

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES D'UN POLYMÈRE
ORGANIQUE TUBULAIRE À EMPILEMENT II

ETIENNE BAYARD
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE PHYSIQUE)
JANVIER 2005

© Etienne Bayard, 2005.



Library and
Archives Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Published Heritage
Branch

Direction du
Patrimoine de l'édition

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

ISBN: 0-494-01275-7

Our file Notre référence

ISBN: 0-494-01275-7

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES D'UN POLYMÈRE
ORGANIQUE TUBULAIRE À EMPILEMENT II

présenté par : BAYARD Etienne

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès Sciences Appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. DESJARDINS Patrick, Ph. D., président

M. ROCHEFORT Alain, Ph. D., membre et directeur de recherche

M. MARTEL Richard, Ph. D., membre

Remerciements

Je tiens premièrement à remercier mon directeur de recherche Alain Rochefort, pour avoir eu l'idée qui a mené à ce projet de recherche, l'investissement d'une part de ses fonds dans ce projet et la confiance qu'il m'a accordée pour que je puisse le démarrer. Je tiens aussi à le remercier pour son aide et ses conseils non seulement dans l'élaboration de ce projet de recherche, mais aussi pour son expérience professionnelle, son cheminement et sa méthode de travail qui m'a inspiré durant ma maîtrise et qui me servira sans doute d'exemple pour la poursuite de ma carrière.

Je tiens ensuite à remercier tous les membres du laboratoire et du groupe de recherche, soit Alexandre Beausoleil, Barnim Janta-Polczynski, Phillipe Cauchon-Voyer, Patrice Guay, Mohammed Layachi, Fayçal Lamraoui, Jean Provost, Étienne Boulais, Paul Boyer, Sébastien Hamel et Steve Allen pour les discussions parfois dérivées, mais toujours intéressantes. Je tiens particulièrement à remercier le stagiaire postdoctoral Steve Allen pour son aide en terme d'informatique, sans lui plusieurs des résultats ici présentés auraient été obtenus bien plus tard.

Je remercie ensuite le RQCHP (Réseau québécois de calcul haute performance) et le CERCA (Centre de recherche en calcul appliqué) qui n'est plus, pour les ressources informatiques. Je remercie aussi le GCM (Groupe de recherche en physique et technologie des couches minces) et RQMP (Regroupement québécois sur les matériaux de pointe) pour le support financier. Je tiens aussi à remercier NanoQuébec, l'AC-FAS (Association canadienne francophone pour l'avancement du savoir) et la SCC (Société canadienne de chimie) qui m'ont donné des possibilités de rendre publics les résultats et les avancements de ce projet de recherche.

Je remercie aussi les professeurs Patrick Desjardins (École Polytechnique de Montréal), Michel Côté (Université de Montréal), Richard Martel (Université de Montréal), les stagiaires postdoctoraux Sébastien Hamel (École Polytechnique de Montréal), Mark L. Bushey (Columbia University) et Oliver Bunk (Risø National Laboratory), pour les discussions enrichissantes qui m'ont permis de m'orienter dans le projet.

Je remercie l'École Polytechnique de Montréal et l'Université de Montréal pour leurs infrastructures et leurs ressources bibliographiques.

Je tiens à remercier Julie Lord, les étudiants Phillipe Cauchon-Voyer et Domi-

nique Bergeron pour l'aide quant aux logiciels de rédaction. Je tiens à remercier ma mère Jeannine Théorêt et mon père Guyteau Bayard pour l'aide en ce qui concerne la langue française et toutes les autres choses que seulement des parents peuvent offrir.

Je remercie Polyrad (radio étudiante de polytechnique) et Robert Damiano (co-équipier), pour le temps d'antenne sans aucune censure, chose rare de nos jours. Finalement, je remercie particulièrement tous les gens qui, de proche ou de loin, étaient impliqués à l'AÉCSP (Association des étudiants des cycles supérieurs de Polytechnique). J'ai appris énormément de choses avec eux, choses qui ne s'apprennent pas lorsque l'on est isolé dans un laboratoire, seul face à son projet de recherche.

Résumé

L'auto-assemblage moléculaire de nanostructures est une des solutions potentielles au défi de la fabrication de composantes pertinentes à l'électronique organique et ultimement, l'électronique moléculaire.

Dans le présent travail, nous avons étudié l'auto-assemblage d'unités moléculaires constituées de chaînes polaires, choisies de telle manière que les molécules sont rigide-ment empilées l'une sur l'autre grâce à la formation de liaisons hydrogène entre les unités pour former un fil. Un empilement d'une telle densité est une manière élégante de synthétiser des systèmes hautement organisés où un fort couplage des orbitales π du fragment aromatique peut avoir lieu. Dans notre étude théorique, nous nous sommes concentrés sur la formation, la structure électronique et géométrique de fils moléculaires organiques à l'aide de méthodes sophistiquées telles que Hartree-Fock (HF) et théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le fort moment dipolaire (2,60 D) calculé pour le monomère donne un bon indicateur de la cohésion des unités moléculaires à l'intérieur du fil et la séparation HOMO-LUMO (5,34 eV) nous procure une valeur limite de la bande interdite prévue pour le fil. La formation du dimère conduit à une augmentation de la stabilité de l'assemblage ($D_e = 0,75$ eV) caractérisée par une distance intermoléculaire relativement courte (4,44 Å) ainsi qu'une séparation HOMO-LUMO (4,47 eV) plus petite que dans le cas du monomère (5,34 eV). La formation du trimère conduit elle aussi à une augmentation de la stabilité (1,70 eV), ainsi qu'à la baisse de la séparation HOMO-LUMO (3,88 eV) et à une géométrie inattendue. Les résultats des calculs pour ces éléments de fils organiques sont discutés en fonction des changements intra et intermoléculaires en relation avec la conformation des unités moléculaires. Parmi les différents paramètres calculés, on notera le transfert de charge, la stabilité des différents conformères et les propriétés électroniques du système dans le voisinage de la bande interdite.

Mots clés : auto-assemblage, électronique organique, électronique moléculaire, fil moléculaire, liaison hydrogène, couplage d'orbitales π , calculs *ab initio*, propriétés électroniques.

Abstract

Self-assembly of nanostructure is a potential solution to the achievement of the necessary components for organic electronics and ultimately, molecular electronics.

In the present work, we have studied the assembly of molecular unit consisting of a substituted benzene core with polar side chains especially chosen to favor the cohesion of molecules into a columnar structure, rigidly stacked together by hydrogen bonding. Such dense molecular stacking provides an elegant manner to produce highly organized systems with significant π -orbital coupling. In our theoretical investigation, we focused on the formation, the structural and the electronic properties of organic molecular wires with sophisticated methods such as Hartree-Fock (HF) and Density Functional Theory (DFT). The high dipole moment (2,60 D) found for the monomer constitutes a good indicator for the cohesion of molecular units within the wire, and the HOMO-LUMO gap (5,34 eV) provides an upper value for the expected bandgap of a long wire. The formation of a dimer is characterized by an increasing stability ($D_e = 0,75$) of the assembly, a relatively short intermolecular distance (4,44 Å) and by a decreasing HOMO-LUMO gap (4,47 eV) relative to the monomer (5,34 eV). The formation of the trimer leads to an improved stability over the monomer ($D_e = 1,70$ eV) to a decreasing HOMO-LUMO gap (3,88 eV) and to an unexpected geometry. The results of our calculations for these elements of the organic wires is discussed in terms of intra and intermolecular changes relative to the conformation of the molecular units. We focused our attention on calculated parameters such as the charge transfer, the stability of the different molecular conformations considered, and the electronic properties of the assembly near the HOMO-LUMO gap.

Keywords : self-assembly, organic electronics, molecular electronics, molecular wires, hydrogen bonding, π -orbital coupling, *ab initio* calculations, electronic properties.

Table des matières

Remerciements	iv
Résumé	vi
Abstract	vii
Table des matières	viii
Liste des tableaux	x
Liste des figures	xi
Liste des annexes	xiv
Chapitre 1 Électronique organique et auto-assemblage	1
1.1 Introduction	1
1.2 L'électronique organique et moléculaire	2
1.2.1 L'électronique organique	2
1.2.2 L'électronique moléculaire	3
1.3 L'auto-assemblage	4
1.3.1 Les interactions moléculaires	6
1.3.2 Mécanismes d'auto-assemblage	10
1.4 Exemples de systèmes organiques assemblés	12
1.4.1 Les polymères électroactifs	12
1.4.2 Les cristaux moléculaires	13
1.4.3 Les cristaux liquides discoïdes	15
1.4.4 Une perspective : Les fils moléculaires et systèmes 1D	16
1.5 Conclusion	18
Chapitre 2 Problématique et approche théorique	19
2.1 Problématique	19
2.1.1 Couplage π et transport d'électrons dans un fil moléculaire	19
2.1.2 Un fil moléculaire auto-assemblé par liaisons hydrogène	21

2.2	Objectifs et méthodologie	22
2.3	Méthodes de calcul et théorie	24
2.3.1	Calculs d'orbitales moléculaires à l'aide de la méthode Hartree-Fock	24
2.3.2	Calculs d'orbitales moléculaires à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	28
2.3.3	Pourquoi deux méthodes de calcul ?	35
2.3.4	Méthodes semi-empiriques	37
2.3.5	Détails de calculs	38
Chapitre 3	Résultats et discussion	40
3.1	Le monomère	40
3.1.1	Approximation sur le monomère	40
3.1.2	Optimisations à l'aide de méthodes semi-empiriques	42
3.1.3	Optimisations à l'aide de méthodes <i>ab initio</i>	46
3.1.4	Choix de la meilleure approximation	48
3.1.5	Recherche du minimum global	50
3.1.6	La structure électronique du monomère	53
3.2	Le dimère	58
3.2.1	Structure géométrique du dimère	60
3.2.2	Propriétés électroniques du dimère	62
3.3	Le trimère	65
3.4	Tendances observées dans la formation de fils moléculaires	69
3.4.1	Énergie de stabilisation	69
3.4.2	Moment dipolaire	71
3.4.3	Séparation HOMO-LUMO	73
3.4.4	Géométrie	75
3.5	Discussion générale	77
Chapitre 4	Synthèse, conclusions et perspectives	79
Bibliographie		84
Annexes		93

Liste des tableaux

Tableau 3.1	Énergies des monomères optimisés	46
Tableau 3.2	Moment dipolaire des différentes approximations	50
Tableau 3.3	Différentes variations sur le monomère retenu	53
Tableau B.1	Matrice XYZ du monomère R – (H) ₃ DFT 6-311G	105
Tableau B.2	Matrice XYZ du monomère R – (CH ₃) ₃ DFT 6-311G	107
Tableau B.3	Matrice XYZ du monomère R – (CH ₂ CH ₃) ₃ DFT 6-311G . . .	109
Tableau B.4	Matrice XYZ du dimère HF et DFT 6-311G	111
Tableau B.5	Matrice XYZ du trimère α et β	114
Tableau C.1	Répartition de la charge dans le monomère HF	122
Tableau C.2	Répartition de la charge dans le monomère DFT	124
Tableau C.3	Répartition de la charge dans le dimère HF	126
Tableau C.4	Répartition de la charge dans le dimère DFT	128
Tableau C.5	Répartition de la charge dans le trimère	130

Liste des figures

Figure 1.1	La liaison hydrogène	7
Figure 1.2	Délocalisation des électrons sur le benzène	8
Figure 1.3	Un ruban moléculaire	11
Figure 1.4	Auto-assemblage sur une surface	12
Figure 1.5	Un cristal moléculaire à base de thiophène	14
Figure 1.6	Cristal de pentacène	15
Figure 1.7	Molécules discoïdes	16
Figure 1.8	Enroulement en spirale d'oligomères	17
Figure 2.1	Un système où l'on a simulé l'interaction entre des orbitales π .	20
Figure 2.2	Influence du chevauchement des orbitales π	20
Figure 2.3	Fil moléculaire de dix unités	22
Figure 2.4	La structure du cristal liquide que forment les fils	22
Figure 2.5	Images de microscopie à force atomique de fils moléculaires . .	22
Figure 3.1	Monomère entier	41
Figure 3.2	Les trois approximations du monomère	42
Figure 3.3	Calculs semi-empiriques sur l'approximation $R - (CH_2CH_3)_3$.	43
Figure 3.4	Calculs semi-empiriques sur l'approximation $R - (CH_3)_3$	44
Figure 3.5	Calculs semi-empiriques sur l'approximation	45
Figure 3.6	Différence d'angle que fait le groupement polaire avec le plan de benzène dans le monomère	47
Figure 3.7	Liaisons hydrogène internes du monomère	47
Figure 3.8	Répartition de la charge selon les trois approximations	49
Figure 3.9	Variation de géométrie $\theta(CH_3)_1$	51
Figure 3.10	Variation de géométrie $\theta(CONHCH_3)_1$	51

Figure 3.11	Variation de géométrie <i>Plat</i>	52
Figure 3.12	Stabilité du monomère	54
Figure 3.13	Orbitales moléculaires frontières du monomère (HF)	56
Figure 3.14	Orbitales moléculaires frontières du monomère (DFT)	56
Figure 3.15	Spectre du gap pour le monomère	57
Figure 3.16	Densité électronique du monomère (calculée en HF)	57
Figure 3.17	Potentiel électrostatique moléculaire du monomère (calculé en HF)	57
Figure 3.18	Moment dipolaire d'un groupement et d'un monomère	59
Figure 3.19	Le moment dipolaire du monomère	59
Figure 3.20	Le dimère et ses liaisons hydrogène	59
Figure 3.21	Différence d'angle que fait le groupement polaire avec le plan de benzène dans le dimère	61
Figure 3.22	Torsion entre les deux monomères	61
Figure 3.23	Variation de l'angle entre les deux monomères	63
Figure 3.24	Moment dipolaire du dimère	64
Figure 3.25	Densité électronique autour d'une liaison hydrogène (calculée en HF)	64
Figure 3.26	Densité électronique du dimère (calculée en HF)	64
Figure 3.27	Potentiel électrostatique moléculaire du dimère	65
Figure 3.28	La structure du trimère prévue à partir du dimère	66
Figure 3.29	La structure du trimère telle que calculée	67
Figure 3.30	Densité électronique du trimère (calculée en HF)	68
Figure 3.31	Potentiel électrostatique moléculaire du trimère	69
Figure 3.32	Stabilisation en fonction du nombre de monomères	70
Figure 3.33	Augmentation du moment dipolaire en fonction du nombre de monomères	72
Figure 3.34	Variation du moment dipolaire par monomère en fonction du nombre d'unités	72
Figure 3.35	Diminution du gap HOMO-LUMO en fonction du nombre de monomères	73

Figure 3.36	Extrapolation de la diminution de la séparation HOMO-LUMO en fonction du nombre de monomères	74
Figure 3.37	Monomère et moment dipolaire externe	76
Figure 3.38	Trimère et moment dipolaire externe	77
Figure A.1	Fonctions de base	95
Figure C.1	Identification des atomes dans le monomère $R - (H)_3$	119
Figure C.2	Identification des atomes dans le monomère $R - (CH_3)_3$	120
Figure C.3	Identification des atomes dans le monomère $R - (CH_2CH_3)_3$	121

Liste des annexes

Annexe A	Compléments théoriques	93
Annexe B	Coordonnées cartésiennes des atomes dans différents conformères .	105
Annexe C	Charges atomiques des conformères	118
Annexe D	Logiciels utilisés	132

Chapitre 1

Électronique organique et auto-assemblage

1.1 Introduction

Démocrite imaginait la nature d'une telle manière que la matière était composée d'entités miniatures indivisibles qu'il appelait atome (du grec *atomos* : indivisible). Il croyait même que toutes les propriétés d'un matériau ou d'un objet étaient déterminées par l'orientation et l'arrangement des atomes. Ces idées datant du cinquième siècle avant Jésus-Christ (il y a environ 2500 ans) se sont concrétisées au fur et à mesure que l'homme a amélioré ses moyens pour observer et comprendre le monde dans lequel il vit.

Longtemps les atomes se sont combinés les uns avec les autres pour faire des molécules par des moyens et des processus inaccessibles et incompréhensibles pour l'homme. La science, par ses différentes méthodes et protocoles, a cependant permis à l'homme d'imaginer et de comprendre jusqu'à un certain point ce qui se passe à l'échelle des atomes et de commencer à contrôler et prévoir l'assemblage des atomes en molécules. Les chimistes étaient cependant incapables, jusqu'à tout récemment, de concevoir ou inventer des molécules comme bon leur semble. Les technologies actuelles permettent maintenant aux chimistes et physiciens de modéliser, concevoir et fabriquer des matériaux et des molécules, ces derniers deviennent carrément des architectes de l'atome. La discipline incorporant la conception et la fabrication de matériaux ou de molécules atome par atome pour en faire des composantes technologiques est connue sous le nom de nanotechnologie.

La compréhension, le contrôle et l'architecture de ces assemblages sont d'un intérêt majeur à notre époque où la technologie tente de se miniaturiser à l'échelle des atomes. Le désir de concevoir des matériaux et des nanostructures dans le but qu'ils aient des caractéristiques précises qui pourraient nous amener à l'observation de nouveaux phénomènes est présent depuis longtemps. La nanotechnologie est la discipline qui cherche à combler ce désir.

Le sujet de ce travail est une nanostructure auto-assemblée qui a un potentiel d'application en électronique organique. Dans ce chapitre, nous allons premièrement faire une revue de la récente apparition de l'électronique organique qui ultimement, devient l'électronique moléculaire. Nous allons en second lieu faire une revue des techniques d'auto-assemblage moléculaire qui sont à l'œuvre dans la construction d'une majorité de matériaux organiques qui sont ensuite utilisés dans des composants électroniques organiques.

1.2 L'électronique organique et moléculaire

1.2.1 L'électronique organique

L'électronique est de nos jours une technologie dont nous faisons tellement usage qu'on ne peut s'imaginer vivre sans elle. Particulièrement au cours des dernières années, où la construction de dispositifs portatifs, grâce à la miniaturisation des composantes a permis à la création d'un marché où certains composants électroniques sont accessibles à tous. La concurrence pour prendre ce marché force depuis quelques années les entreprises à créer des dispositifs de plus en plus abordables. Une solution pour arriver à de telles fins est de considérer le changement des matériaux composant les dispositifs électroniques.

L'électronique organique propose de remplacer les matériaux semi-conducteurs classiques comme le silicium par des matériaux organiques. Les matériaux organiques ont l'avantage d'être beaucoup moins coûteux en terme de construction (synthèse), construction qui se fait normalement à l'aide de techniques originaires de la chimie organique au contraire des méthodes de lithographie actuelles pour concevoir les matériaux classiques. Malgré le fait que les dispositifs organiques sont souvent moins fiables que ceux courants à base de silicium, leur faible coût de fabrication fait en

sorte qu'il est plus rentable de les remplacer par des neufs, lorsque défectueux, que de les réparer. Les matériaux organiques sont aussi très légers relativement à leur équivalent classique et sont parfois même flexibles contrairement aux dispositifs à base de métaux. On commence même à parler de l'avenir de l'électronique organique comme d'une électronique bon marché où des circuits électroniques seraient synthétisés à l'aide de procédés et mécanismes aussi simples que ceux qui gèrent une imprimante à jet d'encre, et qu'étant donné leur faible durabilité, stabilité et fiabilité, on les jetterait simplement une fois une défaillance détectée [1, 2, 3, 4].

Bref, l'électronique organique promet un avenir où les composantes électroniques seront bon marché, flexibles, légères et jetables après usage, de plus, les techniques employées pour arriver à ces fins commencent à permettre le contrôle des matériaux à l'échelle moléculaire, ce qui ouvre une issue à l'élaboration de l'électronique moléculaire.

1.2.2 L'électronique moléculaire

Combien de fois avons-nous entendu parler de cette curieuse loi de Moore prédisant l'augmentation de la densité de transistors dans les processeurs avec le temps ? Combien de fois avons-nous entendu que selon cette loi, pour produire des processeurs en 2014, les méthodes de fabrication courantes des composants électroniques seront techniquement inadéquates ? Il est maintenant éminent que la lithographie actuelle s'approche de la limite de ses capacités, sans parler des limitations physiques des matériaux de base comme le silicium.

Une solution de rechange possible est que des molécules pourraient tout simplement être utilisées comme composantes électroniques plutôt que des matériaux massifs. C'est en 1973 que Aviram et Ratner [5] ont proposé qu'une seule molécule puisse jouer le rôle d'une diode. En fait, une molécule peut être individuellement choisie, construite et manipulée pour être incorporée dans une composante électronique tel un bit singulier adressable [6, 7]. La conduction électrique au travers d'une variété de molécules a été expérimentée [8, 9] et l'architecture pour fabriquer de la mémoire et des circuits logiques est présentement en exploration [10, 11].

Les molécules ont aussi l'avantage d'avoir une structure électronique qui d'un certain point de vue est analogue aux matériaux solides. En guise de bande de va-

lence et de bande de conduction, on a éventuellement les orbitales frontières qui sont l'orbitale de plus haute énergie occupée (HOMO : *Highest occupied molecular orbital*) et l'orbitale de plus basse énergie inoccupée (LUMO : *Lowest unoccupied molecular orbital*). Au lieu de doper un matériau pour modifier le niveau de Fermi, on peut modifier l'affinité électronique et le potentiel d'ionisation des molécules par des substitutions chimiques. En construisant les molécules en fonction de leurs orbitales moléculaires, on se retrouve à concevoir des structures de bande. Vues d'une autre manière, les propriétés électroniques d'une molécule sont ajustables jusqu'à un certain point.

Il est évident qu'on ne peut pas penser à faire de l'électronique moléculaire sans les outils nous permettant de fabriquer et de mesurer les propriétés des composants moléculaires. L'auto-assemblage est une méthode de fabrication de composants, mais il faut aussi des instruments de mesure qui atteignent l'échelle atomique pour mettre en place et mesurer les propriétés de ces nanostructures. L'avenue de la microscopie à effet tunnel (STM : *Scanning Tunneling Microscopy*), de la microscopie à force atomique (AFM : *Atomic Force Microscopy*) et des méthodes connexes a permis l'imagerie, la mesure des propriétés électroniques et la manipulation de la plupart des nanostructures connues jusqu'à présent [12, 13, 14]. D'autres techniques de nanofabrication comme la lithographie à faisceau d'électrons (*e-beam lithography*) [15] et les jonctions cassées mécaniquement contrôlables (MCB : *mechanically controllable break junctions*) [16] ont permis la construction d'électrodes suffisamment petites pour fixer des molécules et des nanostructures de manière assez fiable pour faire des mesures de transport électronique.

La construction de modèles théoriques [17, 18] et plusieurs expériences ont permis des progrès majeurs dans la compréhension du transport électronique à cette échelle; la mesure de la conductivité de molécules par STM [19], la mesure de la conduction électrique dans un fil moléculaire [16] et la construction de la première diode moléculaire [9, 20].

1.3 L'auto-assemblage

Pour fabriquer des matériaux, molécules ou nanostructures propices à leur utilisation en électronique organique et moléculaire, plusieurs méthodes sont connues.

La synthèse organique, la microscopie à effet tunnel, l'auto-assemblage en solution, l'auto-assemblage sur des surfaces, le dépôt de couches minces, etc. Voyons quelques-unes de ces méthodes plus en détail.

L'auto-assemblage, qui est à l'origine une discipline de la chimie organique, est maintenant un domaine important de cette dernière pour plusieurs raisons. Les processus d'auto-assemblage sont primordiaux en biologie et sont aussi des processus utiles pour synthétiser des objets nanoscopiques. On sait que la stabilité des liaisons covalentes permet la synthèse de molécules contenant environ mille atomes (protéines). La synthèse de supermolécules, d'agrégats moléculaires et de nanostructures nécessite cependant l'adoption de nouvelles approches qui peuvent tirer profit de la chimie organique. L'auto-assemblage exploitant les interactions moléculaires est une des stratégies dominantes de notre époque pour arriver à de telles fins.

Il existe deux conditions d'auto-assemblage : l'auto-assemblage statique et l'auto-assemblage dynamique [21]. L'auto-assemblage statique concerne des systèmes qui sont tout près ou dans leur état d'équilibre thermodynamique. Les cristaux moléculaires sont de bons exemples d'auto-assemblage statique ; on a peut-être besoin d'une énergie pour activer le mécanisme d'auto-assemblage, mais une fois l'auto-assemblage terminé, les matériaux, cristaux, nanostructures, etc. se retrouvent à l'équilibre thermodynamique.

Quand le mécanisme d'assemblage s'active seulement si le système peut dissiper de l'énergie, on parle d'auto-assemblage dynamique. Une cellule au sens biologique du terme, qui est un système très complexe, reste sans doute le meilleur exemple d'auto-assemblage dynamique [21].

