteurs moléculaires, complexes métalliques, ligand multifonctionnels, propriétés électriques -magnétiques, relations structure-propriétés.

### Abstract

In this work, prototypes of multifunctional molecular materials based on tetrathiafulvalene (TTF) were studied. For objet, determination of the molecular and electronic structure of these compounds, because the knowing of these structures is directly related to the physical properties which result from it. The different molecular conformations were determined by quantum chemistry calculations based on the density functional theory (DFT). These calculations aim geometric parameters, charges and molecular orbitals. Then the vibration frequencies (IR-Raman), the natural bonding orbitals (NBO), molecular electrostatic potential (MEP) and nonlinear optical properties were also carried out on the dyad TTF-acceptor. The electronic transitions are calculated by the TD-DFT method. These calculations give results in good agreement with those obtained experimentally. We have divided our approach in three parts: *i*) study of the basic molecule TTF and its cation and dication, *ii*) then study the TTF-acceptor dyad, and *iii*) finally study of the trio organometallic complexes derived from this dyad.

### Keywords:

Molecular conductors, metal complexes, multifunctional ligand, electrical-magnetic properties, structure-property relationships.

### ملخص

في هذا العمل ، تمت دراسة نماذج من المواد الجزيئية متعددة الوظائف مشتقة من رباعي الثيايفالفالان (TTF). بهدف تحديد البنية الجزيئية والإلكترونية لهذه المركبات، لأن معرفة هذه البنية يرتبط ارتباطاً مباشراً بالخصائص الفيزيائية الناتجة. تم تحديد التشكيلات الجزيئية المختلفة بواسطة حسابات كيمياء الكم المعتمدة على نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT). تستهدف هذه الحسابات الخواص الهندسية، الشحن والمدارات الجزيئية. كما أجريت الاهتزاز (IR-manRa) ، مدارات الطبيعية للرابطة (NBO) ، الكمون الكهروستاتيكي الجزيئي والخصائص البصرية غير الخطية على الثنائي مانح (TTF)-متقبل. الانتقالات الإلكترونية تم حسابها بـ DFT-TD. النتائج المحصل عليها متطابقة مع النتائج التجريبية. لقد قسمنا هذا العمل إلى ثلاثة أجزاء: دراسة جزيء رباعي الثيايفالفالان (TTF) ثم دراسة الثنائي مانح (TTF)-متقبل وفي الأخير دراسة ثلاثة معقدات مشتقة من هذا الثنائي

الكلمات المفتاحية : النواقل الجزيئية، المعقدات المعدنية، رابط متعدد الوظائف، الخواص الكهربائية-المغناطيسية ، العلاقات بنية-خواص