Il est évident que l'auto-assemblage dynamique est un processus beaucoup plus complexe et que la science doit d'abord comprendre le plus simple pour commencer, donc l'auto-assemblage statique. En fait, la plupart des recherches actuelles, incluant ce travail, sont des cas d'auto-assemblage statique. Il est cependant évident qu'une ouverture de la recherche vers l'auto-assemblage dynamique et l'imitation de la nature biologique du fonctionnement des êtres vivants sont des clés pour l'élaboration des nanotechnologies.

Pour faire de l'auto-assemblage statique, il faut considérer plusieurs caractéristiques des molécules et de leur environnement : forme, propriétés de surface, charge,

moment dipolaire, masse, etc. Lorsqu'on les prend individuellement, ces caractéristiques déterminent l'organisation du système assemblé final. Il est donc primordial de choisir et de concevoir ces unités moléculaires avec des propriétés ciblées pour prévoir leurs interactions et contrôler leur assemblage.

Ces unités doivent évidemment être capables de se déplacer les unes par rapport aux autres, s'associer pour abaisser l'énergie des systèmes, et atteindre un état équilibré. L'auto-assemblage moléculaire implique des interactions non covalentes ou covalentes très faibles qui sont sélectives et directionnelles : interaction de Van der Waals, électrostatique, interaction hydrophobique, liaison hydrogène, etc.

1.3.1 Les interactions moléculaires

Les liaisons hydrogène

Une des interactions moléculaires particulièrement utiles pour l'auto-assemblage est la liaison hydrogène [22], qui est un cas particulier d'une interaction dipôle-dipôle. Un dipôle peut être induit dans un système où l'on répartit la charge de telle manière que cette dernière n'est pas uniformément répartie dans le système. Il est alors évident qu'une accumulation de charge en un endroit suivie d'une perte en un autre occasionnera l'apparition d'un champ électrique, donc d'un dipôle électrique entre les deux points de charge. Le cas le plus observé dans la nature est le cas où un atome d'hydrogène est relié à un atome beaucoup plus électronégatif que lui. Comme la probabilité de présence de l'électron provenant de l'atome d'hydrogène sera beaucoup plus forte dans l'espace où se fait la liaison (entre les deux atomes), l'atome d'hydrogène se retrouve avec une faible densité de charge, on a alors l'impression d'avoir un proton dépourvu d'électron. De l'autre côté, on a un atome fortement électronégatif, par exemple l'oxygène ou l'azote, qui porte une charge supplémentaire. Lorsqu'un tel système en rencontre un autre du même genre, l'atome très électronégatif d'un système aura tendance à se lier à l'atome d'hydrogène de l'autre système (voir figure 1.1), ce type d'interaction dipôle-dipôle est connu sous le nom de liaison hydrogène.

La liaison hydrogène, par sa nature dipolaire, procure une haute sélectivité quant aux atomes avec lesquels elle peut interagir et procure aussi un choix sur la direction de la liaison avec un autre atome, donnant ainsi beaucoup de liberté et de précision pour les architectes de nanostructures. Malgré le fait que l'énergie des liaisons hydro-

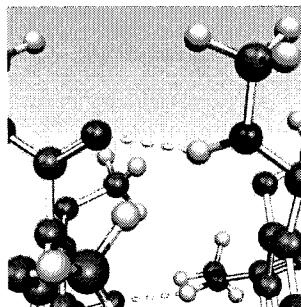


Figure 1.1: La liaison hydrogène. On voit ici la liaison hydrogène qui apparaît entre l'atome d'hydrogène (en gris), qui lui est lié à un atome d'azote (en bleu), et l'atome d'oxygène (en rouge).

gène ne représente que 5% de celle qui serait induite par une liaison covalente, elle reste beaucoup plus forte que la majorité des forces d'interaction intermoléculaire.

La liaison hydrogène est probablement le lien intermoléculaire le plus fréquent dans l'architecture des systèmes biologiques et c'est de là que vient la motivation de l'exploiter pour la fabrication de nanostructures supramoléculaires [22]. Les systèmes synthétisés en solution, mais aussi les cristaux moléculaires [23] et les monocouches moléculaires bidimensionnelles sont des systèmes où l'utilisation des liaisons hydrogène est fréquente. On réussit même à construire des nanostructures supramoléculaires sur des surfaces à l'aide de liaisons hydrogène [24].

L'interaction $\pi - \pi$

Un atome de carbone ayant six électrons, ses 2 électrons de coeur se retrouveront dans l'orbitale $1s$ et les autres dans les orbitales $2s$ et $2p$. Une hybridation de deux orbitales $2p$ et de la $2s$ occasionnera une orbitale hybride sp^2 , laissant un électron dans une orbitale $2p$ perpendiculaire au plan de l'orbitale hybride sp^2 . Lorsque deux atomes de carbone se lieront l'un à l'autre par l'entremise de l'orbitale hybride sp^2 , on aura une liaison σ , les électrons restant dans les orbitales $2p$ perpendiculaires au plan des orbitales hybrides sp^2 pourront former une liaison π . La liaison entre les deux atomes de carbone est alors une liaison covalente double : $\sigma + \pi$.

Lorsque six atomes de carbone se lient les uns aux autres en un hexagone formant la structure connue du benzène, on assiste alors à une délocalisation des orbitales π qui résulte en la formation d'un tore d'électrons au-dessus et en dessous du plan

des liaisons entre les atomes de carbone (voir figure 1.2) et on a donc plus 3 liaisons doubles et 3 liaisons simples, mais bien 6 liaisons équivalentes par symétrie sur le cycle.

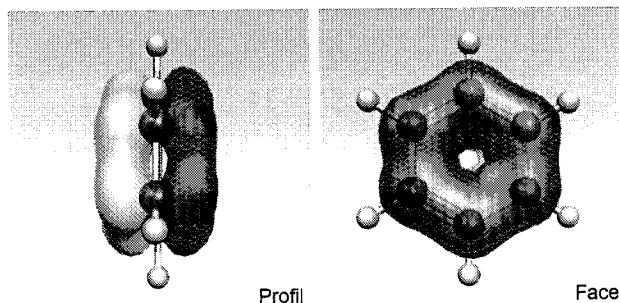


Figure 1.2: La délocalisation. On voit ici une orbitale moléculaire du benzène où le phénomène de délocalisation devient évident.

Il semble évident, en tenant compte de la force de répulsion électrostatique entre deux nuages de charges de mêmes signes et en tenant compte du principe d'exclusion de Pauli que deux cycles aromatiques se faisant face à face se repousseront mutuellement. On observe cependant que s'il y a un décalage dans la superposition des deux cycles (pas parfaitement face à face) et avec un certain angle entre les deux plans des cycles (pas parfaitement parallèles), une attraction se crée entre les deux cycles. On explique cette attraction par la plus grande exposition du centre de charge positive du cycle (le plan des noyaux) par rapport aux nuages électroniques de l'autre molécule [25].

Par exemple, on a récemment réussi l'auto-assemblage dynamique de nanostructures en exploitant cette interaction π . Ce système a la particularité d'avoir une photoluminescence caractéristique qui est associée à la concentration initiale de monomères [26].

On sait que l'interaction π est très sensible aux solvants dans lesquels les monomères sont immergés [27, 28], on sait aussi que cette interaction est fortement influencée par les propriétés électrostatiques des cycles aromatiques qui peuvent amener des molécules à s'attirer, se repousser, à s'organiser en chevron, etc. [25]. La nature de l'interaction π n'est pas encore totalement comprise et son utilisation dans la conception de nanostructures organiques est un sujet de recherche toujours actif [29, 30].

L'interaction d'hydrophobie

La molécule d'eau par sa nature dipolaire a tendance à faire des liaisons hydrogène avec d'autres molécules d'eau. D'un point de vue thermodynamique, on minimise l'énergie libre du système. Même si ces liaisons sont continuellement brisées et reformées, l'introduction de molécules n'ayant aucune nature dipolaire perturbe ce système et augmente ainsi l'énergie libre du système. L'introduction d'une molécule polaire, malgré le fait qu'elle peut avoir des interactions dipôle-dipôle avec l'eau, augmente tout de même l'énergie libre du système.

Si on introduit des molécules qui ont une extrémité polaire et une autre qui ne l'est pas, on aura alors une extrémité de la molécule qui interagira avec les molécules d'eau et une autre qui n'interagira pas. La configuration qui minimisera alors l'énergie libre du système sera de faire en sorte que les molécules introduites s'arrangent spatialement pour que l'extrémité polaire ait le plus de contact avec l'eau et que l'extrémité non polaire en ait le moins. On observera alors des agrégats de molécules orientées d'une manière qui fait en sorte que la surface de contact avec l'eau soit minimale et que la partie non polaire de la molécule soit le moins possible en contact avec les molécules d'eau. On appelle l'effet hydrophobique l'interaction moléculaire qui favorise ce genre d'arrangement.

Par exemple, on sait que les dérivées polaires et ioniques d'hydrocarbures ont une extrémité sympathique pour l'eau et une autre antipathique pour l'eau. Lorsque mis en solution, des agrégats de ces molécules se forment où les chaînes hydrocarbonées sont au centre de l'agrégat alors que la tête polaire est à l'extérieur et en contact avec l'eau. En pharmacologie, on tente d'utiliser cette interaction combinée avec des liaisons hydrogène pour augmenter le contrôle sur la livraison de médicaments dans le corps [31].

De ce qu'on en sait à l'heure actuelle, l'effet hydrophobique semble être un effet entropique, mais beaucoup de travaux sont encore effectués pour en faire un outil plus contrôlable dans l'auto-assemblage.

L'interaction de Van der Waals-London

Un atome de gaz rare est un système où la densité électronique est la plus uniforme qui soit, résultant en une neutralité électrique presque idéale. Il arrive cepen-

dant que cet équilibre se brise soit par une perturbation extérieure ou tout simplement à cause de la nature probabiliste de l'électron et qu'un moment dipolaire apparaisse momentanément dans le système. Une fois ce moment dipolaire induit, une interaction entre les constituants devient possible.

Un exemple de « système assemblé » à l'aide de l'interaction de Van der Waals est une « molécule diatomique » composée de deux atomes de gaz rare, phénomène observable à très basse température [32]. Les molécules polyatomiques de Van der Waals sont de plus en plus observées et demeurent un sujet de recherche actuel [33].

L'interaction de Van der Waals-London qui est un effet quantique [34], est sans doute l'interaction moléculaire la plus fréquente, mais aussi parmi les plus faibles. Elle est assez aléatoire, non directionnelle et n'est pas vraiment contrôlée.

1.3.2 Mécanismes d'auto-assemblage

L'auto-assemblage en solution

L'auto-assemblage en solution est probablement le procédé le plus simple et le plus populaire pour l'auto-assemblage de nanostructures ou de systèmes supramoléculaires. On utilise souvent la combinaison de plusieurs interactions moléculaires pour arriver aux résultats voulus. La plupart du temps, on procède à la mise en solution des molécules composantes (unités de construction de la nanostructure) dans un solvant organique quelconque ou tout simplement dans l'eau. Une interaction entre le solvant et les molécules immergées semblable à l'effet hydrophobe force l'assemblage des molécules composantes. Ces dernières jouissant de la liberté de mouvement du fait d'être en solution peuvent ensuite s'organiser entre elles par l'entremise d'interactions $\pi - \pi$ ou de liaisons dipôle-dipôle (la plupart du temps des liaisons hydrogène), Van der Waals, etc.

Par exemple, on réussit, par auto-assemblage, à fabriquer des rubans de molécules dont les unités moléculaires sont reliées par des liaisons hydrogène et d'empilement $\pi - \pi$ de groupements biphényle (voir figure 1.3). On observe une gélification spontanée résultante en un gel biréfringent bleu-violet. On suggère que l'apparition du gel est causée par l'auto-assemblage de ce type de molécule dans un solvant organique [35].

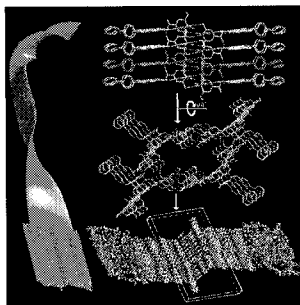


Figure 1.3: Un ruban moléculaire. On voit ici un ruban moléculaire auto-assemblé par un procédé impliquant des liaisons hydrogène et des interactions π [35].

L'auto-assemblage sur des surfaces

L'assemblage supramoléculaire de molécules solubles (précurseur à la nanostructure) pour fabriquer des nanostructures ou des polymères cristallins est un domaine de recherche existant depuis quelques années et plusieurs matériaux complexes ont été synthétisés à l'aide de cette approche. L'auto-assemblage sur des surfaces est une méthode plus récente et beaucoup moins maîtrisée. Par contre, cette méthode donne beaucoup de résultats intéressants et la maîtrise de la technique devrait se concrétiser au cours des prochaines années.

L'auto-assemblage moléculaire sur des surfaces est gouverné par le fragile équilibre entre l'interaction intermoléculaire et l'interaction molécule-surface. Cet équilibre peut être déterminé par un choix approprié du matériel et de la symétrie caractérisant le substrat [36, 37].

Pour faire de l'auto-assemblage sur des surfaces on commence habituellement par la préparation de la surface où celle-ci est polie à l'aide de différentes méthodes de manière à avoir une surface bien plane. Une fois les procédures de préparation (polissage, nettoyage) terminées, on plonge l'échantillon dans une solution contenant les molécules à assembler. On laisse ensuite l'auto-assemblage se produire dépendamment des interactions intermoléculaires et molécule-surface que l'on a choisies. Une fois la réaction terminée, on replace habituellement le substrat sous vide pour empêcher une éventuelle contamination provenant de l'environnement.

Par exemple, les alcanethiols sont connus pour s'adsorber sur la surface de Au(111) dans des domaines bien ordonnés avec une superstructure de type $c(4 \times 2)$ [38, 39]. En

général, ces chaînes alcanes sont inclinées et non perpendiculaires à la surface. Dans une expérience récente, des *p*-terphenylthiols et *p*-terphenylmethanethiols étaient inclinées à environ 30 degrés par rapport à la normale de la surface (voir figure 1.4) [40]. Plus récemment, on a commencé à étudier l'adsorption de films ultras minces d'organothiol contenant une structure (backbone) différente de celle des *n*-alcanes [41, 42].

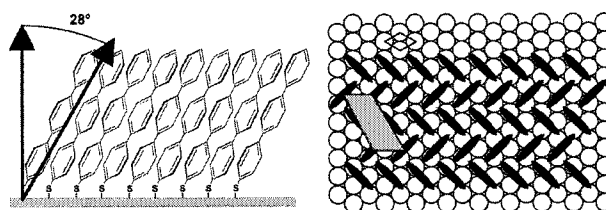


Figure 1.4: Un exemple d'auto-assemblage sur une surface où l'on voit l'inclinaison des molécules adsorbées par rapport à la surface. À droite, on voit de haut l'arrangement des molécules adsorbées formant une structure en chevron, le losange gris indique la cellule primitive du réseau des molécules adsorbées [40].

Non seulement on commence à se servir de différentes surfaces métalliques et semi-conductrices pour assembler des nanostructures, mais on commence même à concevoir des composantes hybrides qui exploitent les propriétés des nanostructures organiques et des surfaces de silicium auxquelles elles sont fixées [43].

1.4 Exemples de systèmes organiques assemblés

1.4.1 Les polymères électroactifs

De tous les matériaux organiques, les polymères conducteurs sont ceux qui attirent le plus d'attention quant à leur application en électronique moléculaire [44, 45, 46] étant donné leurs propriétés physiques, particulièrement leurs propriétés électroniques. La conductivité de certains polymères peut être ajustée d'un état d'isolant à celui de conducteur par l'application d'un champ électrique et par le degré ou la nature de leur dopage [47]. Les polymères ont également l'avantage d'être légers, flexibles, chimiquement simples et peu coûteux de fabrication. Leur application jusqu'à maintenant a été reconnue pour la fabrication de diodes, de transistors à effet de champ, de diodes lumineuses et de détecteurs (PLED : *polymeric light emitting diodes*) [47].

Une approche utilisant de plus petites molécules a mené à la création des diodes organiques émettrices de lumière (OLED : *organic light emitting diodes*). La découverte de l'électroluminescence d'une mince couche de phénylène-vinylène en 1990 a soulevé l'intérêt de plusieurs travaux de recherche à un niveau international pour la création de dispositifs à base de OLED [47, 48]. Depuis, les polymères et les cristaux moléculaires conducteurs ont été considérés comme des remplaçants potentiels pour les matériaux émetteurs de lumières inorganiques lorsqu'ils sont utilisés sur de grandes surfaces. Les avantages principaux d'un tel dispositif sont l'ajustement de la longueur d'onde émise par la modification de la structure moléculaire, les voltages modérés nécessaires pour le fonctionnement du dispositif, la possibilité d'émission sur tout le spectre de la lumière visible sur de très grandes surfaces, la simplicité de fabrication, le faible coût de fabrication et finalement, la flexibilité du dispositif. On peut s'imaginer dans un avenir proche, d'avoir des écrans non seulement plats, mais aussi flexibles et légers.

1.4.2 Les cristaux moléculaires

Les molécules peuvent s'organiser en systèmes de grande taille, pour former ce qui ressemble à un solide, mais dont l'unité est moléculaire au lieu d'être atomique. On parle alors de cristaux moléculaires. Lorsque ces cristaux sont synthétisés en solution, on parle de cristaux liquides. Souvent, les molécules du solvant s'incorporent dans la structure primitive du cristal.

Dans un exemple récent, on utilise les trois molécules montrées à la figure 1.5 pour construire un cristal. La molécule 1 a une configuration inusitée *syn* entre les paires extérieures des couronnes de thiophène et elles s'empilent en couches parallèles suivant l'axe *b*. La molécule 2 s'empile selon l'axe *c* pour former un système ayant un motif de double couche en *zigzag*, la première couche ayant 18.31 Å de pas de réseau (voir figure 1.5a). À l'intérieur de chaque couche, les molécules forment un empilement $\pi - \pi$ décalé et séparé d'une distance de 3.37 Å (voir figure 1.5b). En opposition, pour la molécule 3, on observe des changements intramoléculaires (torsion de 53.9° entre les cycles de fluoroarène) qui interrompt la conjugaison des orbitales π . L'empilement de la molécule 3 est aussi beaucoup plus complexe, avec des monocouches qui ne sont pas planaires (voir figure 1.5c) [49].

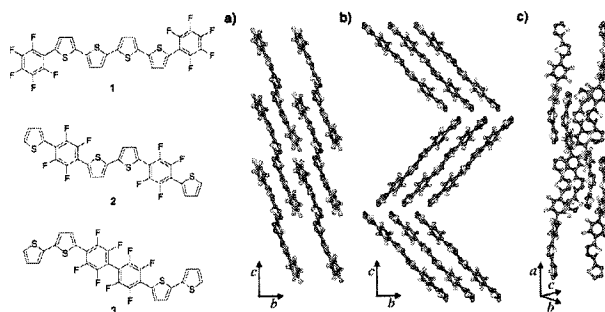


Figure 1.5: Cristal moléculaire à base de thiophène modifié par des fluoroarènes. Pour 3 modifications, on obtient trois structures cristallines différentes (C : gris, F : vert, S : jaune) [49].

Le cas du pentacène

La structure des films minces de pentacène est connue depuis assez longtemps [50, 51], mais l'intérêt de ces derniers pour en faire des matériaux de composants électroniques est une idée d'une dizaine d'années. Des découvertes récentes démontrent que certains dérivés de ces matériaux se comportent comme des matériaux semi-conducteurs pouvant permettre la construction de transistors à effet de champ ayant des rapports d'ouverture fermeture (*on/off*) de 10^4 et des mobilités de $0,15 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ [52].

La plupart de leurs propriétés électroniques découlent du phénomène de recouvrement des orbitales π . En fait, ce phénomène ne fait pas seulement introduire une interaction moléculaire qui favorise l'adhésion de certaines molécules, mais permet le recouvrement d'orbitales moléculaires qui forment ainsi des canaux de conduction pour les électrons. C'est une manière de voir l'apparition de bandes dans un cristal dont les unités de réseau sont des molécules au lieu d'atomes métalliques [53].

Il faut cependant rappeler que, les molécules organiques, incluant le pentacène, qui possèdent les meilleures propriétés électroniques pour arriver aux fins d'en faire des cristaux semi-conducteurs, sont pour la plupart insolubles et donc difficiles à manipuler. On a jusqu'à présent modifié la structure de ces molécules, en rajoutant des chaînes alkyles par exemple, pour améliorer leur solubilité et leur organisation en cristaux moléculaires [54].

Dans un exemple dont nous avons déjà discuté [23], des molécules de pentacène sont modifiées ou construites à partir de molécules comme le naphthalène. Une fois mises en solution, ces molécules modifiées peuvent interagir avec le solvant (par liai-

son hydrogène pour s'organiser) et former une structure cristalline (voir figure 1.6). Dans le cas où les molécules de pentacènes sont plongées dans un solvant qui n'interagit pas par liaisons hydrogène avec les molécules, la benzophénone par exemple, la structure finale devient une structure en chevron. Cette structure est caractéristique du pentacène [55, 56], du dihydrodiazanthracène [57], et de la plupart des systèmes riches en électrons π tel que prévu par le modèle de Hunter et Sanders [25].

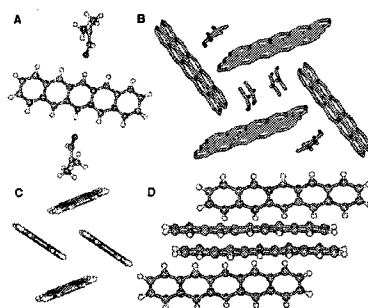


Figure 1.6: Un exemple d'auto-assemblage d'un cristal de pentacène où il y a interaction avec le solvant par liaison hydrogène (les atomes gris sont des carbones, les bleus sont des azotes et les rouges sont des oxygènes) [23].

1.4.3 Les cristaux liquides discoïdes

C'est en 1977 que Chandrasekhar et ses collaborateurs ont découvert une structure de cristaux liquides composés de molécules ayant la forme d'un disque (molécules planaires) [58]. Ces molécules planes sont généralement composées de cycles aromatiques reliés par de longues chaînes d'alcane. Ces molécules s'empilent les unes par-dessus les autres dû aux interactions π et forment ainsi des colonnes. Ces colonnes s'agglutinent ensuite parallèlement les unes aux autres et peuvent glisser parallèlement à leur axe d'empilement. Plusieurs phases de colonnes sont observées, elles diffèrent les unes des autres par le type de réseau que forment les colonnes ou par le mode d'empilement des molécules [59]. Les molécules à l'intérieur des colonnes sont toutes parallèles les unes aux autres sans être forcément perpendiculaires à l'axe de la colonne (voir figure 1.7) [60].

La synthèse de ces molécules a démarré depuis 25 ans et reste un domaine de recherche très actif. On réussit même à les construire de telle sorte que ces molécules discoïdes sont bordées de longues chaînes d'hydrocarbures qui isolent le coeur du fil,

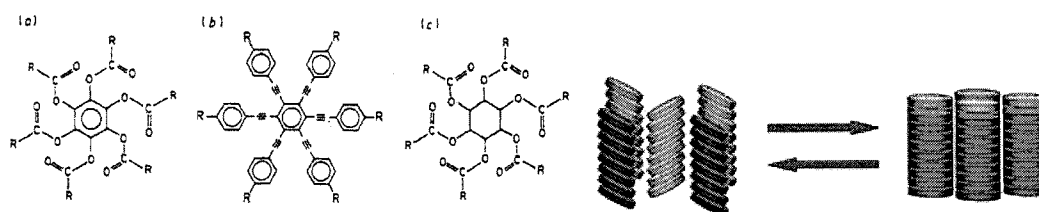


Figure 1.7: Quelques exemples de molécules en forme de disque, a : hexa-n-alkanoates de benzène, b : hexakis ((4-octylphényl) éthynyl)benzène et c : hexa-n-alkanoates de scyllo-inositol [58]. À droite, on voit une représentation schématique de molécules discoïdes en phase cristalline (inclinaées) et en mésophase (perpendiculaires à l'axe de la colonne) [60].

évitant ainsi la fuite de courant entre les colonnes dans l'éventualité où l'on essaierait de faire du transport électronique dans de tels cristaux [61]. Les colonnes individuelles prennent dans ce cas une forme qui n'est pas sans rappeler les câbles coaxiaux.

1.4.4 Une perspective : Les fils moléculaires et systèmes 1D

Un cas limite des cristaux liquides discoïdes est le fil moléculaire. Les fils moléculaires sont en fait la même chose que les cristaux liquides discoïdes sauf que l'on réussit à isoler les colonnes les unes des autres. À l'aide d'interactions moléculaires autres que le couplage π , comme le greffage covalent sur une surface ou la formation de liaisons hydrogène, on peut forcer les cycles aromatiques à se faire face les uns aux autres, leur répulsion étant atténuée par les liaisons hydrogène ou par d'autres mécanismes forçant cette configuration [62].

Certains types de fil moléculaire, sont constitués de longues molécules conjuguées à l'intérieur desquelles on retrouve un réseau délocalisé d'orbitales moléculaires de symétrie π . L'alignement des molécules permet de créer un canal de conduction π pour les électrons [40, 63]. Ces molécules contiennent souvent plusieurs types de groupements aromatiques rattachés à leurs squelettes et présentent pour la plupart une bande interdite (*energy gap*) relativement faible (1-4 eV), se comportant ainsi comme des semi-conducteurs. Comme nous avons vu, plusieurs variétés de ces molécules ont été synthétisées ces dernières années. Les plus intéressantes sont celles où l'on a seulement un canal d'orbitales moléculaires π . On crée ainsi la possibilité d'une conduction électrique dans une seule direction, similaire à un semi-conducteur 1D. Cette faible dimensionnalité facilite la conception ainsi que la compréhension

des propriétés de conduction de ce type de système.

On a vu dans un exemple, qu'il était possible de fabriquer des rubans moléculaires en exploitant les interactions π et les liaisons hydrogène [35]. Ces rubans forment en réalité un système quasi unidimensionnel (1D) malgré leur forme tridimensionnelle. On a également réussi à synthétiser des fils moléculaires qui au lieu d'être constitués de molécules planes interagissant entre elles par interactions π , sont constitués de longues molécules qui se replient individuellement sur elles-mêmes grâce aux interactions π pour former une structure hélicoïdale (voir figure 1.8) [30].

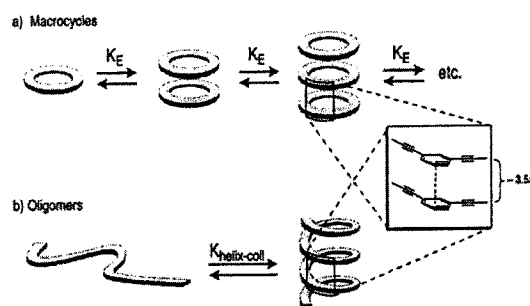


Figure 1.8: Schématisation de l'empilement de macrocycles par rapport à l'enroulement en spirale des oligomères [30].

La construction de fils moléculaires sur des surfaces est plus rare. Une réaction chimique en chaîne impliquant la formation d'un lien covalent C-Si suivie de l'abstraction d'un atome d'hydrogène d'une surface de silicium terminée hydrogène, a permis l'assemblage de styrène sous forme d'un fil moléculaire. Chaque ligne moléculaire de styrène peut contenir jusqu'à une trentaine de molécules organiques et la géométrie du fil (orientation et distance entre les monomères) est dirigée par la structure de la surface ; la structure du fil est donc commensurée [64].

Jusqu'à présent, l'assemblage sur des surfaces et l'assemblage en systèmes unidimensionnels semblent être assez bien compris et le contrôle des propriétés devrait grandement s'améliorer au cours des prochaines années. Cependant, l'assemblage de nanostructures tridimensionnelles semble encore être beaucoup plus difficile à réaliser [65].

1.5 Conclusion

Les molécules montrent des propriétés électroniques qui étaient jusqu'à aujourd'hui inconnues. Il est évident que la tendance actuelle de la recherche est de fabriquer, à l'aide de molécules, des composants électroniques dont nous connaissons les fonctions (transistor, diodes, etc.) . Une avenue différente, mais prometteuse serait d'exploiter ces nouvelles propriétés électroniques des molécules et de « réinventer » l'électronique sur ces nouvelles bases.

La recherche qui concerne l'électronique organique se concentre cependant sur la reproduction de composants électroniques classiques à l'aide de matériaux organiques. Les intérêts pour l'utilisation de matériaux organiques, comme nous l'avons remarqué, sont les faibles coûts de fabrication et la potentielle simplicité de fabrication des composants. Les faibles coûts et la simplicité de fabrication des composants sont des conséquences de l'utilisation de matériaux auto-assemblés et donc de l'exploitation d'interactions moléculaires pour l'auto-assemblage de ces matériaux.

L'intérêt principal de la nanotechnologie étant de fabriquer des matériaux ayant une structure spécifique, les interactions moléculaires les plus sélectives et les plus directionnelles sont alors d'un intérêt particulier. Nous avons vu que l'unidimensionnalité que procurent les fils moléculaires facilite la conception ainsi que la compréhension des propriétés de conduction de ce type de système. Comme les techniques d'auto-assemblage les mieux maîtrisées à l'heure actuelle sont celles concernant l'auto-assemblage en solution, et que les interactions moléculaires sélectives et directionnelles les mieux maîtrisées sont les liaisons hydrogène et l'interaction π , la synthèse de fils moléculaires auto-assemblés en solution à l'aide de liaisons hydrogène et d'interaction π est d'un intérêt particulier [62].

Le sujet du présent travail est une nanostructure auto-assemblée qui a un potentiel d'application en électronique organique. Cette nanostructure prend la forme d'un fil moléculaire qui garde sa structure grâce à la présence de liaisons hydrogène entre chaque unité du fil. Les récentes découvertes et la méthodologie adoptée pour l'étude de ce système auto-assemblé sont présentées dans le prochain chapitre.

Chapitre 2

Problématique et approche théorique

Le sujet du présent travail porte sur une nanostructure auto-assemblée qui a un potentiel d'application en électronique organique. Dans ce chapitre, nous faisons premièrement état des récents travaux théoriques et expérimentaux qui nous ont motivés à effectuer ce travail de recherche menant aux résultats que nous présentons au chapitre 3. Nous faisons ensuite une revue des méthodologies théoriques dont nous ferons usage pour ce travail.

2.1 Problématique

2.1.1 Couplage π et transport d'électrons dans un fil moléculaire

Comme nous l'avons vu avec les propriétés des fils moléculaires, le couplage des orbitales π des cycles aromatiques crée un canal de conduction pour les électrons dans ce type de système. Dans la plupart des cas cependant, la position des cycles les uns par rapport aux autres est mal connue. L'influence qu'ont la position et la géométrie des cycles les uns par rapport aux autres, sur le recouvrement des orbitales π demeure un sujet où il reste beaucoup de choses à élucider.

L'étude théorique des propriétés électroniques de ce type de système en est encore à ses débuts. Cependant, l'influence du chevauchement des orbitales π dans un assemblage de molécules de 4,4'-biphenyldithiol parfaitement alignées a été étudié à l'aide d'une méthode de type liaisons fortes (*Tight Binding*). Dans la situation où la distance entre chaque monomère est plus petite que 4 Å, c'est-à-dire, lorsque les

interactions π entre chaque monomère deviennent significatives, on observe une forte modulation du courant à l'intérieur du fil sous l'application d'un champ électrique externe [63]. L'influence de la distance entre les monomères sur la structure électronique du système y est aussi exposée (voir figure 2.1 et 2.2). On notera en particulier, l'augmentation de la délocalisation des électrons π lorsque la distance séparant les monomères diminue.

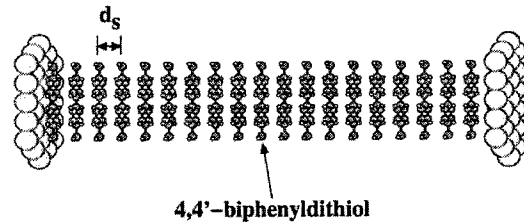


Figure 2.1: Système où l'on a simulé l'interaction entre les orbitales π , le fil est confiné entre deux électrodes d'or [63].

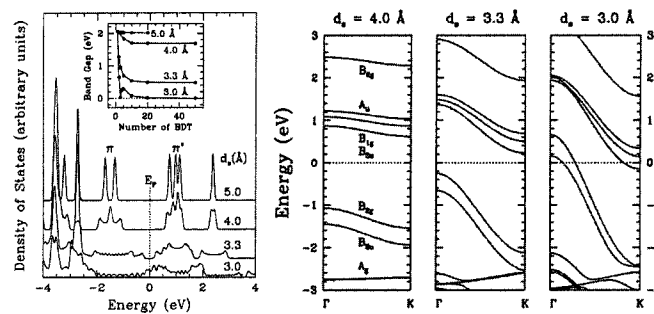


Figure 2.2: Exemple de l'influence du chevauchement des orbitales π sur la structure électronique d'un système [63]. La figure de gauche montre différentes densités d'états pour des distances d_s données, celle de droite montre la structure de bande selon l'axe du fil pour des distances d_s données.

Le comportement d'ouverture et de fermeture du dispositif moléculaire, sous l'application d'un champ électrique, ouvre une porte à la construction de transistors à effet de champ moléculaires de haute performance.

Même s'il n'y a pas de preuve expérimentale du phénomène, certaines observations portent à croire que ce comportement n'est possible que dans le cas où les molécules sont excessivement organisées, c'est-à-dire face à face. Le cas du styrène sur le Si(100)[2X1] où la fixation des molécules sur la surface s'effectue de manière ordonnée (face à face) et pour laquelle les molécules sont séparées de 3.8 Å (la distance

séparant deux Si dans une rangée) est un exemple de système assemblé fortement organisé [64].

2.1.2 Un fil moléculaire auto-assemblé par liaisons hydrogène

Une autre méthode à laquelle on pourrait penser pour accentuer l'assemblage est d'établir des liaisons hydrogène intermoléculaires afin de garder les molécules face à face. L'utilisation de liaisons hydrogène pour la construction de fils moléculaires où des orbitales π se font face est une approche inusitée, mais des résultats remarquables ont déjà été atteints.

Le sujet du présent travail porte sur un fil moléculaire auto-assemblé par liaisons hydrogène à l'intérieur duquel des cycles de benzène se font face [62]. Dans les premières étapes de la synthèse du monomère, on fixe des groupements dipolaires autour d'un cycle benzénique. À ces groupements sont ajoutées de longues chaînes d'hydrocarbures. Une fois synthétisée, la molécule montre un fort moment dipolaire intrinsèque. Ensuite, les molécules en solution vont, par l'entremise d'effets hydrophobiques et d'orientation du moment dipolaire, s'aligner les unes derrière les autres pour former un fil moléculaire (voir figure 2.3). Ce fil moléculaire, qui prend alors la forme d'une suite de cycles de benzène les uns derrière les autres, est isolé de l'extérieur par les chaînes d'hydrocarbures, rappelant ainsi l'arrangement d'un câble coaxial (voir figure 2.4).

En solution, les fils moléculaires ressemblent à un cristal liquide discoïde où les colonnes sont perpendiculaires à la surface (voir figure 2.4) [62]. Après relaxation, le cristal liquide, analysé par diffraction de rayons X (synchrotron) et par microscopie à lumière polarisée, prend une phase bidimensionnelle à l'intérieur de laquelle les colonnes sont disposées dans un réseau hexagonal compact (voir figure 2.4). La biréfringence de cette phase cristalline peut être modifiée par l'application d'un champ électrique [66].

Déposés en petite quantité sur une surface, les fils forment des agrégats de fils. Une fois isolés, les fils se couchent sur la surface pour former de belles structures unidimensionnelles (voir figure 2.7) [68].

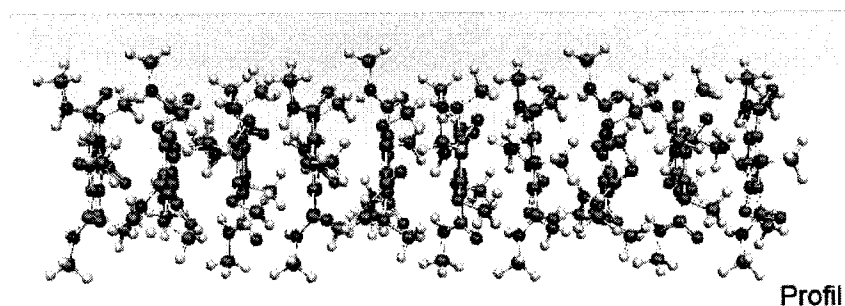


Figure 2.3: Les monomères s'empilent les uns derrière les autres sous l'action de leur moment dipolaire pour former un fil moléculaire. On voit ici un exemple de fil contenant dix unités moléculaires.

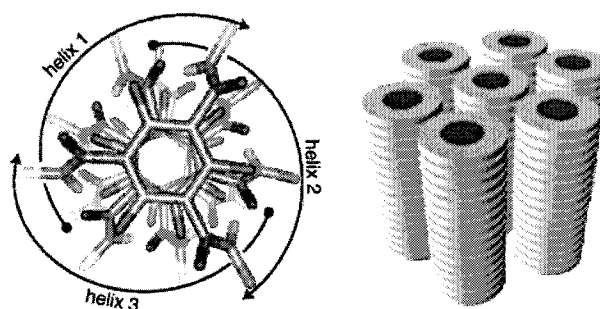


Figure 2.4: Schématisation de la structure interne prévue du fil moléculaire (à gauche) ainsi que la structure du cristal liquide que les fils forment en solution (à droite) [67].

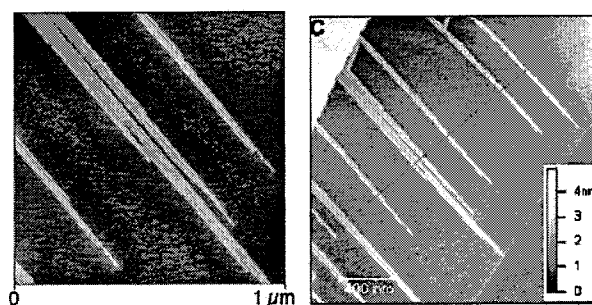


Figure 2.5: Images de microscopie à force atomique de fils moléculaires déposés sur une surface de graphite [68].

2.2 Objectifs et méthodologie

Notre motivation principale pour commencer cette recherche est l'hypothèse qu'un tel système pourrait montrer des propriétés semi-conductrices et que la modu-

lation d'un éventuel courant électrique y serait possible. Les hypothèses sur lesquelles nous fondons nos motivations sont plus précisément ; premièrement, la stabilité mécanique que procurent les liaisons hydrogène est assez grande pour permettre la manipulation de tels objets et deuxièmement, la structure géométrique du fil occasionnera un fort couplage π entre les monomères, pour ainsi créer un canal de conduction pour les électrons. Une fois ces hypothèses confirmées, un tel système pourrait être alors incorporé dans des composants électroniques comme matériau semi-conducteur.

Notre principal objectif est premièrement de caractériser la nature et l'importance de l'auto-assemblage de ce type de système. Deuxièmement, nous voulons vérifier l'existence de couplage d'orbitales π dans ce type de système et le caractériser. Nous voudrions finalement savoir si la géométrie et les propriétés électroniques de ce type de système permettent un couplage π assez intense pour penser pouvoir faire de l'électronique avec celui-ci. Les caractéristiques qui motivent cette application restent cependant des hypothèses théoriques émises à la suite d'observations sur des systèmes similaires. Comme les expérimentations relatives à l'application de ce type de système sont fastidieuses et coûteuses, une étude théorique préalable s'impose.

Pour arriver à ces fins, nous ferons une étude théorique du système en question au cours de laquelle nous effectuerons des calculs de chimie quantique à l'aide de logiciels spécialisés et largement utilisés dans la communauté scientifique (les logiciels utilisés sont cités en annexe). Ces logiciels de chimie quantique que nous utiliserons pour ce travail font appel à des méthodes de calculs élaborées dont nous allons décrire les principales caractéristiques dans les sections suivantes.

Dans notre approche, nous commencerons par l'étude d'un maillon du fil pour ensuite en ajouter, c'est-à-dire en étudiant le monomère, dimère, trimère, et le quadrimère. Ceci permettra de suivre l'évolution des propriétés électroniques et structurales de l'assemblage au cours de sa formation.

La principale difficulté à laquelle nous prévoyons faire face est de décrire convenablement les liaisons hydrogène. La liaison hydrogène est une interaction moléculaire relativement faible [69], ce qui nous oblige alors à évaluer les résultats avec la plus grande précision possible et donc à utiliser les méthodes de calcul les plus sophistiquées. Ces méthodes de calculs sont actuellement celles qui font appel au formalisme

« *ab initio* » (Hartree-Fock) et à la théorie de la fonctionnelle de la densité.

2.3 Méthodes de calcul et théorie

Dans la partie qui suit, nous faisons tout d'abord le survol de la méthode Hartree-Fock, puis de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ces deux méthodes font appel à un formalisme différent sur lequel nous nous attarderons en relation avec les calculs de structures géométriques et électroniques de molécules et de matériaux complexes.

Nous faisons ensuite une brève discussion qui cherche à comparer les deux méthodes et qui justifie l'utilisation de celles-ci tout au long de notre travail. Un survol des méthodes semi-empiriques qui ont été également utilisées dans le présent travail est ensuite présenté. Nous terminons le chapitre en précisant certains paramètres à considérer dans ce type de calculs. Les détails théoriques touchant à ces paramètres sont pour la plupart traités en annexe.

2.3.1 Calculs d'orbitales moléculaires à l'aide de la méthode Hartree-Fock

La fonction d'onde de l'atome d'hydrogène est connue de manière exacte à l'aide de l'équation de Schrödinger et de la théorie des perturbations. De la même manière et en ajoutant des « distances interélectroniques » et des charges Z effectives au potentiel dans les fonctions variationnelles, on peut obtenir des fonctions d'onde très précises pour les atomes d'hélium et de lithium. Ces méthodes ne sont cependant pas adéquates lorsque l'on traite des atomes ayant plus de 3 électrons et elles le sont encore moins lorsqu'on traite des molécules. Pour calculer de manière plus exacte les fonctions d'ondes de tels systèmes, on peut utiliser la méthode de champs autocohérents (SCF : *self consistent field*) de Hartree-Fock.

L'opérateur Hamiltonien pour un atome avec n électrons est :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.1)$$

où l'on assume un noyau ponctuel de très grande masse. Le premier terme contient l'énergie cinétique, le deuxième l'énergie potentielle d'attraction coulombienne entre

les électrons et le noyau, et le troisième concerne la répulsion non relativiste entre les électrons.

La procédure de Hartree est de supposer une fonction d'onde

$$\varphi_0 = s_1(r_1, \theta_1, \varphi_1) s_2(r_2, \theta_2, \varphi_2) \cdots s_n(r_n, \theta_n, \varphi_n) \quad (2.2)$$

$$s_i = h_i(r_i) Y_{l_i}^{m_i}(\theta_i, \varphi_i) \quad (2.3)$$

On approxime ici que la fonction d'onde est le produit de fonctions d'ondes mono-électroniques. On concentre ensuite notre attention sur la fonction s_1 qui représente l'électron 1 et on considère les autres 2, 3, ..., n électrons comme étant une distribution d'électrons statiques au travers de laquelle l'électron 1 se déplace. On balance alors l'interaction instantanée entre l'électron 1 et les autres électrons. L'énergie potentielle d'interaction entre les charges ponctuelles Q_1 et Q_2 est

$$V_{12} = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \quad (2.4)$$

On prend alors la charge Q_2 que l'on exprime comme une distribution de charge continue telle que ρ_2 est la densité électronique (charge par unité de volume). Pour sommer l'interaction entre notre charge ponctuelle Q_1 et un élément infinitésimal de densité $\rho_2 dv_2$, on effectue l'intégrale

$$V_{12} = \frac{Q_1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho_2}{r_{12}} dv_2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{|s_2|^2}{r_{12}} dv_2 \quad (2.5)$$

La densité de charge hypothétique du nuage de charge pour l'électron 2 est $\rho_2 = -e|s_2|^2$. Si on répète le processus pour chaque électron en sommant chaque énergie calculée, on a alors le potentiel moyen des électrons différents de 1,

$$V_{12} + V_{13} + \cdots + V_{1n} = \sum_{j=2}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{|s_j|^2}{r_{1j}} dv_j \quad (2.6)$$

L'énergie potentielle d'interaction entre l'électron 1, les autres électrons et le noyau est alors

$$V_1(r_1, \theta_1, \varphi_1) = \sum_{j=2}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{|s_j|^2}{r_{1j}} dv_j - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \quad (2.7)$$

Le potentiel effectif agissant sur un électron dans un atome peut-être approximé adéquatement par une fonction de r seulement, c'est l'approximation de champ central.

On équilibre alors V_1 sur les valeurs des angles (θ_1, φ_1) pour trouver une énergie potentielle dépendante de r seulement. L'équation de Schrödinger monoélectronique devient

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 + V_1(r_1) \right] t_1(1) = \varepsilon_1 t_1(1) \quad (2.8)$$

On recommence le même processus, mais pour l'électron 2 et on utilise la fonction d'onde de l'électron 1 pour calculer le terme V_{21} :

$$V_{21} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int \frac{|t_1|^2}{r_{21}} dv_1 \quad (2.9)$$

L'électron 2 se déplaçant alors dans un nuage de charge de densité

$$-e[|t_1(1)|^2 + |s_3(3)|^2 + |s_4(4)|^2 + \dots + |s_n(n)|^2] \quad (2.10)$$

On répète le processus jusqu'à ce que tous les n électrons du système aient été traités. On calcule ensuite l'énergie totale du système telle que

$$E = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \int \int \frac{e^2 |t_i(i)|^2 |t_j(j)|^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} dv_i dv_j \quad (2.11)$$

où la répulsion moyenne des électrons dans les orbitales de Hartree fut soustraite de la somme des énergies de chaque électron.

Le problème avec la méthode de Hartree est qu'elle ne respecte pas le principe de Pauli qui postule que toute fonction d'onde d'un système de fermions (l'électron par exemple) devrait être antisymétrique par rapport à l'échange de deux fermions. Ceci fut remarqué par Fock et Slater en 1930 et ils donnèrent alors naissance à la méthode Hartree-Fock. Une fonction d'onde de type déterminant de Slater répond aux conditions nécessaires. En utilisant une fonction de départ de la forme

$$\varphi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \dots & \varphi_1(N) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(1) & \varphi_N(2) & \dots & \varphi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.12)$$

L'équation différentielle pour trouver les orbitales de Hartree-Fock a la même forme que l'équation de Schrödinger

$$\hat{F}u_i = \varepsilon_i u_i \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.13)$$

où u_i est la $i^{\text{ème}}$ spin-orbitale, $\hat{F}$ est l'opérateur de Fock souvent appelé matrice de Fock (qui est l'Hamiltonien effectif) et la valeur propre ε_i est l'énergie du spin-orbitale i .

Pour une molécule, on procède de la même manière sauf que cette fois

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{4\pi \varepsilon_0 r_{\alpha\beta}} \\ & - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi \varepsilon_0 r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i > j} \frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 r_{ij}} \end{aligned} \quad (2.14)$$

On néglige le premier terme en supposant que la masse des électrons est tellement faible relativement à celle des noyaux que ces derniers peuvent être considérés comme fixes pour l'étude du mouvement des électrons. L'approximation qui est de séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons est l'approximation de Born-Oppenheimer. Si on prend une fonction de la forme d'un déterminant de Slater D comme fonction d'essai, l'énergie que l'on cherche est alors

$$E_{HF} = \langle D | \hat{H}_{el} + V_{NN} | D \rangle \quad (2.15)$$

avec

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi \varepsilon_0 r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i > j} \frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 r_{ij}} \quad (2.16)$$

$$V_{NN} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{4\pi \varepsilon_0 r_{\alpha\beta}} \quad (2.17)$$

Comme V_{NN} n'implique aucune coordonnée électronique et que les orbitales de type Slater sont normalisées, on a $\langle D | V_{NN} | D \rangle = V_{NN} \langle D | D \rangle = V_{NN}$. On peut donc réécrire l'opérateur $\hat{H}_{el}$ comme la somme des opérateurs à un électron et des opérateurs à deux électrons (on normalise aussi certaines constantes lors de cette étape pour simplifier l'écriture) ;

$$\begin{aligned} \hat{H}_{el} = & \sum_i \hat{f}_i + \sum_j \sum_{i > j} \hat{g}_{ij} \\ \text{où } \hat{f}_i = & -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} ; \quad \hat{g}_{ij} = \frac{1}{r_{ij}} \end{aligned} \quad (2.18)$$

L'énergie de Hartree-Fock est alors

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{core} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN} \quad (2.19)$$

$$\text{où } H_{ii}^{core} \equiv \langle \varphi_i(1) | \hat{H}^{core}(1) | \varphi_i(1) \rangle \equiv \langle \varphi_i(1) | -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} | \varphi_i(1) \rangle \quad (2.20)$$

$$J_{ij} \equiv \langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i(1) \varphi_j(2) \rangle; \quad K_{ij} \equiv \langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_j(1) \varphi_i(2) \rangle \quad (2.21)$$

où J_{ij} est l'intégrale de Coulomb et K_{ij} est l'intégrale d'échange. La méthode Hartree-Fock cherche les orbitales φ_i qui minimisent l'intégrale de variation E_{HF} . En imposant que les fonctions φ_i sont orthonormées, on arrive à l'équation monoélectronique

$$\hat{F}(1) \varphi_i(1) = \varepsilon_i \varphi_i(1) \quad (2.22)$$

où ε_i est l'énergie de l'orbitale i et $\hat{F}$ est l'opérateur de Fock (matrice de Fock) de l'électron 1 :

$$\hat{F}(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + \sum_{j=1}^{n/2} [2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \quad (2.23)$$

Le premier terme est l'opérateur d'énergie cinétique de 1 électron et le deuxième terme est l'énergie potentielle entre l'électron et les noyaux. L'opérateur de Coulomb $\hat{J}_j(1)$ est l'énergie potentielle entre l'électron 1 et la densité de charge $\varphi_j(2)$ l'électron 2 :

$$\hat{J}_j(1) f(1) = f(1) \int \frac{|\varphi_j(2)|^2}{r_{12}} dv_2 \quad (2.24)$$

L'opérateur d'échange $\hat{K}_j$ apparaît, car l'on considère qu'il y a deux électrons par niveau d'énergie.

$$\hat{K}_j(1) f(1) = \varphi_j(1) \int \frac{|\varphi_j^*(2)|^2 f(2)}{r_{12}} dv_2 \quad (2.25)$$

L'opérateur d'échange n'a pas d'interprétation physique simple, mais provient du postulat de la mécanique quantique qui nécessite que la fonction d'onde décrivant un électron soit antisymétrique et provient aussi du fait que les particules sont indiscernables entre elles. Les orbitales moléculaires calculées à l'aide de la méthode Hartree-Fock sont alors les fonctions propres φ_i de l'opérateur de Fock $\hat{F}$ auxquelles sont associées les énergies propres ε_i .

2.3.2 Calculs d'orbitales moléculaires à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

D'après les connaissances que nous avons jusqu'à la moitié du siècle, la fonction d'onde d'une molécule de n électrons dépendait de $3n$ variables spatiales (3 pour

chaque électron) et n variables de spin (1 pour chaque électron). En 1964, Pierre Hohenberg et Walter Kohn ont prouvé que pour des molécules dans l'état fondamental non dégénéré, l'énergie totale, la fonction d'onde, et toutes les autres propriétés électroniques de la molécule sont uniquement déterminées par la densité électronique définie par seulement trois variables spatiales.

Suivant l'approche traditionnelle de mécanique quantique, on trouve d'abord la fonction d'onde et ensuite on calcule la densité par intégration :

$$\begin{aligned}\rho(x, y, z) &= n \sum_{\forall m_s} \int \dots \int |\psi(x, y, z, x_2, \dots, z_n, m_{s1}, \dots, m_{sn})|^2 dx_2 \dots, dz_n \\ \rho(\mathbf{r}) &= n \sum_{\forall m_s} \int \dots \int |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n, m_{s1}, \dots, m_{sn})|^2 d\mathbf{r}_2 \dots, d\mathbf{r}_n\end{aligned}\quad (2.26)$$

L'énergie de l'état fondamental E_0 est donc une fonctionnelle de la densité électronique ρ_0 de l'état fondamental ;

$$E = E[\rho_0] \quad (2.27)$$

où les braquettes définissent une relation fonctionnelle. Rappelons qu'une fonction $f(x)$ est une règle qui associe un nombre à toute valeur de la variable x pour laquelle la fonction est définie. Une fonctionnelle $F[f]$ est une règle qui associe un nombre à chaque fonction f . La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : *Density Functional Theory*) permet de calculer E_0 et toutes les autres propriétés de la structure électronique de la molécule à partir de la densité de charge dans l'état fondamental.

Prouvons le théorème de Hohenberg-Kohn ; l'Hamiltonien purement électronique d'un système de n électrons est

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n v(\mathbf{r}_i) + \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.28)$$

$$v(\mathbf{r}_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (2.29)$$

$v(\mathbf{r}_i)$, l'énergie potentielle d'interaction entre les électrons et les noyaux ne dépend que des trois variables spatiales x_i, y_i, z_i de l'électron i et des coordonnées des noyaux. Comme on considère les noyaux comme fixes (les coordonnées spatiales des noyaux ne sont pas des variables de l'équation de Schrödinger), on appellera $v(\mathbf{r}_i)$ le potentiel externe agissant sur l'électron i .

La supposition de Hohenberg-Kohn est que pour un système dans l'état fondamental non dégénéré, la densité électronique détermine le potentiel externe et donc, le nombre d'électrons. La fonction d'onde et l'énergie totale de l'état fondamental sont par conséquent déterminées par cette densité électronique.

Pour démontrer que la densité électronique $\rho_0(r_i)$ détermine le potentiel externe $v(r_i)$, nous allons supposer que ce n'est pas le cas en prenant deux potentiels externes v_a et v_b qui donnent lieu à la même densité électronique de l'état fondamental. Supposons que v_a et v_b sont des potentiels de forme quelconque et que $\hat{H}_a$ et $\hat{H}_b$ sont les Hamiltoniens correspondant à ces potentiels. Maintenant, posons que $\psi_{0,a}$, $\psi_{0,b}$, $E_{0,a}$ et $E_{0,b}$ sont les fonctions d'ondes normalisées et les énergies de l'état fondamental associées à ces Hamiltoniens. On sait que $\psi_{0,a}$ doit être différent de $\psi_{0,b}$ car elles sont les fonctions propres d'Hamiltoniens différents à une constante près. Si nous respectons la condition que l'état fondamental de notre système est non-dégénéré, alors il ne peut y avoir qu'une seule fonction d'onde normalisée pour l'état fondamental ainsi qu'une seule énergie pour l'état. On sait à l'aide du principe variationnel que si une fonction diffère de l'état fondamental φ_0 le résultat de l'intégrale variationnelle sera plus grand ou égale à E_0 :

$$\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle \geq E_0 \quad \text{si} \quad \varphi \neq \psi_0 \quad (2.30)$$

Si on pose $\psi_{0,b}$ comme fonction d'essai pour l'Hamiltonien $\hat{H}_a$ on trouve :

$$\begin{aligned} E_{0,a} &\leq \langle \psi_{0,b} | \hat{H}_a | \psi_{0,b} \rangle = \langle \psi_{0,b} | \hat{H}_a + \hat{H}_b - \hat{H}_b | \psi_{0,b} \rangle \\ &= \langle \psi_{0,b} | \hat{H}_a - \hat{H}_b | \psi_{0,b} \rangle + \langle \psi_{0,b} | \hat{H}_b | \psi_{0,b} \rangle \end{aligned} \quad (2.31)$$

Comme les Hamiltoniens $\hat{H}_a$ et $\hat{H}_b$ ne diffèrent que par leurs potentiels externes v_a et v_b , alors

$$\hat{H}_a - \hat{H}_b = \sum_{i=1}^n [v_a(\mathbf{r}_i) - v_b(\mathbf{r}_i)] \quad (2.32)$$

on a alors que

$$E_{0,a} \leq \langle \psi_{0,b} | \sum_{i=1}^n [v_a(\mathbf{r}_i) - v_b(\mathbf{r}_i)] | \psi_{0,b} \rangle + E_{0,b} \quad (2.33)$$

et l'on peut montrer, étant donné que v_a et v_b sont des opérateurs à un seul électron, que

$$E_{0,a} \leq \int \rho_{0,b}(\mathbf{r}) [v_a(\mathbf{r}) - v_b(\mathbf{r})] d\mathbf{r} + E_{0,b} \quad (2.34)$$

Si on recommence notre raisonnement mais en posant $\psi_{0,a}$ comme fonction d'essai pour l'Hamiltonien $\hat{H}_b$ on trouve alors

$$E_{0,b} \leq \int \rho_{0,a}(\mathbf{r})[v_b(\mathbf{r}) - v_a(\mathbf{r})]d\mathbf{r} + E_{0,a} \quad (2.35)$$

Notre hypothèse de départ supposait que les fonctions d'ondes avaient la même densité électronique donc que : $\rho_a = \rho_b$. En posant $\rho_a = \rho_b$ dans les inéquations que nous avons obtenues, les intégrales s'annulent. Si ensuite nous additionnons ces deux inéquations nous obtenons :

$$E_{0,a} + E_{0,b} \leq E_{0,a} + E_{0,b} \quad (2.36)$$

ce qui est logiquement faux, il faut donc admettre que notre supposition de départ, à savoir que deux potentiels externes différents peuvent occasionner une même densité électronique de l'état fondamental, était fausse. On peut alors accepter que la densité électronique de l'état fondamental d'un système, détermine le potentiel externe agissant sur le système d'électron. Alors, ρ_0 détermine l'Hamiltonien électronique du système ainsi que la fonction d'onde de l'état fondamental, l'énergie totale et les autres propriétés électroniques.

L'énergie de l'état fondamental est donc une fonctionnelle de la densité électronique : $E_0 = E_v[\rho]$ où v nous rappelle la dépendance de E_0 en v le potentiel externe, qui varie d'un système à l'autre. Le problème qui persiste est que ce théorème nous prouve qu'il est possible de connaître la structure électronique d'une molécule sans connaître la fonction d'onde de l'état fondamental. Par contre le théorème de Hohenberg-Kohn ne nous dit pas comment calculer E_0 à partir de ρ_0 . Kohn et Sham ont développé une méthode pour calculer la densité électronique d'un système, donc de ses propriétés.

Redéfinissons notre fonctionnelle d'énergie comme :

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{Ne}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] \quad (2.37)$$

$$\text{où } \bar{V}_{Ne} = \langle \psi_0 | \sum_{i=1}^n v(\mathbf{r}_i) | \psi_0 \rangle = \int \rho_0(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.38)$$

l'indice v indique la dépendance de la fonctionnelle en v le potentiel externe. On considère ensuite un référentiel fictif, indiqué par l'indice s , de n électrons n'interagissant pas les uns avec les autres et qui subissent le même potentiel externe $v_s(\mathbf{r}_i)$.

On choisit $v_s(\mathbf{r}_i)$ tel que la densité électronique de l'état fondamental découlant $\rho_s(\mathbf{r})$, soit exactement égal à la densité électronique de l'état fondamental du système qui nous intéresse $\rho_0(\mathbf{r})$; $\rho_s(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})$. Comme nous avons défini que les électrons n'interagissaient pas les uns avec les autres, l'Hamiltonien de notre référentiel sera :

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}_i) \right] \equiv \sum_{i=1}^n \hat{h}_i^{KS} \quad (2.39)$$

où $\hat{h}_i^{KS}$ est l'Hamiltonien monoélectronique de Kohn-Sham. Comme l'on a défini un référentiel s où les électrons n'interagissent pas, on sait que la fonction d'onde de l'état aura la forme d'un déterminant de Slater. Définissons :

$$\psi_{s,0} = |u_1 u_2 \cdots u_n| \quad ; u_i = \theta_i^{KS}(\mathbf{r}_i) \sigma_i \quad (2.40)$$

$$\hat{h}_i^{KS} \theta_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS} \quad (2.41)$$

où $\theta_i^{KS}(\mathbf{r}_i)$ est la partie spatiale de l'orbitale de Kohn-Sham, σ_i est la partie de spin, et ε_i^{KS} est l'énergie de l'orbitale de Kohn-Sham. Les orbitales de Kohn-Sham ont souvent été vues comme une simple construction auxiliaire ; comme une manière nécessaire mais pas simultanément nécessairement significative de construire la densité électronique totale, qui reste le seul observable. La plupart des physiciens et chimistes travaillant avec la DFT ont pour la plupart omis de donner une signification substantielle aux orbitales de Kohn-Sham [70]. Certains théoriciens ont cependant voulu donner une utilité aux orbitales de Kohn-Sham dans le cadre de la DFT dans le fait qu'elles reflètent des effets de corrélation et sont consistantes avec la densité électronique [71]. D'autres arrivent à la conclusion que ces dernières sont très appropriées pour des applications chimiques qualitatives [72].

Définissons $\Delta\bar{T}$, la différence entre la moyenne de l'énergie cinétique de notre système et celle du référentiel fictif (ayant la même densité électronique)

$$\Delta\bar{T}[\rho] \equiv \bar{T}[\rho] - \bar{T}_s[\rho] \quad (2.42)$$

puis posons

$$\Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \equiv \bar{V}_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.43)$$

où r_{12} est la distance entre deux points de coordonnées x_1, y_1, z_1 et x_2, y_2, z_2 . L'intégrale est l'expression classique pour l'énergie de répulsion électrostatique interélectronique dans le cas où les électrons seraient répartis dans une distribution de charge

continue avec une densité électronique ρ (on a substitué $dQ_n = -e\rho(\mathbf{r}_n)d\mathbf{r}_n$). La constante $\frac{1}{2}$ nous empêche de compter 2 fois chaque interaction.

On réécrit notre fonctionnelle d'énergie en y insérant les nouvelles valeurs qu'on vient de définir :

$$E_v[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}}d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2 + \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \quad (2.44)$$

Les fonctionnelles $\Delta\bar{T}$ et $\Delta\bar{V}_{ee}$ restent encore inconnues. On définit alors la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$

$$E_{xc}[\rho] \equiv \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \quad (2.45)$$

on a alors

$$E_0 = E_v[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}}d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho] \quad (2.46)$$

Il faut alors trouver la densité d'état électronique de l'état fondamental. On peut prouver que la densité de probabilité électronique d'un système de n particules dont la fonction d'onde est un déterminant de Slater de « *spin-orbital* » $u_i^{KS} = \theta_i^{KS}\sigma_i$ est donnée par : $\sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2$ [73]. Comme nous avons posé que $\rho_s = \rho_0$, on a donc :

$$\rho = \rho_s = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2 \quad (2.47)$$

De la même manière que nous avons défini l'énergie d'interaction entre l'électron i et les noyaux (équation 3.29) on trouve que $\int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} = -\sum_{\alpha} \int \rho(\mathbf{r}_1)r_{1\alpha}^{-1}d\mathbf{r}_1$ qui devient facile à évaluer si $\rho(\mathbf{r})$ est connue. $\bar{T}_s$ est le terme d'énergie cinétique des électrons sans interactions avec la fonction d'onde ψ_s . On a alors $\bar{T}_s = -\frac{1}{2}\langle\psi_s|\sum_i \nabla_i^2|\psi_s\rangle$. Avec la règle de Slater-Condon, on peut écrire que $\bar{T}_s = -\frac{1}{2}\sum_i \langle\theta_i^{KS}(1)|\nabla_i^2|\theta_i^{KS}(1)\rangle$. Ce qui nous donne

$$E_0 = -\sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)}{r_{1\alpha}}d\mathbf{r}_1 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \langle\theta_i^{KS}(1)|\nabla_1^2|\theta_i^{KS}(1)\rangle + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}}d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho] \quad (2.48)$$

On peut alors trouver E_0 à partir de ρ si l'on peut déterminer les orbitales de Kohn-Sham θ_i^{KS} et évaluer la fonctionnelle E_{xc} .

Le but de ce réarrangement des équations était d'exprimer $E_v[\rho]$ en fonction de quatre quantités (voir équation 3.48) où les trois premières sont faciles à évaluer à partir de ρ et contribuent en majorité à l'énergie de l'état fondamental. La quatrième, E_{xc} , malgré le fait qu'elle contribue plus faiblement à l'énergie de l'état fondamental, est difficile à évaluer. La qualité des calculs de DFT avec la méthode de Kohn-Sham, dépendra de l'approximation que nous faisons sur E_{xc} , et qui pourra varier en fonction de la nature du système que nous étudions.

Pour trouver les orbitales de Kohn-Sham nous utilisons le théorème variationnel de Hohenberg-Kohn qui nous dit que l'on peut trouver l'énergie de l'état fondamental en faisant varier ρ (conditionné par l'intégrale $\int \rho d\mathbf{r} = n$) pour minimiser la fonctionnelle $E_v[\rho]$. Comme on sait que les orbitales de Kohn-Sham θ_i^{KS} déterminent la densité ρ (équation 3.47), on peut alors faire varier les θ_i^{KS} au lieu de la densité à partir du théorème de Hohenberg-Kohn. Comme les orbitales orthonormales qui minimisent l'énergie Hartree-Fock d'une molécule satisfont l'équation de Fock, nos orbitales orthonormales de Kohn-Sham minimisent l'équation de l'énergie de l'état fondamental (équation 3.48).

On peut alors montrer qu'elles satisfont à l'équation

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} + v_{xc}(1) \right] \theta_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(1) \quad (2.49)$$

si on pose que :

$$\hat{h}^{KS}(1) \theta_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(1) \quad (2.50)$$

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 + v_s(1) \right] \theta_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(1) \quad (2.51)$$

où l'on a défini le potentiel d'échange-corrélation v_{xc} (équation 3.49) qui est la dérivée fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation

$$v_{xc}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.52)$$

Plusieurs méthodes existent pour donner une expression à l'énergie d'échange-corrélation. Les expressions connues pour les énergies d'échange-corrélation (LDA : *local density approximation* et LSDA : *local spin density approximation*) sont appropriées pour des systèmes où la densité d'état varie faiblement en fonction de la position. Certaines fonctionnelles corrigent l'erreur qu'occasionnerait la LDA (et LSDA), dans

des cas où les effets non locaux (cas où l'on suppose que la densité peut varier dans le voisinage de la zone où on la suppose constante) entrent en ligne de compte ou dans des situations où la densité électronique varierait abruptement en fonction de la position, en incluant le gradient de la densité :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha(\mathbf{r}), \rho^\beta(\mathbf{r}), \nabla \rho^\alpha(\mathbf{r}), \nabla \rho^\beta(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.53)$$

où f est une fonction de la densité de spin (α, β) et de leurs gradients. On dénomme ces méthodes approximation du gradient généralisé (GGA : *generalized-gradient approximation*). Dans ces fonctionnelles, les termes d'échanges et de corrélation sont souvent séparés l'un de l'autre :

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA} \quad (2.54)$$

Les fonctionnelles d'énergie d'échange et de corrélation pour les méthodes de l'approximation du gradient généralisé sont développées en tenant compte de considérations théoriques prenant pour guide les comportements réels des fonctionnelles E_x et E_c dans des cas limites.

Les fonctionnelles d'échange-corrélation hybrides sont couramment utilisées. Par exemple, la très populaire fonctionnelle B3LYP (3 pour trois paramètres) [74] est définie par :

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_x^{LSDA} + a_x E_x^{exact} + a_x E_x^{B88} + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_c E_c^{LYP} \quad (2.55)$$

où E^{exact} , souvent appelé E^{HF} , car elle provient de l'expression E_x dans la méthode Hartree-Fock, est définie par :

$$E_x = -\frac{1}{4} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \theta_i^{KS}(1) \theta_j^{KS}(2) | \frac{1}{r_{12}} | \theta_j^{KS}(1) \theta_i^{KS}(2) \rangle \quad (2.56)$$

et où les paramètres $a_0 = 0.20$, $a_x = 0.72$ et $a_c = 0.81$ ont été choisis de manière empirique pour que les résultats obtenus à l'aide de cette fonctionnelle coïncident avec les valeurs expérimentales d'énergie d'atomisation moléculaire.

2.3.3 Pourquoi deux méthodes de calcul ?

Il faut tout d'abord se rappeler que le principal objectif de ce travail est de caractériser les propriétés physiques de structures moléculaires dans le but ultime

de les comparer avec des données expérimentales. Dans cette optique, les méthodes Hartree-Fock et DFT ont fait leurs preuves : elles permettent toutes deux de calculer l'énergie de l'état fondamental et la densité électronique associée à cet état, ce qui veut dire qu'elles permettent toutes deux l'accès à plusieurs propriétés concernant l'état fondamental (moment dipolaire, potentiel électrostatique, etc.)

On ne peut pas dire que les résultats que donnent les deux méthodes indépendamment s'équivalent les uns aux autres, on ne peut même pas dire qu'ils se comparent. Dans certaines situations les fonctionnelles hybrides comme B3LYP en DFT donnent des résultats comparables aux niveaux les plus raffinés du formalisme post Hartree-Fock [75] (Théorie des perturbations Moller Plesset 2 que nous n'avons pas utilisées pour ce travail). Il n'y a donc pas de choix objectif à faire quant à la préférence d'une méthode plutôt que l'autre.

On a pu voir cependant que les deux théories dont émanent les calculs tiennent compte de paramètres différents et qui dans certains cas n'ont pas la même signification physique. Par exemple, le nombre d'électrons du système qui est un préalable à la constitution des approximations Hartree-Fock pour arriver à la matrice de Fock ne joue pas le rôle de contrainte comme dans l'approche DFT. On sait aussi que les énergies des orbitales de Kohn-Sham n'ont pas la même signification physique que les valeurs propres de la matrice de Fock, ces dernières étant reliées au potentiel d'ionisation du système selon le théorème de Koopman [70].

Chaque méthode a un potentiel particulier dépendamment de la situation à traiter et ainsi elles peuvent devenir indépendamment idéales pour traiter un problème particulier. Dans notre cas, elles nous permettent de montrer qu'il y a correspondance dans les tendances observées dans les calculs émanant d'une méthode et de l'autre (voir section 3.4). De cette manière, nous avons une plus grande certitude face aux résultats que nous présentons et aux tendances que nous extrapolons à partir de ces derniers.

La difficulté des liaisons hydrogène

Comme nous l'avons mentionné plus tôt, la difficulté majeure de ce travail est de bien traiter la liaison hydrogène. Malgré la capacité de la méthode Hartree-Fock à donner de l'information qualitative satisfaisante pour une interprétation raisonnable

de l'effet de la liaison hydrogène, les méthodes *ab initio* sont généralement déficientes pour en donner une description quantitative [69].

Comme la liaison hydrogène résulte de la balance entre plusieurs effets qui sont généralement faibles, la corrélation des électrons (interaction des électrons entre eux) pourrait avoir un effet déterminant dans la description quantitative et qualitative de la liaison hydrogène [69]. La théorie de la fonctionnelle de la densité qui intègre naturellement la corrélation des électrons (au contraire de la méthode Hartree-Fock) pourrait bien être avantageuse pour cet aspect de notre problème. Jusqu'à ce jour, la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité avec l'approximation du gradient conjugué et l'utilisation de fonctionnelles hybrides impliquant la méthode Hartree-Fock s'est montrée particulièrement efficace pour traiter des systèmes incluant des liaisons hydrogène [75].

2.3.4 Méthodes semi-empiriques

Nous avons utilisé quelques méthodes semi-empiriques lors de ce travail pour obtenir rapidement des informations qualitatives concernant la structure des systèmes. Comme aucun des résultats numériques que nous présenterons n'auront été calculés à l'aide de ces méthodes, nous en expliquons ici que les grandes lignes.

Comme les méthodes Hartree-Fock et DFT ont été développées à une époque où la puissance des ordinateurs actuels était unimaginable, plusieurs méthodes approximatives furent développées pour traiter les gros systèmes moléculaires. L'approximation faite par ces méthodes consiste généralement en l'élimination des intégrales biélectroniques (*overlap integrals*) qui apparaissent lors de l'application du théorème variationnelle.

La méthode MNDO (*Modified Neglect Of Differential Overlap*) [76] est une méthode qui ne traite que les électrons de valence. L'Hamiltonien des électrons de valence est donné par :

$$\hat{H}_{val} = \sum_{i=1}^{n_{val}} \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(i) \right] + \sum_{i=1}^{n_{val}} \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \equiv \sum_{i=1}^{n_{val}} \hat{H}_{val}^{core}(i) + \sum_{i=1}^{n_{val}} \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.57)$$

et le potentiel de répulsion des noyaux devient

$$V_{cc} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta>\alpha} \frac{C_{\alpha} C_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \quad (2.58)$$

où la charge effective du coeur devient C_α sur l'atome α , est le nombre atomique de l'atome α moins la quantité d'électrons de valence. Les éléments de la matrice de Fock deviennent

$$F_{val,rs} = H_{val,rs}^{core} + \sum_{t=1}^b \sum_{u=1}^b P_{tu} [(rs|tu) - \frac{1}{2}(ru|ts)] \quad [73] \quad (2.59)$$

La méthode semi-empirique PM3 (*Parametric Method 3*) [77] est une version améliorée de la méthode MNDO. Les principales différences entre les deux méthodes sont les modélisations des orbitales atomiques et de la répulsion entre les noyaux [73].

2.3.5 Détails de calculs

Nous faisons dans cette section une revue de quelques détails à considérer avant de présenter les résultats de nos travaux. Les détails théoriques quant aux calculs préalables aux résultats présentés sont dans l'annexe A.

Fonctions de base

Tous les résultats présentés dans ce mémoire ont été calculés à l'aide de fonctions de base 6-311G sauf où indiqué.

Les recherches de géométrie des conformères ont été effectuées à l'aide d'une base plus minimale pour accélérer les calculs (6-31G pour la plupart). Les géométries une fois trouvées ont été optimisées une seconde fois (en partant de la géométrie finale précédente) à l'aide de la fonction de base 6-311G pour s'assurer d'un meilleur minimum. Les propriétés relatives à la structure électronique des conformères ont été calculées à l'aide de la base 6-311G étant donné que nous avons jugé que c'est cette base qui offre le meilleur compromis entre la qualité des résultats et les temps de calculs nécessaires.

Fonctionnelles

La fonctionnelle d'échange corrélation que nous avons utilisée pour ce travail est la fonctionnelle hybride B3LYP qui fait appel à l'approximation du gradient conjugué. Nous justifions notre choix par le fait que notre système contient plusieurs liaisons hydrogène. À ses débuts, la DFT avait du mal à simuler l'effet des liaisons

hydrogène dans des assemblages moléculaires, mais l'avènement des méthodes d'approximation du gradient conjugué et de l'hybridation avec la méthode Hartree-Fock a permis de régler ce problème [69]. La fonctionnelle hybride B3LYP s'est montrée particulièrement efficace pour traiter les liaisons hydrogène au point tel qu'elle offre des résultats comparables aux méthodes *ab initio* post Hartree-Fock les plus raffinées [75].

Optimisation

Les optimisations géométriques ont été effectuées à l'aide de la méthode quasi-Newton sur la surface de potentiel des conformères. Le critère de convergence toléré a été de 10^{-5} Hartree/Bohr.

Moment dipolaire

Les unités du moment dipolaire sont le Debye qui a une valeur de $3,336 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$. L'erreur sur le moment dipolaire devrait se situer à $\pm 0,23 \text{ D}$ pour les calculs HF et $\pm 0,20 \text{ D}$ pour les calculs DFT étant donné la fonctionnelle retenue [73].

Notations

Dans ce mémoire plusieurs images seront présentées. La convention face à ces images est que les atomes de carbone sont verts, les hydrogènes gris, les azotes bleus et les oxygènes rouges.

Logiciels

Les logiciels de chimie quantique utilisés pour effectuer les calculs en tant que tels sont GAMESS et NWChem. Pour plus d'information et la liste complète des logiciels utilisés lors de ce travail, consulter l'annexe D.

Chapitre 3

Résultats et discussion

Ce chapitre est une synthèse des résultats de calculs que nous avons effectués sur la formation du fil moléculaire. Ce chapitre représente aussi le cheminement que nous avons suivi pour arriver aux conclusions qui se retrouvent en fin de chapitre.

Nous commençons par une étude détaillée du monomère et de l'approximation que nous avons faite pour pouvoir utiliser les méthodes de calcul les plus sophistiquées. Nous faisons ensuite une revue détaillée de la structure géométrique et électronique du monomère. Nous poursuivons ensuite avec une étude détaillée de la dimérisation, de la structure géométrique et électronique du dimère et de même pour le trimère.

Nous faisons ensuite une synthèse des tendances que prennent les propriétés les plus importantes des conformères relativement à nos intérêts de recherche. Nous terminons le chapitre par une discussion générale où nous soulignons les conclusions les plus importantes concernant nos résultats ainsi que leurs conséquences sur nos hypothèses de départ.

3.1 Le monomère

3.1.1 Approximation sur le monomère

Le monomère tel que décrit par les expérimentateurs qui l'ont synthétisé a la forme qu'on peut voir sur la figure 3.1. C'est un cycle de benzène alternativement substitué de méthoxyle et de méthylamides [62]. Pour minimiser la congestion intramoléculaire, les amides sortent du plan du benzène, ce qui va permettre la formation de trois liaisons hydrogène lors de la dimérisation de deux de ces molécules. Les

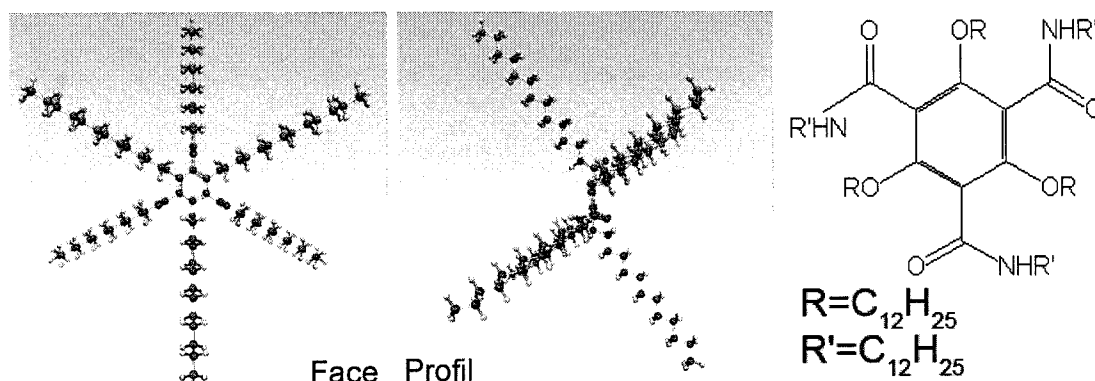


Figure 3.1: Voici le monomère dans une de ses configurations entières tel que synthétisé expérimentalement. La première image présente la molécule de face, la deuxième de profil et la troisième une représentation schématique.

chaînes alkyles alternatives aux groupements amides et aussi celles attachées aux groupements amides ont le rôle d'augmenter la solubilité de la molécule lors de la synthèse du fil. Une fois le fil assemblé, les chaînes s'enchevêtrent sans doute pour augmenter la rigidité du fil. La partie active au centre (le cycle de benzène) doit avoir des électrons π faiblement liés, ce qui fait qu'une fois assemblé en fil, il y aura possibilité de transport au centre de la molécule.

Cette molécule contient plus de 250 atomes. Comme cette molécule constitue l'élément de base dans la construction du fil, il est clair que sa taille devient rapidement un facteur limitant l'obtention de résultats dans un temps raisonnable. Étant donné la nature des interactions en jeu (liaisons hydrogène, interactions π - π) nous avons fait le choix délibéré d'utiliser les approches théoriques les plus rigoureuses qui permettent d'évaluer ces faibles énergies avec la meilleure précision. Le prix à payer pour l'utilisation de ces méthodes sophistiquées est qu'il faut réduire le système d'une manière à pouvoir obtenir une bonne représentation de la structure électronique et de la structure géométrique des conformères. Comme notre intérêt principal porte sur la structure centrale de la molécule et que les grandes chaînes d'hydrocarbure ne participent pas directement aux interactions que nous venons de décrire, une approximation raisonnable est de couper les grandes chaînes d'hydrocarbure en question.

D'un autre côté, la manière dont les molécules s'imbriquent les unes dans les

autres est importante et la nature des groupements créant la polarité doit être bien décrite. Pour ce faire, on doit alors réduire notre modèle avec une unité essentielle et évaluer les conséquences de ceci sur la variation des propriétés des groupements polaires et de l'assemblage.

Trois approximations de la molécule ont été faites où l'on a remplacé les longues chaînes d'hydrocarbures par des chaînes plus courtes. Celles-ci diffèrent les unes des autres par la longueur de la chaîne qui est rattachée au groupement responsable du moment dipolaire (voir figure 3.2).

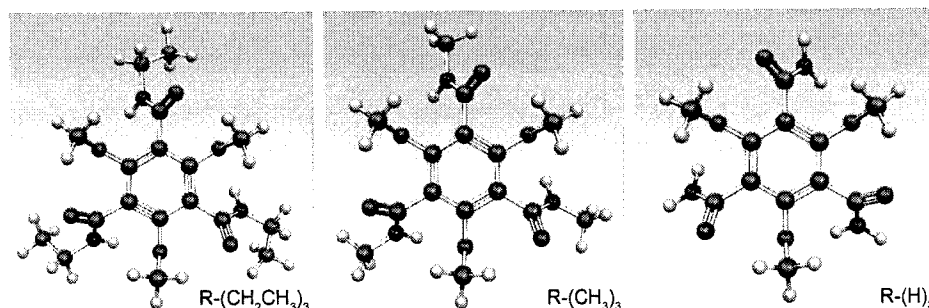


Figure 3.2: Trois approximations de la molécule. De gauche à droite : la première, $R - (CH_2CH_3)_3$ contient 54 atomes, la deuxième, $R - (CH_3)_3$ contient 45 atomes et la troisième, $R - (H)_3$ contient 36 atomes.

L'approximation $R - (H)_3$ est extrême dans le sens qu'elle représente un modèle minimal qui n'est probablement pas représentatif de la réalité. Substituer un atome d'hydrogène à la place d'un groupement CH_3 sur le groupement amide pourrait modifier la structure optimisée du groupement, étant donné le moins grand nombre d'atomes et par conséquent, mal présenter sa nature polaire.

3.1.2 Optimisations à l'aide de méthodes semi-empiriques

La plupart des optimisations géométriques des monomères ont été faites en premier lieu à l'aide de méthodes semi-empiriques MNDO et PM3. Nous avons ensuite utilisé la méthode de Hartree-Fock pour raffiner les résultats de ces premières optimisations pour obtenir des structures de plus basse énergie. Pour chacune des molécules, $R - (H)_3$, $R - (CH_3)_3$, $R - (CH_2CH_3)_3$, la géométrie obtenue avec Hartree-Fock permettait de considérablement réduire l'énergie par rapport aux structures obtenues à l'aide des méthodes semi-empiriques.

À des fins de comparaison, nous présentons l'énergie HF des conformères optimisés à l'aide des méthodes semi-empiriques. Nous avons donc calculé l'énergie HF d'un point singulier correspondant à la structure optimisée semi-empirique.

La comparaison des résultats obtenus à l'aide de trois méthodes différentes va nous permettre de qualifier un bon résultat de calcul et aussi de valider la précision des méthodes semi-empiriques face à notre problème. Il est évident que la structure électronique offerte par un calcul semi-empirique n'est d'aucune utilité, mais si les géométries obtenues se révèlent correctes et si les liaisons hydrogène semblent être bien représentées, l'utilisation des méthodes semi-empiriques deviendrait pertinente. L'utilisation des méthodes semi-empiriques pour trouver les géométries des conformères, suivie de calculs de point singulier à l'aide de la méthode HF et de la DFT pour caractériser les structures électroniques serait sans doute la méthodologie la plus rapide pour arriver aux résultats que nous désirons.

Précisons qu'étant donné l'incertitude reliée aux calculs semi-empiriques, les calculs effectués à l'aide de la méthode HF dans cette section ont été faits avec des fonctions de base 6-31G pour accélérer le processus et ainsi obtenir des résultats le plus rapidement.

Approximation $R - (CH_2CH_3)_3$

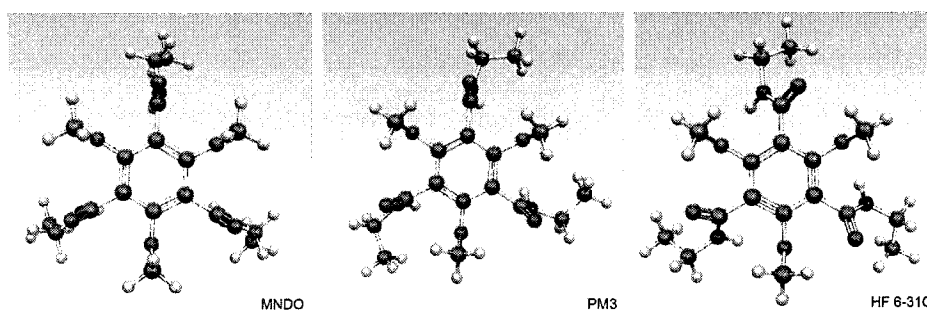


Figure 3.3: Trois méthodes de calcul appliquées à l'approximation $R - (CH_2CH_3)_3$, de gauche à droite, MNDO, PM3 et HF.

Les trois structures diffèrent les unes des autres. La structure MNDO ne semble pas optimale dans le fait que les groupements CH_3 (ceux alternatifs aux groupements amides) pointent un atome d'hydrogène vers le cycle de benzène. La structure PM3

corrige cette erreur du MNDO mais la position d'un des groupements CH_2CH_3 pointant vers un autre témoigne d'une structure non optimale, car elle empêche la maximisation de la symétrie du système. La structure HF semble la meilleure dans le fait qu'elle est symétrique et qu'aucune anomalie n'est détectée.

Les énergies totales en HF pour les structures trouvées avec les méthodes MNDO, PM3 et HF sont respectivement -35611,741 eV, -35611,924 eV et -35613,352 eV. La structure HF est donc 1,69 eV plus stable que MNDO et 1,43 eV plus stable que PM3.

Approximation $R - (CH_3)_3$

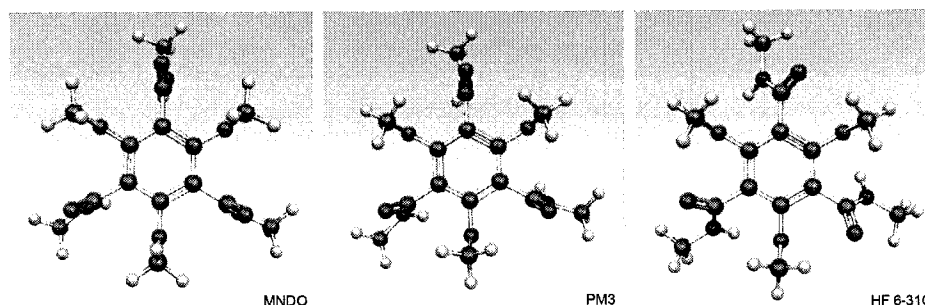


Figure 3.4: Trois méthodes de calcul appliquées à l'approximation $R - (CH_3)_3$, de gauche à droite MNDO, PM3 et HF.

Les structures MNDO et PM3 diffèrent l'une de l'autre par le fait que comme dans le cas de l'approximation $R - (CH_2CH_3)_3$, la méthode MNDO fait pointer un atome d'hydrogène des groupements CH_3 (ceux alternatifs aux groupements amides) vers le cycle de benzène. Cette particularité donne faveur à la méthode PM3 qui semble encore une fois corriger l'erreur détectée dans l'optimisation MNDO. La structure HF semble forcer une plus grande inclinaison des amides, ce qui peut être expliqué par l'affinité de l'atome d'hydrogène du groupement amide pour l'atome d'oxygène du groupement alternatif. Cela témoignerait de la création d'une liaison hydrogène interne, ce qui est un argument pour dire que la méthode HF donne la meilleure structure.

Les énergies totales en HF pour les structures trouvées avec les méthodes MNDO, PM3 et HF sont respectivement -32427,658 eV, -32427,905 eV et -32429,200 eV. HF est donc plus stable de 1,54 eV par rapport à MNDO et 1,29 eV par rapport à PM3.

Approximation $R - (H)_3$

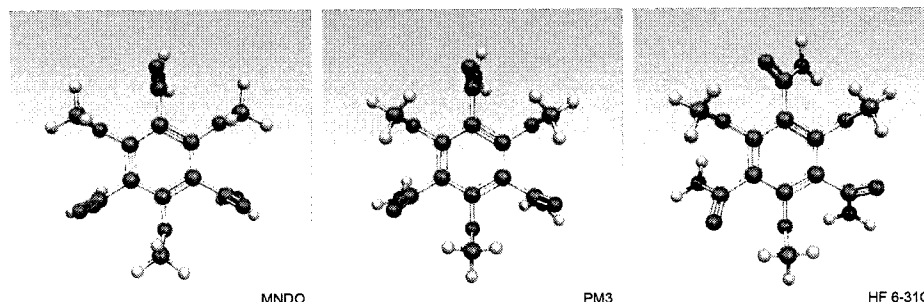


Figure 3.5: Trois méthodes de calcul appliquées à l'approximation $R - (H)_3$, de gauche à droite, MNDO, PM3 et HF.

Les calculs menés sur l'approximation $R - (H)_3$ ont les mêmes particularités propres à chaque méthode que dans le cas de l'approximation $R - (CH_3)_3$. Les structures MNDO et PM3 diffèrent l'une de l'autre par le fait que la méthode MNDO fait pointer un atome d'hydrogène des groupements CH_3 vers le cycle de benzène et que la structure HF semble forcer une plus grande inclinaison des amides vers le plan de benzène. À l'aide des mêmes arguments que pour les deux approximations précédentes, on en arrive encore à la conclusion que la structure HF est la meilleure.

Les énergies totales en HF pour les structures trouvées avec les méthodes HF, MNDO et PM3 sont respectivement -29245,976 eV, -29244,262 eV, -29244,741 eV. La structure HF est donc 1,72 eV plus stable que MNDO et 1,24 eV plus stable que PM3.

L'erreur perpétrée par la méthode MNDO (l'atome d'hydrogène qui pointe vers le cycle de benzène) est présente indépendamment de l'approximation. La méthode PM3 corrige cette erreur, mais les groupements amides sont presque perpendiculaires au cycle de benzène dans chaque approximation. La méthode HF donne une structure symétrique où le groupement amide s'incline par rapport au plan de benzène indépendamment de l'approximation choisie. Les trois approximations prises individuellement montrent les mêmes tendances dans leurs structures propres à chaque méthode sauf dans le cas de l'approximation $R - (CH_2CH_3)_3$, optimisée à l'aide de la méthode PM3 qui semble ne pas avoir de symétrie et ne pas refléter la même tendance que MNDO comme avec les autres approximations. Ceci nous montre que

les différences et similitudes entre les méthodes subsistent d'approximation en approximation et vice versa à une exception près.

En conclusion, on voit que la méthode Hartree-Fock, en plus d'être une méthode de calcul théoriquement plus satisfaisante, offre des résultats de plus basse énergie. On retiendra donc la structure géométrique offerte par le calcul Hartree-Fock.

3.1.3 Optimisations à l'aide de méthodes *ab initio*

Comme nous cherchons à évaluer des interactions concernant de faibles énergies et que nous voulons nous assurer des minima trouvés, nous devons avoir recours à des méthodes théoriques rigoureuses. On poursuit alors nos calculs à l'aide des méthodes les plus sophistiquées, soit les méthodes *ab initio* Hartree-Fock (HF) et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) à l'aide de fonctions de base plus étendues. L'utilisation d'une base plus étendue nous permet de mieux simuler la nature probabiliste de l'électron (voir annexe A). L'extension de la fonction de base centrée sur le noyau atomique offre une plus grande liberté de mouvement à l'électron, ce qui dans notre cas a pour effet de pouvoir se rapprocher du minimum et ainsi de calculer une structure électronique encore plus exacte (voir tableau 3.1).

Tableau 3.1: Énergies totales des conformères calculées à l'aide de différentes méthodes et différentes fonctions de base.

Système	HF (eV)		DFT (eV)	
	6-31G	6-311G	6-31G	6-311G
$R - (H)_3$	-29245,976	-29252,893	-29419,055	-29426,788
$R - (CH_3)_3$	-32429,200	-32436,628	-32625,793	-32634,106
$R - (CH_2CH_3)_3$	-35613,352	-35621,338	-35833,242	-35842,232

Le fait d'améliorer la base nous permet d'obtenir un gain en stabilité, mais la variation de géométrie n'est pas vraiment significative (voir annexe B pour les matrices XYZ des différents conformères).

L'optimisation des monomères à l'aide de la méthode DFT donne des géométries un peu différentes de celles obtenues avec la méthode HF. La figure 3.21 montre l'angle entre le groupement dipolaire (amide-CONHR) et le plan de benzène. Ici, l'axe du groupement dipolaire équivaut à la droite reliant l'hydrogène et l'oxygène. Dans l'approximation $R - (CH_3)_3$, on observe une différence d'environ 10° dépendamment

de la méthode ; avec HF 6-311 : l'angle dièdre = 53° et pour DFT 6-311 l'angle dièdre = 44° .

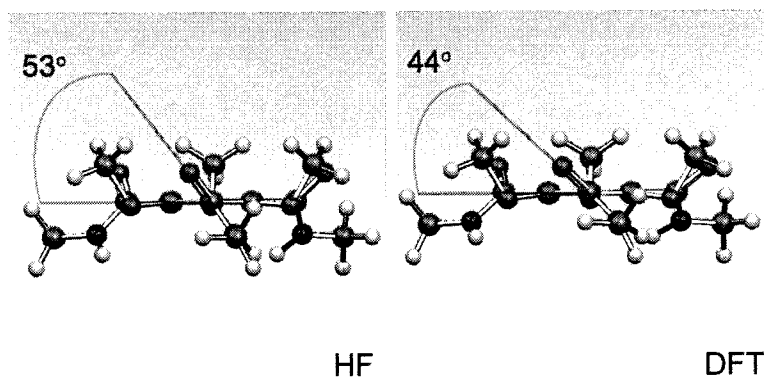


Figure 3.6: Variation de l'angle que fait le groupement polaire avec le plan de benzène dans le monomère.

On peut expliquer le phénomène par le fait que la méthode DFT est plus sensible aux interactions dipôle-dipôle. En fait, comme le montre la figure 3.7 on peut observer la création de liaisons hydrogène internes au monomère dans cette géométrie où la molécule se stabilise en approchant l'atome d'hydrogène de l'atome d'oxygène du groupement suivant. On a vu à la section 2.3.5 que la fonctionnelle que nous avons retenue pour nos travaux simule très bien l'effet des liaisons hydrogène.

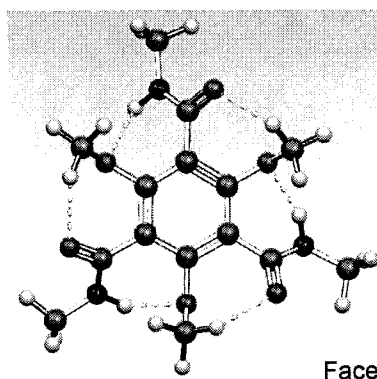


Figure 3.7: Liaisons internes du monomère particulières du calcul de DFT.

Les valeurs d'énergie totale des monomères en HF et en DFT sont d'une certaine manière incomparables étant donné la différence entre les deux formalismes. Le fait d'étendre la base procure une baisse en énergie relativement énorme (environ 8 eV

indépendamment de la méthode et de l'approximation). Cette baisse provient du fait que l'utilisation d'une base plus étendue permet de calculer une structure électronique plus exacte. On aurait pu s'attendre à ce que le changement de base permette le calcul d'une géométrie plus précise, cependant aucun changement de géométrie n'est notable malgré le fait que l'optimisation s'est poursuivie entre les deux minima (celui en 6-31G et celui en 6-311G).

3.1.4 Choix de la meilleure approximation

Étant donné les ressources limitées auxquelles nous avons accès, nous devons chercher à être les plus efficaces possible pour poursuivre nos travaux et optimiser nos temps de calcul. Le nombre d'atomes que contient le monomère combiné au temps de calcul que requiert les méthodes de calcul sophistiquées que nous voulons utiliser, nous incitent à choisir une, parmi les trois approximations du monomère que nous avons pour l'étude de la dimérisation et des polymérisations subséquentes.

Comme le temps de calcul nécessaire est inversement proportionnel à la taille des systèmes, le plus petit modèle nous permettra l'obtention de résultats le plus rapidement. Il est alors évident que l'approximation $R - (H)_3$ est tentante étant donné que c'est elle qui contient le moins d'atomes. Cependant, une étude plus approfondie des similarités et différences entre les trois approximations, relativement à ce que nous cherchons à étudier, s'impose.

Rappelons tout d'abord que le but du présent travail est d'élucider des propriétés du cœur de l'assemblage et donc des propriétés du cœur de la molécule. Maintenant que nous avons des géométries d'équilibre raisonnables pour les trois approximations, il faut s'assurer que les propriétés électroniques des monomères considérés sont cohérentes. On pourra alors rejeter ou favoriser des approximations en se basant sur les propriétés du cœur de la molécule.

Lorsqu'on considère l'auto-assemblage du fil, la réduction en taille du modèle doit le moins possible perturber le comportement polaire du monomère, et donc le moins possible perturber le comportement du groupement qui induit la polarité à la molécule. Un modèle trop petit pourrait donner de fausses indications sur la nature du fil qui est en réalité composé de monomères contenant plus de 250 atomes. Il est donc important de vérifier l'influence de la chaîne rattachée au groupement polaire

sur la polarité globale de la molécule.

La manière la plus intuitive de vérifier l'influence de la chaîne hydrocarbonée sur le groupement polaire est d'utiliser l'analyse de Mulliken qui permet de connaître de manière semi-quantitative la distribution de charge atomique dans le système.

On représente à la figure 3.8 les charges nettes des atomes au voisinage des groupements polaires. Nous remarquons que la distribution de charge varie essentiellement dans le voisinage du groupement polaire ; le reste de la molécule, en particulier le cœur aromatique, demeure inchangé lorsque l'on passe de $R - (CH_2CH_3)_3$ à $R - (CH_3)_3$ et à $R - (H)_3$ (consulter l'annexe C pour plus de détails).

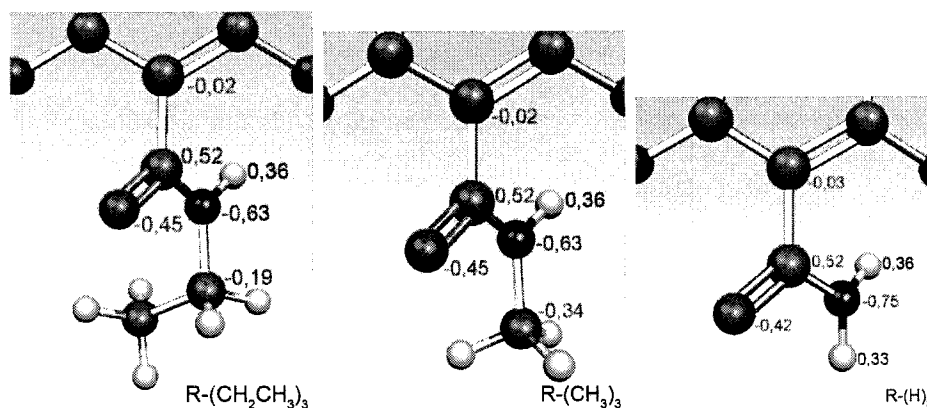


Figure 3.8: Répartition de la charge de Mulliken (calculée en DFT) sur un des groupements polaires selon trois approximations.

Comme nous l'avons remarqué plus tôt, il serait tentant de retenir l'approximation $R - (H)_3$, mais la répartition de charge calculée sur le groupement polaire nous force à écarter ce modèle. En fait, on remarque que l'atome d'azote devient beaucoup plus électro négatif, dû à la présence d'un atome d'hydrogène (électrodonneur) plutôt que d'un atome de carbone. On est donc porté à penser que les propriétés polaires du monomère seront mal décrites avec le système $R - (H)_3$. Le remplacement d'une chaîne aliphatique par un atome d'hydrogène perturbera donc le moment dipolaire. On peut observer ce fait dans le tableau 3.2 où l'on voit clairement qu'indépendamment de la méthode de calcul, le moment dipolaire de l'approximation $R - (H)_3$ est plus faible que ceux des approximations $R - (CH_2CH_3)_3$ et $R - (CH_3)_3$.

Par conséquent, la description de l'auto-assemblage subséquent du fil, qui est influencé par la force des liaisons hydrogène assurant la cohésion du fil, serait vrai-

Tableau 3.2: Moment dipolaire des différentes approximations.

Moment dipolaire (D)		
Approximation	HF	DFT
$R - (H)_3$	2,86	1,89
$R - (CH_3)_3$	3,77	2,60
$R - (CH_2CH_3)_3$	3,71	2,56

semblablement erronée en utilisant l'approximation $R - (H)_3$. Par contre, les deux autres approximations ($R - (CH_2CH_3)_3$, $R - (CH_3)_3$) semblent ne pas différer en ce qui a trait à la répartition de la charge sur le groupement polaire et le moment dipolaire. On en conclut que les approximations $R - (CH_2CH_3)_3$ et $R - (CH_3)_3$ sont adéquates. Comme nous cherchons à avoir le monomère contenant le moins d'atomes possible nous retenons l'approximation $R - (CH_3)_3$ pour poursuivre l'étude du monomère ainsi que la formation des dimères, trimères et ultimement des fils moléculaires.

3.1.5 Recherche du minimum global

Pour nous assurer que la géométrie du monomère que nous avons obtenue est bien un minimum global et non pas un minimum local, nous avons exploré des variations de cette géométrie. On a modifié directement la géométrie du monomère à divers degré pour ensuite optimiser cette structure afin de s'assurer que l'optimisation par la méthode du gradient conjugué nous conduise à une configuration moléculaire semblable. Les variations géométriques considérées furent les suivantes :

$$\theta(OCH_3)$$

On a inversé l'angle que font les deux atomes de carbone avec celui d'oxygène dans un groupement OCH_3 . Bref, on inverse l'orientation d'un groupement OCH_3 par rapport au plan de benzène (voir figure 3.9). Pour un angle C-O-C donné (environ 117°), on prend l'angle complémentaire avec le plan de benzène (63° dans ce cas) et on l'ajoute deux fois à notre angle pour obtenir l'inversion ($117^\circ + 2 \times 63^\circ = 242^\circ$).

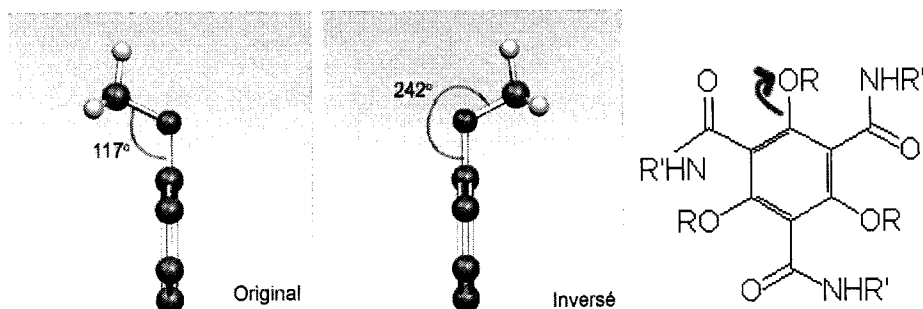


Figure 3.9: Schématisation de la variation de géométrie $\theta(CH_3)_1$. Les autres groupements de la molécule ont été supprimés pour clarifier la représentation. On voit à gauche la configuration et au centre, le résultat du changement appliqué. À droite complètement est un schéma de la variation.

$\theta(CONHCH_3)$

On augmente de 180° l'angle dièdre que fait le plan du groupement polaire avec celui du plan du cycle aromatique (voir figure 3.10). C'est-à-dire, on inverse l'orientation d'un groupement polaire. Par exemple, l'angle dièdre que font les atomes C-C-C-N passe de -42° à 138° et de même pour l'angle C-C-C-O.

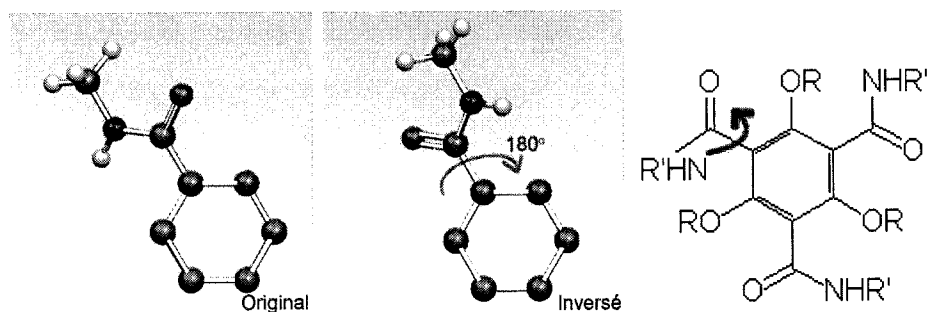


Figure 3.10: Schématisation de la variation de géométrie $\theta(CONHCH_3)_1$. Les autres groupements de la molécule ont été supprimés pour clarifier la représentation. On voit à gauche la configuration et au centre, le résultat du changement appliqué. À droite complètement est un schéma de la variation.

Les variations $\theta(CH_3)_2$ et $\theta(CH_3)_3$ sont les variations $\theta(CH_3)_1$ mais respectivement appliquées aux deux et trois groupements de la molécule. De manière analogue, les variations $\theta(CONHCH_3)_2$ et $\theta(CONHCH_3)_3$ sont les variations $\theta(CONHCH_3)_1$ mais respectivement appliquées aux deux et trois groupements de la molécule.

Plat

On aplatit la molécule d'une certaine manière en essayant de placer les groupes dans le plan du benzène le plus possible (voir figure 3.11). Par exemple l'angle C-O-C en question dans la variation $\theta(CH_3)$ passe de 117° à 179° et l'angle C-C-C-N en question dans la variation $\theta(CONHCH_3)$ passe de -42° à 0° .

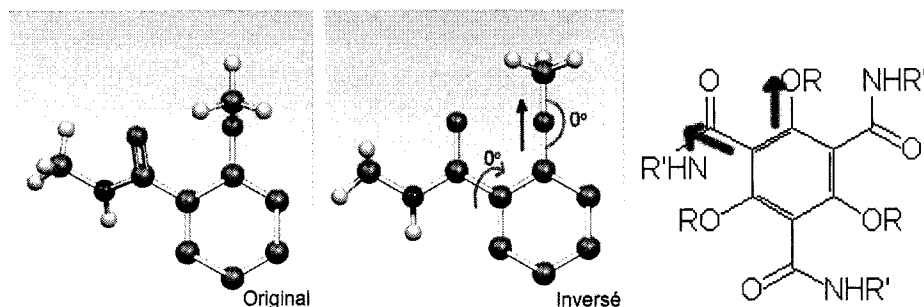


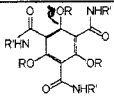
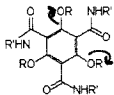
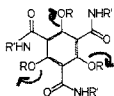
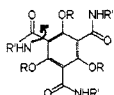
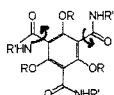
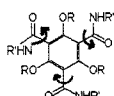
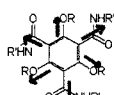
Figure 3.11: Schématisation de la variation de géométrie « plat ». Les autres groupements de la molécule ont été supprimés pour clarifier la représentation. On voit à gauche la configuration et au centre, le résultat du changement appliqué. À droite complètement est un schéma de la variation.

Le tableau 3.3 fait une synthèse des variations effectuées sur le monomère.

Comparaison des conformères considérés

À partir du tableau 3.3 et de la figure 3.12 on remarque que la variation en énergie n'est pas vraiment sensible à la méthode utilisée et que ces variations provoquent d'énormes instabilités. On remarque que les variations impliquant les groupements $CONHCH_3$ provoquent de plus grandes instabilités que celles impliquant les groupements OCH_3 . On explique cela par le fait que les variations que nous avons fait subir aux groupements $CONHCH_3$ impliquent plus d'atomes que celles que nous avons fait subir aux groupements OCH_3 (un groupement $CONHCH_3$ contient 8 atomes contre 5 pour un groupement OCH_3). La variation « plat » semble provoquer une très forte instabilité, ce qui est normal, car elle vise une configuration très improbable de la molécule. Une fois optimisées, ces molécules déformées donnent des structures qui coïncident avec, ou qui sont très proches du minimum initial. On observe ce phénomène par la deuxième courbe attribuée à chaque méthode qui témoigne de la différence en énergie de la structure optimisée de nouveau par rapport

Tableau 3.3: Différentes variations sur le monomère retenu.

Variation		Instabilité (eV)	
Nom	Schéma	HF	DFT
$\theta(CH_3)_1$		0,61	1,08
$\theta(CH_3)_2$		1,59	2,23
$\theta(CH_3)_3$		2,60	3,43
$\theta(CONHCH_3)_1$		1,40	2,05
$\theta(CONHCH_3)_2$		2,68	3,58
$\theta(CONHCH_3)_3$		3,88	5,02
<i>plat</i>		4,89	5,61

à la structure initiale.

Remarquons que le monomère optimisé est de symétrie C_{3v} , particularité prévue par les expérimentateurs.

Cette analyse nous permet de confirmer que malgré les approximations que nous avons faites, la structure que nous obtenons est en accord avec les déplacements par rapport à l'équilibre trouvé. On peut confirmer que cette structure géométrique est la bonne et procéder à l'analyse de la structure électronique de la molécule.

3.1.6 La structure électronique du monomère

La structure électronique du monomère est importante, car elle détermine les propriétés électroniques des conformères à venir et ultimement celles du fil moléculaire. La nature des orbitales frontières (HOMO-LUMO) va nous indiquer s'il y a possibilité de couplage entre les monomères dans la formation des conformères et

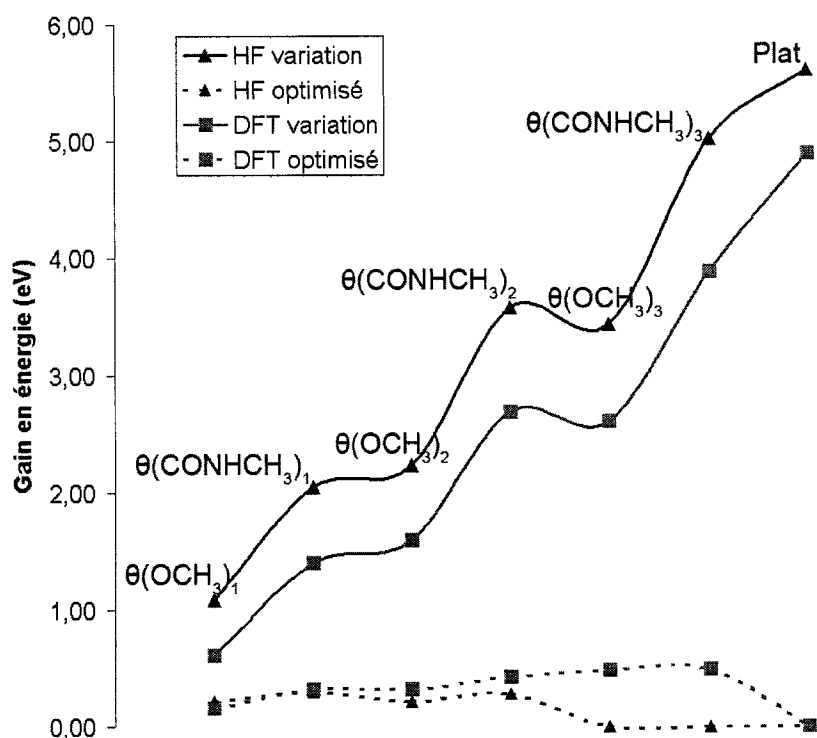


Figure 3.12: Comparaison de la stabilité des différentes variations du monomère et preuve de la stabilité de la structure retenue.

dans le cas où il y aurait couplage, la séparation HOMO-LUMO du monomère nous procurera une valeur limite pour la bande interdite du fil moléculaire.

Une séparation HOMO-LUMO énorme ne diminuera qu'à condition de la présence d'un fort couplage d'orbitales. Dans le cas où les orbitales frontières (HOMO-LUMO) ne se situeraient pas sur le cycle aromatique comme prévu, la géométrie prévue du fil ne permettrait pas le couplage des orbitales π et il faudrait alors penser à un autre moyen pour faire du transport dans ce type de système. Si la séparation HOMO-LUMO est énorme et qu'en plus les orbitales frontières n'ont pas les particularités nécessaires pour qu'il y ait du couplage entre les monomères, il faudra sérieusement reconsidérer l'étude des propriétés semi-conductrices de ces fils moléculaires.

La structure électronique calculée pour le monomère montre que les électrons situés dans les orbitales HOMO-LUMO sont majoritairement concentrés sur le cycle aromatique (plus particulièrement dans les calculs HF). Cette condition est nécessaire si on veut qu'il y ait couplage π dans ces orbitales dans le fil assemblé. On remarque

qu'une certaine proportion de la fonction d'onde des niveaux HOMO et LUMO se retrouve sur les groupements polaires. Ceci a pour conséquence que ce n'est pas un maximum d'électrons des niveaux HOMO-LUMO qui se retrouve sur le cycle aromatique. On ne peut pas vraiment commenter l'influence que cela peut avoir sur la possibilité de conduction dans le fil. Il est possible que cette partie de la fonction d'onde couple avec d'autres monomères lors de l'assemblage du fil ouvrant ainsi une autre possibilité de canal de conduction pour les électrons. Il est aussi possible que cette dispersion de la fonction d'onde vienne diminuer le couplage d'orbitales π sur lequel nous misons pour le transport à l'intérieur du fil.

La séparation HOMO-LUMO est de 12,23 eV en HF et de 5,34 eV en DFT. On remarque à la figure 3.15 que la densité d'états voisins à la séparation est plus forte dans le cas du calcul DFT que du calcul HF. La plus forte densité d'états et la plus petite séparation HOMO-LUMO en DFT sont des phénomènes connus, mais pas complètement compris [70]. La séparation trop large typique des calculs HF serait probablement causée par l'absence de corrélation des électrons particulière à ce formalisme. La séparation HOMO-LUMO trop petite en DFT relèverait des problèmes avec la modélisation du potentiel d'échange. La littérature concernant la théorie de la fonctionnelle de densité prétend que seulement l'orbitale occupée de plus haute énergie Kohn-Sham (KS HOMO) a une signification physique dans le fait que son énergie propre associée est théoriquement égale au potentiel d'ionisation du système [78]. Malgré des progrès constants depuis l'apparition de ce formalisme, les fonctionnelles d'échange-corrélation actuelles n'arrivent pas respecter cette prédiction théorique. À ce jour, les valeurs propres de la matrice de Fock respectent mieux les valeurs expérimentales des potentiels d'ionisation dans les cas de petites molécules [70]. Malgré cela, la signification physique des orbitales de Kohn-Sham et les valeurs propres de la matrice de Fock demeurent des sujets de recherche. N'oublions pas que le seul observable physique reste la densité électronique [79], malgré le fait que l'isosurface de la norme de la fonction d'onde (qui reste une construction théorique) est un outil de travail pour les physiciens et chimistes.

Les séparations HOMO-LUMO de ces molécules sont assez grandes par rapport à des matériaux semi-conducteurs classiques (moins de 2 eV) [80]. Par contre, un couplage des orbitales π (le chevauchement des orbitales π des monomères) pourrait

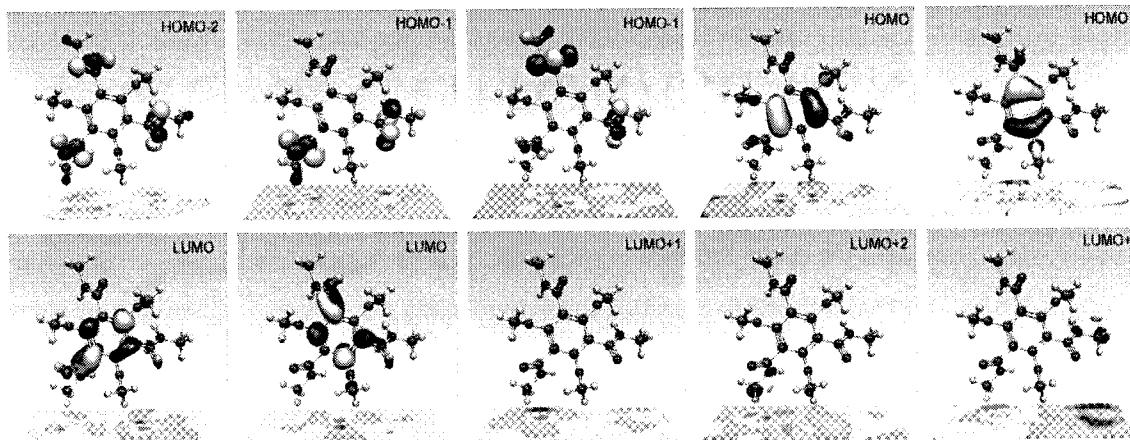


Figure 3.13: Les orbitales moléculaires frontières du monomère calculées en HF.

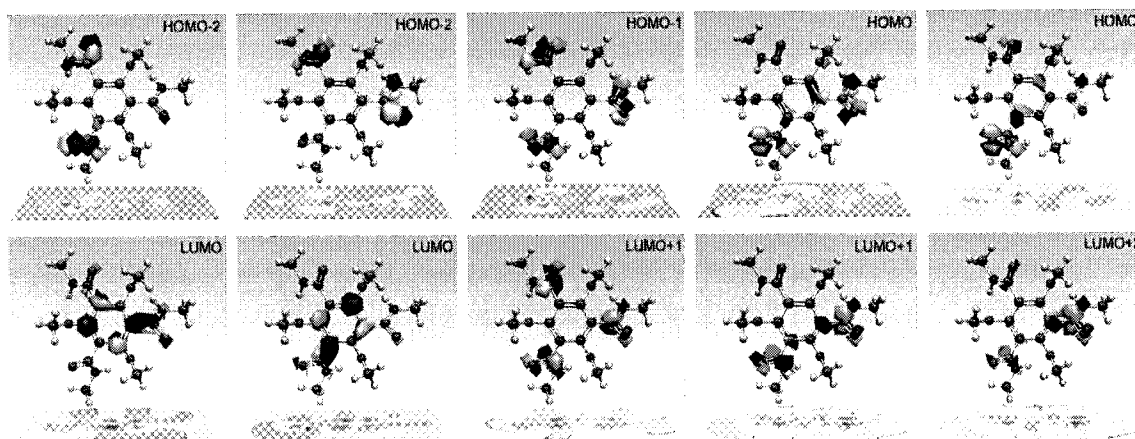


Figure 3.14: Les orbitales moléculaires frontières du monomère calculées en DFT.

se produire lors de l'assemblage du fil, ce qui réduirait la séparation des niveaux.

La figure 3.16 montre que la densité électronique semble être uniforme sur la molécule et que la concentration en électrons est très forte sur les cœurs des atomes de carbone, oxygène et azote (voir figure 3.16).

Une charge accrue, positive sur les hydrogènes (en bleu sur l'image) et négative sur les oxygènes (rouge sur l'image) montre le potentiel électrostatique moléculaire (figure 3.17) tandis que le reste de la molécule est à mi-chemin entre ces deux extrêmes.

Précisons que toutes les densités électroniques présentées dans ce mémoire sont

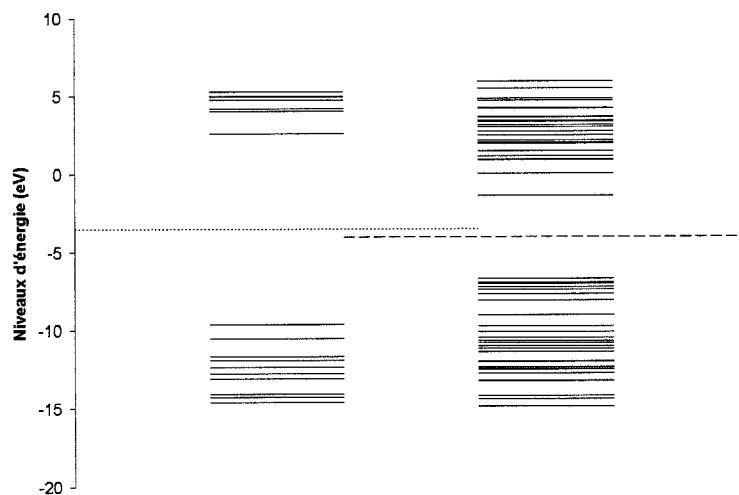


Figure 3.15: Spectre des niveaux d'énergies voisins au gap pour le monomère, à gauche en HF et à droite en DFT. En pointillé est le niveau de Fermi $((\epsilon_{HOMO} + \epsilon_{LUMO})/2)$ des deux structures.

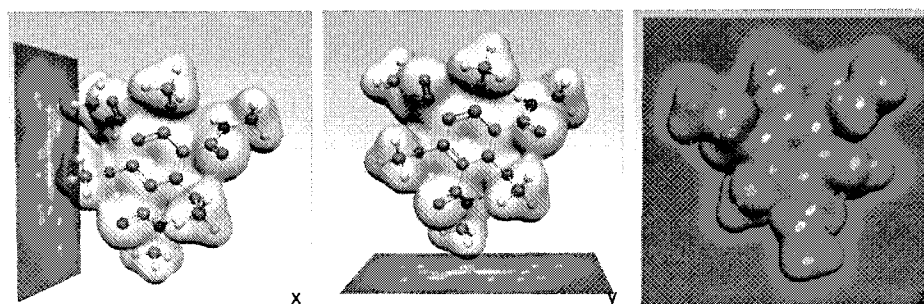


Figure 3.16: Trois projections de la densité électronique du monomère calculée en HF. À gauche, au centre et à droite, le plan représenté est perpendiculaire à l'axe des x, y, z respectivement.

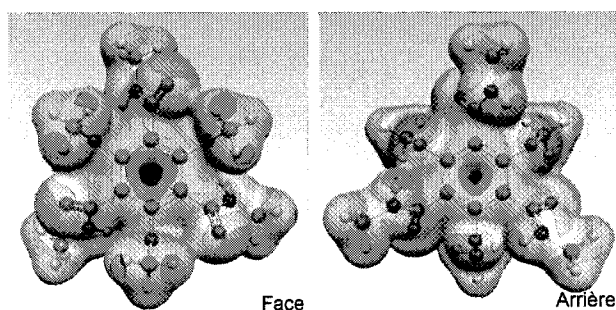


Figure 3.17: Le potentiel électrostatique moléculaire du monomère. Les zones rouges marquent une forte accumulation de charge au contraire des bleues qui en marquent une forte diminution.

des isosurfaces qui représentent un volume contenant 99% de la densité électronique. Les potentiels électrostatiques moléculaires sont projetés sur ces mêmes surfaces.

Le moment dipolaire de la molécule corrobore l'hypothèse des expérimentateurs [68] ; celui-ci résulte de l'action des moments dipolaires des groupements amides et s'aligne parallèle à l'axe de symétrie C_{3v} du système (3.18). On calcule une magnitude de 3,77 D et de 2,60 D en HF et DFT respectivement. La différence entre les deux valeurs provient en partie du fait que la densité électronique (qui intervient directement dans le calcul du moment dipolaire) est traitée différemment par les deux formalismes. Les liaisons hydrogène internes apparaissant dans le calcul DFT, dont nous avons discutées précédemment, sont un autre phénomène qui pourrait causer cette différence. Les liaisons hydrogène internes font en sorte que les groupements amides qui causent la polarisation ont tendance à se paralléliser avec le plan du benzène. De cette manière, la plus grande partie du moment dipolaire de chaque groupement s'annule à cause de la symétrie de la molécule. Le moment dipolaire résultant de l'addition des composantes selon l'axe C_{3v} des moments dipolaires de chaque groupement amide devient nul dans le cas où les groupements amides sont parallèles avec le plan du benzène et maximal dans le cas où les groupements sont perpendiculaires au plan. L'angle dièdre entre le plan du groupement polaire et le plan du benzène est moins prononcé dans la structure DFT qu'HF comme on peut le voir à la figure 3.19. Il est donc normal que le moment dipolaire du calcul HF soit plus fort que celui DFT, étant donné la magnitude de leur projection sur l'axe de symétrie C_{3v} .

3.2 Le dimère

La dimérisation de deux monomères est une des étapes critiques de ce projet, car cette étape concerne l'interaction des monomères entre eux. La question est de savoir si les liaisons hydrogène et le couplage π sur lesquels nous misons ont bien lieu. L'analyse de la structure géométrique, les variations des propriétés électroniques, la nature des liens et la répartition de la charge sur le dimère vont répondre à nos questions.

Lorsqu'on met deux monomères ensemble, ils vont s'assembler sous forme de dimère, liés l'un à l'autre par des liaisons hydrogène (voir figure 3.20).

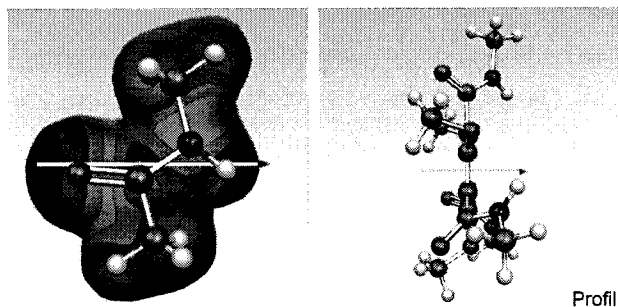


Figure 3.18: On voit ici le moment dipolaire occasionné par le groupement induisant le déséquilibre avec une projection du potentiel électrostatique moléculaire sur une isosurface (le bleu indique une charge positive et le rouge une charge négative). À droite le monomère et le moment dipolaire résultant de l'action des trois groupements.

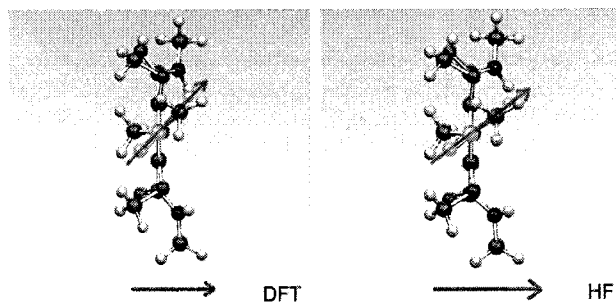


Figure 3.19: Le moment dipolaire induit par le groupement amide et sa projection sur l'axe de symétrie de la molécule. Une plus grande inclinaison entre le groupement et le plan de benzène produit une plus grande projection sur l'axe de symétrie et donc un moment dipolaire total plus fort pour la molécule.

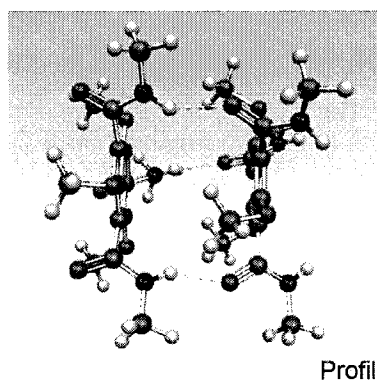


Figure 3.20: Le dimère et ses liaisons hydrogène.

3.2.1 Structure géométrique du dimère

On commence l'optimisation en mettant deux monomères optimisés l'un derrière l'autre. Il s'agit d'une position qui nous semble favorable pour la formation du dimère. Les monomères optimisés sont ensuite optimisés en dimère à l'aide de chaque méthode. Le changement majeur dans le dimère, par rapport à la géométrie du monomère, est que l'angle dièdre entre le plan du groupement polaire et le plan du benzène augmente presque au point qu'ils deviennent perpendiculaires l'un à l'autre (voir figure 3.21). Par exemple, un angle dièdre C-C-C-N de la première unité passe de 54° dans le monomère à 71° dans le dimère tandis que l'angle dièdre C-C-C-N de la deuxième unité passe de 54° à 77° . Le même phénomène est observé en DFT, mais de façon moins prononcée ; l'angle du premier monomère varie de moins de 6° et le deuxième de 20° . On peut expliquer ce phénomène par le fait que les plans aromatiques sont presque parfaitement vis-à-vis l'un de l'autre. Pour qu'il y ait attraction entre deux plans de benzène, il faut normalement que ceux-ci ne soient pas parfaitement face à face ou parfaitement parallèles [25]. Ce n'est pas le cas dans notre situation, les cœurs de benzène ressentent une faible attraction due à l'interaction π . Il y a cependant interaction dipolaire entre les deux monomères avec la contribution de trois liaisons hydrogène. À partir de la position initiale de l'optimisation, on a l'impression que les plans aromatiques se repoussent mutuellement et que l'expansion de la molécule est bloquée par l'interaction dipolaire et les liaisons hydrogène. Une autre explication à l'observation de cette torsion serait la présence d'une compétition entre les liaisons hydrogène intra et intermoléculaires. La molécule voulant conserver ses liaisons hydrogène internes acquises lors de la formation du monomère, elle devient réticente face à la dimérisation qui signifie la perte de cette stabilité interne. On peut interpréter ce phénomène comme étant la nécessité d'une énergie d'activation (brisant les liaisons hydrogène internes) pour que la dimérisation ait lieu.

Les monomères sont distancés l'un de l'autre par HF : $4,86 \text{ \AA}$ et DFT : $4,53 \text{ \AA}$. La distance plus faible en DFT peut être expliquée par les liaisons hydrogène internes au monomère observées en DFT, ces dernières influenceraient la molécule à conserver l'arrangement plus compact du monomère et à réduire l'angle du groupement polaire par rapport au plan de benzène (devenant moins perpendiculaire). Ainsi, cette forme plus compacte du monomère résultant des liaisons hydrogène internes permet un

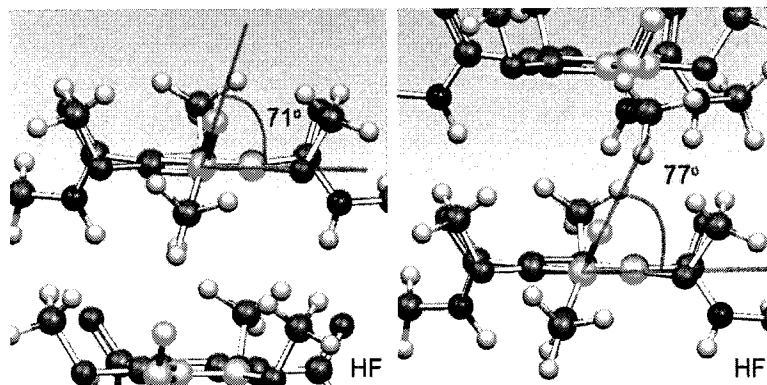


Figure 3.21: Variation de l'angle que fait le groupement polaire avec le plan de benzène à l'intérieur du dimère.

rapprochement plus grand entre les deux monomères. Cette observation confirme d'une certaine manière la présence d'une compétition entre les liaisons hydrogène inter et intramoléculaires.

Un fait remarquable est que le monomère ne s'aligne pas parfaitement derrière l'autre, mais subit plutôt une rotation sur l'axe de symétrie C_{3v} (voir figure 3.22). Cet angle de rotation varie selon la méthode de calcul ; environ 30° pour HF et environ 40° pour la DFT. Le plus grand angle en DFT peut être expliqué de la même manière que précédemment ; la perpendicularité des groupements polaires par rapport au plan de benzène étant réduite en DFT (relativement au calcul HF), les lignes suivant les liaisons hydrogène se retrouvent alors moins alignées à l'axe de symétrie de la molécule engendrant ainsi une plus grande torsion entre les monomères.

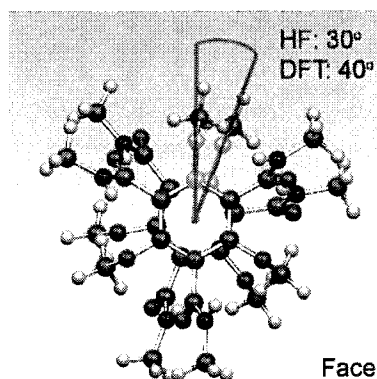


Figure 3.22: La torsion entre les deux monomères dans le dimère.

Les faibles différences de distance interplanaire (0,33 Å), d'angle de torsion (environ 10°) et de géométrie en général entre les résultats des deux formalismes de calcul nous confirment la cohérence de nos résultats pour la structure géométrique du dimère.

La stabilisation en énergie calculée comme $E_{dim} - 2X E_{mono}$ (où E_{dim} est l'énergie totale du dimère et E_{mono} est l'énergie totale du monomère) est de 0,75 eV en HF et de 0,75 eV en DFT. Il est important de noter cette énergie de stabilisation, car elle signifie que les liaisons hydrogène sont bien traitées et qu'un dimère est une configuration plus favorable à deux monomères séparés. La dimérisation permet aux molécules d'acquérir énormément de stabilité et prouve l'auto-assemblage du système.

Nous avons ensuite évalué la stabilité du dimère par rapport à l'angle entre les monomères. Nous avons varié l'angle de torsion de part et d'autre de l'angle calculé précédemment et effectué des calculs de point singulier pour ces angles de torsion fixes. Les résultats de ces calculs sont présentés à la figure 3.23. On remarque qu'une variation de cinq degrés de part et d'autre déstabilise la molécule dans une fenêtre de 45 meV en HF et de 25 meV en DFT. Ceci nous indique que les calculs DFT donnent une surface d'énergie potentielle relativement (très peu) plus plate que ceux HF. Précisons que le minimum en énergie n'est pas nécessairement coïncidant à celui de l'optimisation, étant donné que ces variations en énergie ne sont pas calculées sur des structures optimisées, mais bien sur des structures approximatives.

3.2.2 Propriétés électroniques du dimère

La séparation HOMO-LUMO est de 4,47 eV en DFT et de 11,52 eV en HF. Relativement au monomère, la séparation HOMO-LUMO a diminué de 0,88 eV en DFT et 0,71 eV en HF. Cette diminution de la séparation HOMO-LUMO est une preuve directe du couplage des orbitales π dans le dimère.

Le moment dipolaire du dimère est de 12,58 D en DFT et de 14,65 D en HF. On a donc une contribution de 6,21 D par monomère en DFT et de 7,32 D par monomère en HF. Le moment dipolaire augmente énormément par rapport à celui du monomère. On peut expliquer ce fait à partir de l'observation que nous avons faite plus tôt sur la variation de l'angle dièdre entre le plan du groupement polaire et

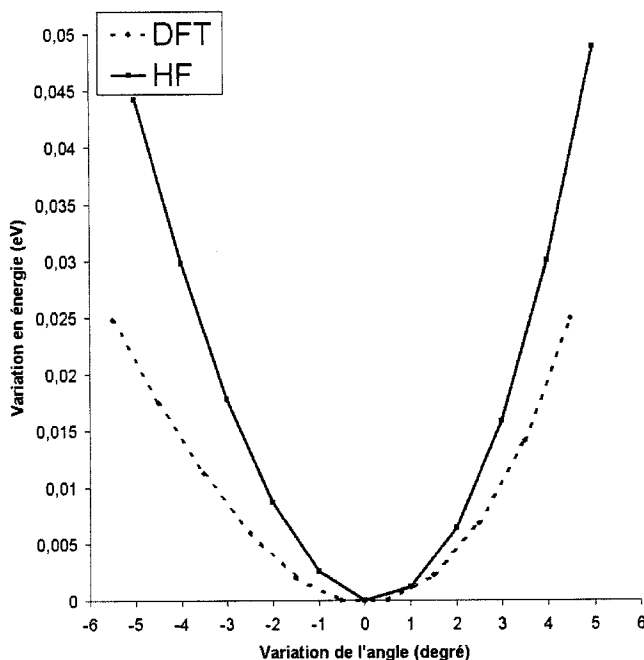


Figure 3.23: Variation de l'énergie en fonction de l'angle de torsion entre les deux monomères. $\Delta E = 0$ correspond à une torsion correspondante à celle des structures optimisées respectivement à chaque méthode, soit 30° pour HF et 40° pour DFT.

le plan du benzène. Comme dans le cas du monomère, les segments sur lesquels les composantes du moment dipolaire sont alignées se retrouvent plus perpendiculaires au plan du benzène que leurs monomères respectifs (figure 3.24). Cela fait en sorte que la composante suivant l'axe C_{3v} est plus grande que dans le cas d'un monomère isolé (6,29 D contre 2,60 D en DFT et 7,32 D contre 3,77 D en HF). On sait que le moment dipolaire d'un système est directement proportionnel à la distance entre les deux pôles et que celui-ci devrait se comporter de manière additive lors de l'ajout d'unité dans notre système. C'est exactement ce que nous voyons ici en considérant que la distance interplanaire du calcul HF est plus grande que celle DFT (0,33 Å plus grande dans le cas HF), la structure HF permettant une plus grande inclinaison entre le groupement polaire et le plan de benzène, et que le moment dipolaire HF est aussi plus grand que celui DFT (2,07 D en faveur d'HF).

La densité électronique montre une répartition de charge uniforme entre les hydrogènes d'un monomère et les oxygènes d'un autre et met alors en évidence la présence de liaisons hydrogène dans le système (voir figure 3.25 et 3.26).

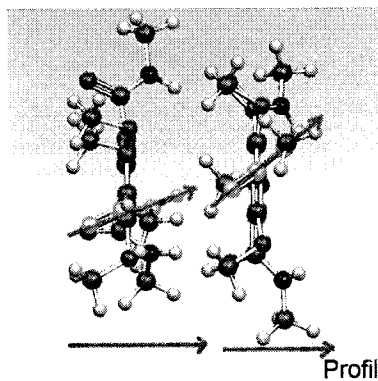


Figure 3.24: Le moment dipolaire induit par les groupements amides et leur projection sur l'axe de symétrie du système.

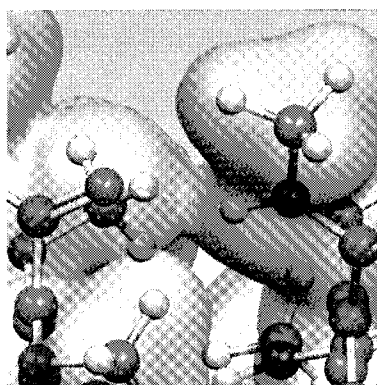


Figure 3.25: Recouvrement d'une liaison hydrogène par la densité électronique dans le dimère (calculée en HF). L'isosurface représentant la densité électronique contient 99% de cette dernière.

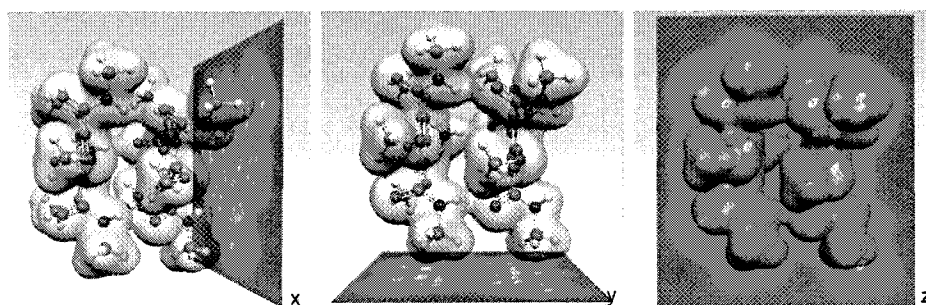


Figure 3.26: Trois projections de la densité électronique du dimère calculée en HF. À gauche, au centre et à droite, le plan représenté est perpendiculaire à l'axe des x,y,z respectivement.

La répartition de la charge par analyse de Mulliken sur le dimère ne varie pas de façon significative relativement au monomère ; on aurait pu s'attendre à ce que le moment dipolaire induit cherche à s'annuler par la migration de charges sur un des deux monomères. En fait, des variations de charges de l'ordre du centième d'électron sont notables comparativement au monomère isolé indépendamment de la méthode de calcul (voir annexe C).

Lorsque projeté sur la densité électronique, le potentiel électrostatique moléculaire montre une diminution de la polarité des atomes d'oxygènes et d'hydrogènes correspondants à ceux qui doivent se lier pour former les liaisons hydrogène. Malgré le fait qu'un transfert de charge significatif n'est pas notable par l'analyse de Mulliken, ceci suggère fortement qu'il y a apparition de liaisons hydrogène lors de la dimérisation de deux monomères (voir figure 3.27 et se référer à la figure 3.17 à titre de comparaison).

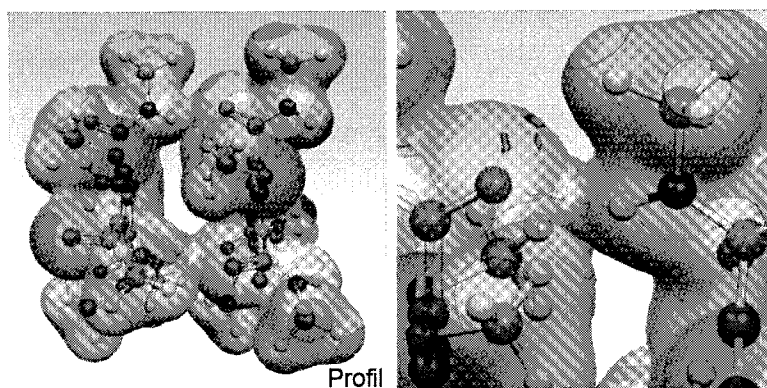


Figure 3.27: Le potentiel électrostatique du dimère montre la disparition relative des charges présentes sur les atomes d'hydrogène et d'oxygène formant les liaisons hydrogène (une couleur bleue signifie une charge positive et une couleur rouge une charge négative). À droite est un zoom sur la région discutée.

3.3 Le trimère

Le modèle du trimère représente le plus petit modèle de fil par le fait que la cellule périodique du fil moléculaire sera peut-être constituée du trimère. De plus, le trimère nous informe sur la configuration du monomère à l'intérieur du fil, car le monomère central du trimère se retrouve dans la même situation qu'un monomère dans un fil.

Nos résultats concernant la géométrie du trimère donnent une configuration étonnante. Telle que calculée par HF et DFT, la géométrie du dimère montre une torsion de 30° à 40° , dépendamment de la méthode, entre les deux monomères. Les calculs concernant la géométrie du trimère ont été initiés pour une géométrie conforme à la géométrie du dimère où la torsion observée sur le dimère est répétée dans le trimère en fixant des distances interplanaires correspondantes à celles calculées pour la structure du dimère. Cette structure rappelle une forme hélicoïdale α (voir figure 3.28). La structure en hélice α est non seulement la suite intuitive aux calculs de la géométrie du dimère, mais c'est aussi la structure observée expérimentalement [67]. Croyant alléger les calculs en approchant le point initial d'optimisation du point final prévu, c'est tout le contraire qui s'est produit, car la géométrie optimisée du trimère n'implique pas une torsion analogue au cas du dimère.

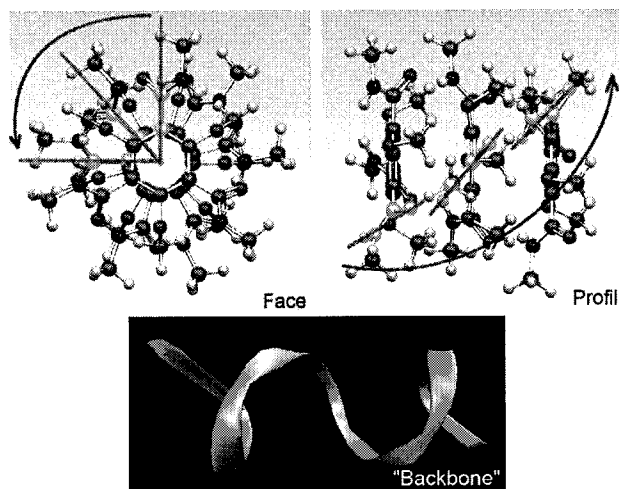


Figure 3.28: Configuration prévue du trimère en considérant les résultats du dimère.

Dans le trimère, les groupements polaires sont presque perpendiculaires au plan du cycle aromatique, les monomères s'alignent les uns derrière les autres presque parfaitement. Le monomère central subit une rotation de moins de 5° par rapport au premier monomère. Vu de côté, on observe plutôt un schéma qui rappelle un feuillet β , plutôt qu'une hélice α comme on l'aurait imaginé en extrapolant les résultats du dimère (voir figure 3.28, 3.29).

La distance entre les plans aromatiques est de $4,86 \text{ \AA}$ (monomère 1 - monomère

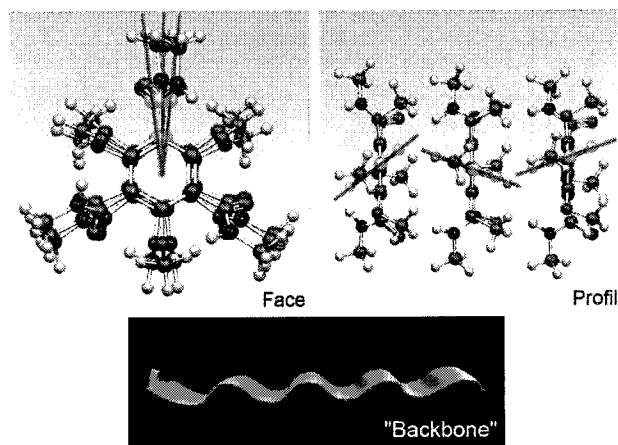


Figure 3.29: Configuration du trimère obtenue suite à l'optimisation de géométrie.

2) et 4,66 Å (monomère 2 - monomère 3) en DFT et 4,95 Å (monomère 1 - monomère 2) et 4,80 Å (monomère 2 - monomère 3) en HF. Les plus faibles distances en DFT proviennent du fait que la fonctionnelle DFT simule bien l'action des liaisons hydrogène internes. Malgré que l'on observe une faible torsion du monomère central relativement aux deux autres, celle-ci reste difficile à évaluer, on peut cependant affirmer qu'elle est inférieure à 5°. La stabilisation en énergie $E_{tri} - 3X E_{mono}$ est 1,71 eV en DFT et de 1,67 eV en HF. Ce qui donne une stabilisation de 0,86 eV par liaison entre monomères en DFT et 0,84 eV par liaison entre monomères en HF. Cette stabilisation est encore plus significative que dans le cas du dimère (0,75 eV pour une liaison entre monomères), la présence des liaisons hydrogène est donc encore plus notable dans le cas du trimère.

Les faibles différences de distances interplanaires (0,09 Å [monomère 1 - monomère 2] et 0,14 Å [monomère 2 - monomère 3]) et de géométrie en général entre les résultats des deux formalismes de calcul sont encore plus minimales que dans le cas du dimère. Ceci nous apporte alors une confirmation quant à la cohérence de nos résultats de calculs concernant les structures géométriques du trimère. Rappelons que les structures géométriques en question ne correspondent pas aux observations expérimentales.

La séparation HOMO-LUMO du trimère est de 3,88 eV en DFT et de 10,92 eV en HF. Relativement au monomère, la séparation HOMO-LUMO a diminué de 1,46

eV en DFT et 1,42 eV en HF. Cela montre que la diminution apparue dans le dimère se poursuit dans le trimère et que le couplage des orbitales π a encore lieu et qu'il est plus prononcé dans le trimère que le dimère.

Le moment dipolaire du trimère est de 23,60 D en DFT et de 24,19 D en HF. Ce qui donne une contribution de 7,87 D par monomère en DFT et de 8,06 D en HF. Comme dans le cas du dimère, on peut attribuer cette augmentation au fait que l'angle dièdre entre le plan du groupement polaire et le plan du benzène tend à être beaucoup plus prononcé que son angle correspondant dans un monomère isolé. Cette tendance à la perpendicularité est encore plus forte dans le trimère que dans le dimère; on pourrait dire qu'elle atteint son maximum dans la configuration de feuillet β , ce qui explique que la contribution du moment dipolaire par monomère est plus grande dans le cas du trimère que celui du dimère (7,87 contre 6,21 en DFT et 8,06 contre 7,32 en HF). Le fait que les deux valeurs des moments dipolaires (DFT et HF) ont une moins grande différence dans le trimère (0,59 D en faveur d'HF) que dans le dimère (2,23 D en faveur d'HF) provient du fait que le moment dipolaire est directement proportionnel à la distance entre les deux pôles et que les distances interplanaires sont plus uniformes dans le trimère (0,09 Å [monomère 1 - monomère 2] et 0,14 Å [monomère 2 - monomère 3] plus grandes dans le cas d'HF) que dans le dimère (0,33 Å plus grande dans le cas HF).

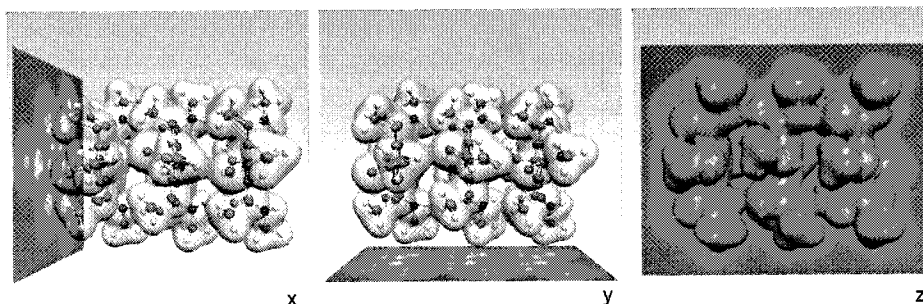
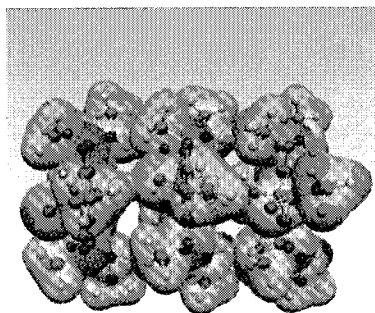


Figure 3.30: Trois projections de la densité électronique du trimère calculée en HF. À gauche, au centre et à droite, le plan représenté est perpendiculaire à l'axe des x,y,z respectivement.

La densité électronique de la figure 3.30 montre que la répartition de charge uniforme est entre les hydrogènes d'un monomère et les oxygènes d'un autre. Cette homogénéité de charge met en évidence la présence de liaisons hydrogène dans le système comme dans le cas du dimère.



Profil

Figure 3.31: Le potentiel électrostatique du trimère montrant la disparition relative des charges présentes sur les atomes d'hydrogène et d'oxygène formant les liaisons hydrogène. Une couleur bleue signifie une charge positive et une couleur rouge une charge négative.

Comme dans le cas du dimère, le potentiel électrostatique moléculaire illustré à la figure 3.31 montre une diminution des polarités des atomes d'oxygènes et d'hydrogène. Ceux-ci doivent donc former les liaisons hydrogène. Encore une fois, aucun transfert de charge significatif autour de ces atomes n'est visible à l'aide de l'analyse de Mulliken. Ces images nous fournissent donc une confirmation que comme dans le cas du dimère les liaisons hydrogène sont bien présentes.

3.4 Tendances observées dans la formation de fils moléculaires

Au fur et à mesure que nous ajoutons des unités pour former le dimère et le trimère, quelques tendances sont observées dans la structure de nos conformères. En relation avec nos hypothèses de départ, nous exposons ici les plus importantes variations de propriété.

3.4.1 Énergie de stabilisation

En considérant l'énergie de stabilisation du monomère comme référence, l'énergie de stabilisation du fil augmente de manière linéaire en ajoutant des monomères comme on peut le voir à la figure 3.32, on a donc un indice évident de la présence de liaisons entre les monomères.

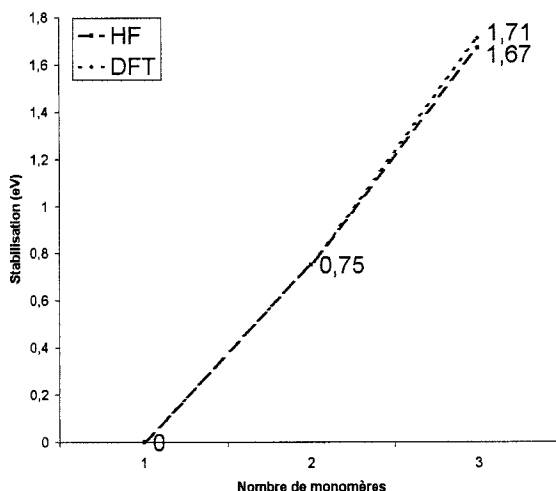


Figure 3.32: La stabilisation en énergie en fonction du nombre de monomères. Ici 0 est l'énergie d'un monomère optimisé et les gains de stabilité par rapport à ce 0 sont ceux obtenus dans le dimère et le trimère.

La présence d'interaction π dans la formation du dimère et du trimère n'est pas à écarter, mais notre analyse qui suit est faite en considérant que seulement les liaisons hydrogène ont un effet. En fait, nous sommes portés à croire que l'interaction π aurait un effet négligeable dans notre cas comme nous l'avons souligné dans la section 3.2.1, et que seulement les liaisons hydrogène sont à considérer dans cette analyse.

L'observation de la variation du rapport de l'augmentation de stabilité sur le nombre de liaisons intermonomères montre que cette dernière ne semble pas augmenter de façon unitaire. Le rapport associé au trimère ($1,71 \text{ eV} / 2 \text{ liaisons} = 0,86 \text{ eV/liaison}$ en DFT et $1,67 \text{ eV} / 2 \text{ liaisons} = 0,84 \text{ eV/liaison}$ en HF) est plus grand que celui associé au dimère ($0,75 \text{ eV} / 1 \text{ liaison} = 0,75 \text{ eV/liaison}$), bref le gain en stabilité du trimère n'est pas le double de celui du dimère. On ne peut malheureusement pas avancer de prédictions sur l'aspect que cette tendance va prendre à l'aide des données que nous avons présentement.

Ceci témoigne que les liaisons hydrogène doivent interagir entre elles pour apporter ce gain de stabilité, sinon le rapport devrait être égal dans le dimère et le trimère, chaque liaison hydrogène apportant une contribution équivalente. Ce phénomène qui n'est toujours pas complètement compris à cette date porte le nom d'effet coopératif [81]. Les liaisons hydrogène auraient tendance à interagir entre elles dans un

système entier au lieu d'affecter seulement les atomes où elles forment la liaison. Cela procure une stabilisation globale supérieure à la sommation de la stabilisation associée à chaque liaison respectivement. Bref, l'ensemble des éléments vaut plus que la somme de ces derniers.

On peut supposé que la stabilisation en énergie aura un comportement asymptotique et qu'une fois la limite de stabilisation atteinte, l'ajout d'un monomère au fil se ferait sans gain de stabilité pour l'énergie totale du fil. Ceci aurait comme effet d'abaisser la valeur du rapport entre le gain en stabilité et le nombre de liaisons intermonomères. En principe, à partir de cette limite asymptotique de la stabilisation du fil, le rapport du gain en stabilisation sur le nombre de liaisons intermonomères diminuera en ajoutant des unités au fil. On peut donc s'attendre à ce que les fils moléculaires aient une longueur optimale contenant un nombre d'unités qui serait lui aussi optimal. Nous ne pouvons cependant pas avancer aucune valeur à propos de ce nombre présentement.

3.4.2 Moment dipolaire

Le moment dipolaire augmente en fonction de la quantité de monomères qu'il y a dans l'assemblage de manière presque linéaire (voir figure 3.33). On peut expliquer le phénomène par le fait que le moment dipolaire est induit par la présence d'un oxygène d'un côté et d'un hydrogène de l'autre côté d'un groupement du monomère. Lorsque mise en dimère, la liaison de l'hydrogène à l'oxygène annule cet effet, mais on a encore un « hydrogène libre » à une extrémité du conformère et un « oxygène libre » à l'autre bout. Ici nous utilisons le qualificatif « libre » pour spécifier que ces atomes ne sont pas liés par liaisons hydrogène, au contraire de ceux à l'intérieur du fil. Ainsi si on suppose que « l'hydrogène libre » est un proton libre, donc une charge positive, et que le nuage d'électrons de « l'oxygène libre » est un amas d'électrons libres, donc une charge négative, ces deux charges se retrouvent plus distancées l'une de l'autre dans le trimère que dans le dimère tout comme elles se retrouvent plus distancées l'une de l'autre dans le dimère que dans le monomère. Bref, la distance entre les deux charges formant le dipôle augmente linéairement avec l'augmentation du nombre d'unités dans le fil.

Vu de cette façon, le moment dipolaire devrait être additif de monomère en

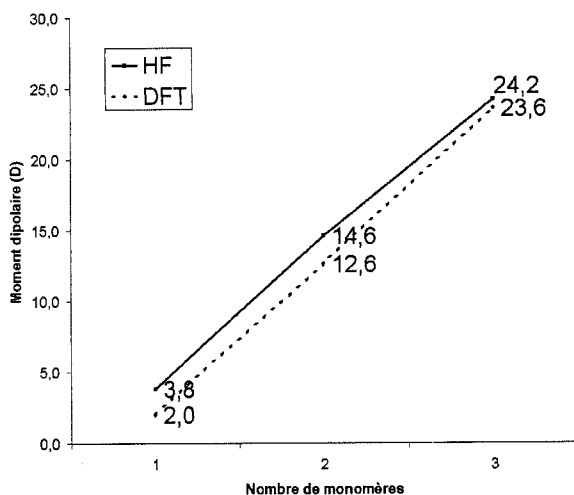


Figure 3.33: L'augmentation du moment dipolaire en fonction du nombre de monomères.

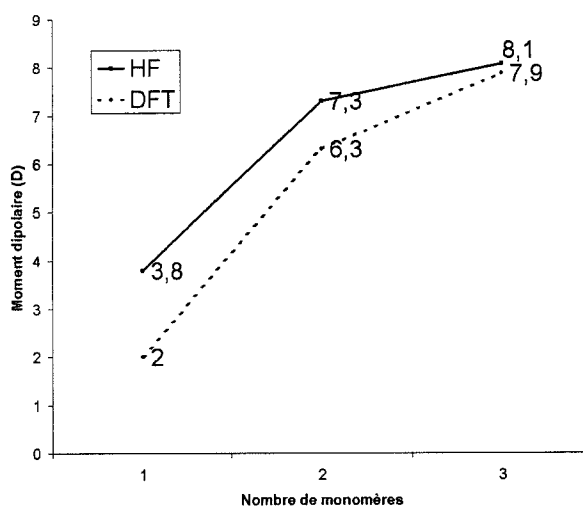


Figure 3.34: Variation du rapport entre le moment dipolaire du conformère et le nombre d'unités dont il est composé en fonction du nombre d'unités.

monomère, donc le moment dipolaire du dimère devrait être le double de celui du monomère et celui du trimère le triple. Le fait que ce ne soit pas le cas peut être en grande partie expliqué par les changements de la structure géométrique du monomère dans les conformères comme nous en avons discuté. On voit sur la figure 3.34 que le rapport entre le moment dipolaire et le nombre d'unités dans le fil tend à devenir constant ou à atteindre une limite. Ceci démontre que dans le cas d'un fil moléculaire,

le moment dipolaire devrait être en grande partie l'addition de la contribution en moment dipolaire de chaque unité du fil.

Remarquons cependant que le calcul est sans doute plus complexe que l'explication que nous venons de faire étant donné que l'on devrait considérer une densité d'électrons plutôt que des charges isolées.

3.4.3 Séparation HOMO-LUMO

Les séparations HOMO-LUMO de nos conformères sont relativement grandes (de 3,88 eV à 12,23 eV). Le plus important à faire est de comparer la variation des valeurs des séparations HOMO-LUMO des conformères comparativement à celle du monomère (voir figure 3.35). On remarque que la séparation HOMO-LUMO du dimère est de 0,88 eV plus faible que celle du monomère en DFT et de 0,71 eV plus faible que celle du monomère en HF. La séparation HOMO-LUMO du trimère est de 1,46 eV plus faible que celle du monomère en DFT et de 1,32 eV plus faible que celle du monomère en HF. La diminution de la séparation ne peut être expliquée que par l'interaction entre les deux monomères.

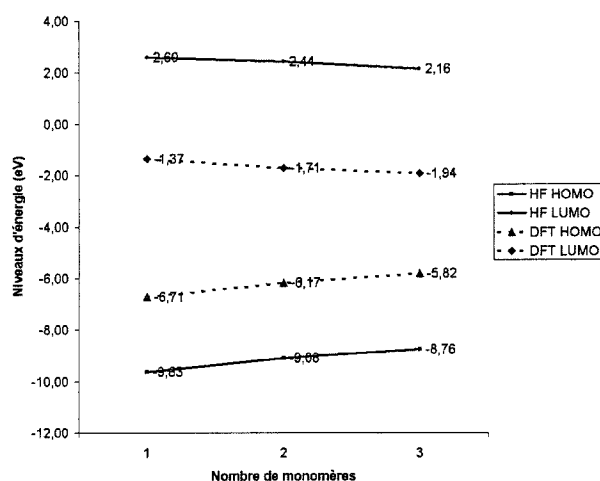


Figure 3.35: La diminution du gap HOMO-LUMO en fonction du nombre de monomères.

On remarque aussi sur la figure 3.35 que la diminution de la séparation se fait simultanément par les deux orbitales frontières; la valeur du HOMO augmente en ajoutant des unités au fil et la valeur du LUMO diminue en même temps. Comme

nous en avons fait la remarque auparavant, les orbitales HOMO et LUMO sont en grande partie des orbitales π ; on peut donc attribuer la diminution de la séparation au fait que le couplage π se fait dans le LUMO et dans le HOMO pour réduire la séparation dans les deux sens.

La séparation HOMO-LUMO du monomère est la limite supérieure de la bande interdite du fil. Comme on voit que nous avons déjà du couplage au niveau du trimère et que la séparation HOMO-LUMO du trimère est 10,92 eV en HF et 3,88 eV en DFT, on peut estimer que la bande interdite du fil de plusieurs unités sera inférieure à ces deux valeurs. La valeur en DFT est probablement inférieure à la valeur réelle de la séparation, mais reste probablement plus proche de la réalité que celle HF, l'exactitude de la détermination de la valeur des bandes interdites pour des polymères conjugués à l'aide de l'utilisation de fonctionnelles hybrides ayant déjà été vérifiée [82].

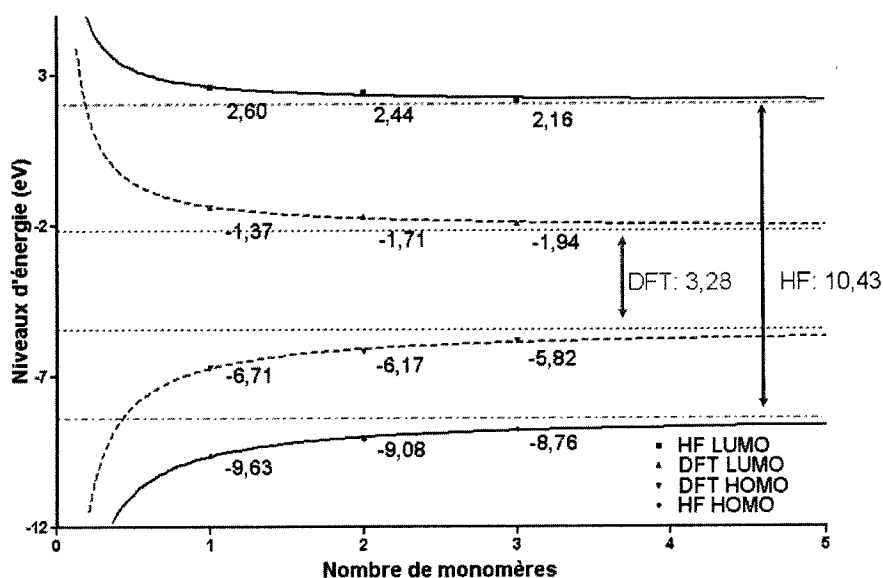


Figure 3.36: Extrapolation de la diminution de la séparation HOMO-LUMO en fonction du nombre de monomères.

La diminution de la séparation HOMO-LUMO devrait se poursuivre au fur et à mesure qu'on ajoute des unités au fil et devrait prendre une tendance asymptotique limitée par la bande interdite du système périodique associé au fil moléculaire.

laire [83, 84]. On voit à la figure 3.36 des courbes de fonctions asymptotiques ajustées aux valeurs que nous avons calculées pour les différents conformères. Les asymptotes de ces courbes, correspondant aux valeurs limites de la diminution des séparations HOMO-LUMO occasionnées par le couplage des orbitales π , nous permettent d'extrapoler les valeurs de bandes interdites pour un fil de longueur infinie soit ; DFT : 3,28 eV et HF : 10,43 eV. Ces valeurs ne correspondent pas aux valeurs de bande interdite de semi-conducteurs conventionnels. Il faut par contre douter de ces valeurs extrapolées, car la tendance n'est décrite que par seulement trois points.

3.4.4 Géométrie

La distance interplananaire semble se stabiliser entre 4,53 Å et 4,95 Å qui sont les deux valeurs limites que nous avons obtenues en fonction du conformère et de la méthode utilisée. La grande question que laisse l'étude du trimère et du dimère concerne la vraie configuration du fil : hélice α ou feuillet β ?

On sait que les observations expérimentales indiquent que le fil, lorsqu'en solution et en phase cristalline liquide discontinue, montre une hélice α [67]. Nos calculs sont cependant fiables dans le sens que les deux méthodes de calcul donnent la même structure et que des calculs préliminaires sur le système périodique indiquent la même tendance au feuillet β [85]. Les discussions préliminaires nous ont portés à croire que ce désaccord entre nos résultats et les observations expérimentales devait provenir de l'approximation que nous avons faite sur le monomère. Des calculs périodiques faits à l'aide d'une meilleure approximation (les grandeurs des chaînes aliphatiques y sont mieux équilibrées) donnent cependant une plus grande stabilité à la configuration feuillet β que l'hélice α [85].

Une meilleure explication que nous avons trouvée présentement est la suivante : le fil, une fois déposé sur une surface, subit le moment dipolaire de la surface qui est dû au travail de sortie de cette dernière. On sait que le moment dipolaire d'une surface est normal à cette dernière et nous supposons que le fil, une fois déposé sur la surface se souche sur cette dernière de manière à ce que son axe d'empilement soit parallèle à la surface. De cette manière, le moment dipolaire de la surface agit perpendiculairement au moment dipolaire de notre fil qui est parallèle à la surface (voir figure 3.38). Le moment dipolaire total du fil est cependant induit par des grou-

pements qui ne sont pas parfaitement parallèles à l'axe du fil. Le moment dipolaire de la surface ou n'importe quel champ électrique appliqué de manière perpendiculaire au fil pourrait favoriser l'alignement des groupements polaires avec les lignes de champ. Les groupements cherchant à s'aligner pousseraient alors le fil à prendre la configuration hélice α . Des images de microscopie à effet tunnel du fil moléculaire nous indiquent que l'hélice α a bien lieu lorsque le fil est déposé sur une surface [86]. L'explication que nous proposons devient alors plausible, mais n'explique toujours pas l'adoption de cette configuration en phase cristaux liquide discoïde comme nous l'avons vu.

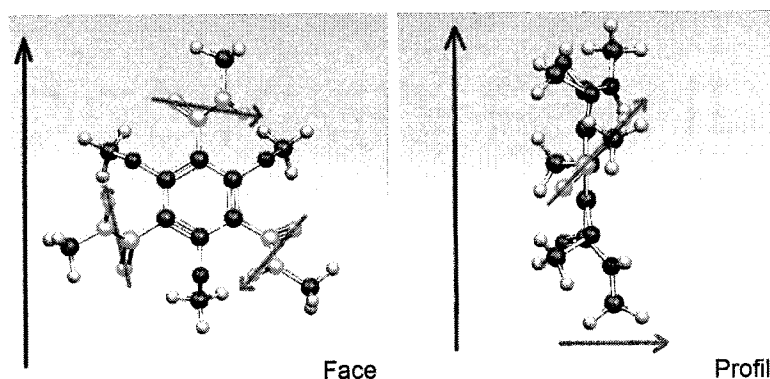


Figure 3.37: Les moments dipolaires des groupements polaires du monomère et un moment dipolaire externe. En rose sont les flèches représentant les moments dipolaires des groupements, en rouge, leur projection sur l'axe de symétrie et en bleu un moment dipolaire externe.

Une autre explication plausible à cette différence serait que la cellule élémentaire de répétition de l'assemblage est beaucoup plus longue que quelques unités moléculaires et que la phase β serait une structure transitoire dans la formation des systèmes colonnaires. D'autres explications plus complexes sont envisageables, telles que la recherche de haute symétrie dans la structure électronique du fil ou encore des effets entropiques. Il faut s'attendre à partir des calculs du dimère que la configuration hélice α permet un meilleur rapprochement entre les monomères et donc que la distance interplanaire doit vraisemblablement être plus petite que la valeur maximale de 4,95 Å que nous obtenons.

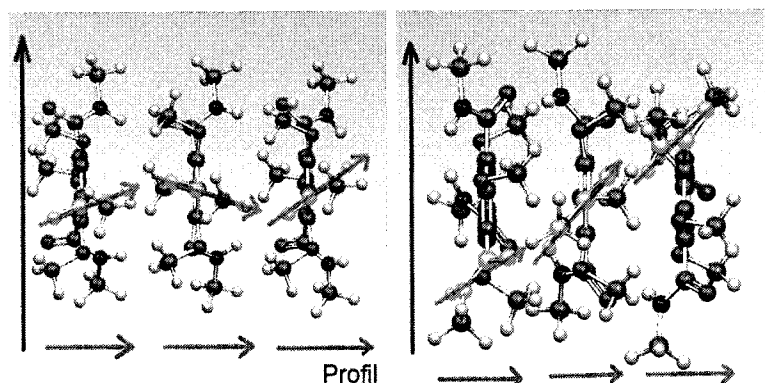


Figure 3.38: Les moments dipolaires des groupements polaires du trimère et un moment dipolaire externe. En rose sont les flèches représentant les moments dipolaires des groupements, en rouge, leur projection sur l'axe de symétrie et en bleu un moment dipolaire externe. Un moment dipolaire externe pourrait favoriser la molécule à adopter une configuration plutôt qu'une autre.

3.5 Discussion générale

La stabilisation en énergie de la dimérisation et de la trimérisation a bien lieu. On attribue cette stabilisation à la formation de liaisons hydrogène entre les monomères. La présence des liaisons hydrogène est remarquable à un point tel que des effets coopératifs causés par ces dernières se font sentir. Ces liaisons hydrogène assurent une certaine solidité au fil ce qui nous confirme la possibilité de manipuler expérimentalement ces fils en solution ou sur une surface.

L'augmentation du moment dipolaire des conformères au fur et à mesure de l'ajout de monomères était un effet prévisible et nous l'observons. La formulation théorique du moment dipolaire nous dicte que l'augmentation du moment dipolaire devrait se faire de manière à peu près unitaire relativement au nombre de monomères dans le conformère, bref que le moment dipolaire du trimère devrait être trois fois celui du monomère (voir annexe A.5). Ce n'est cependant pas le cas dans notre situation. On explique ce désaccord par le fait que le monomère subit un changement de structure interne lors de la dimérisation et de la trimérisation. Nous croyons cependant que si on calculait le moment dipolaire du monomère tel que géométriquement configuré dans un fil de plusieurs unités, la multiplication de ce moment dipolaire par le nombre d'unités dans un fil devrait donner grosso modo le moment dipolaire du même fil moléculaire.

La géométrie en feuillet β est un résultat inattendu, mais nous avons confiance en son exactitude étant donné l'accord des résultats provenant de deux méthodes de calcul différentes. De plus, des calculs préliminaires effectués sur des systèmes périodiques à l'aide d'une approximation qui aurait dû corriger cette erreur donne faveur à la structure en feuillet β , ce qui vient accroître notre confiance en l'exactitude de la structure calculée pour le trimère.

On espérait observer la fermeture de la séparation HOMO-LUMO au fur et à mesure de l'ajout de monomères aux conformères et c'est bien ce que nous observons. C'est la preuve directe qu'il y a du couplage d'orbitales π entre les monomères. L'extrapolation de la décroissance des séparations HOMO-LUMO indique cependant que la fermeture de la séparation HOMO-LUMO, qui deviendra ultimement la bande interdite du fil moléculaire n'atteindra pas le minimum requis pour être considéré comme un semi-conducteur intéressant. Rappelons que la motivation principale de ce travail était la possibilité d'application de ce type de système comme matériau organique semi-conducteur dans des composants électroniques. Il semblerait que la structure du monomère, lors de la polymérisation en fil moléculaire, implique un trop grand encombrement du cœur de la molécule. Les plans de benzènes sur lesquels les orbitales π sont présentes se retrouvent trop distancés les uns des autres. On a remarqué aussi qu'une certaine proportion de la fonction d'onde des niveaux HOMO-LUMO du monomère se situait sur les groupements polaires. Le fait que la fonction d'onde ne soit pas totalement concentrée dans les électrons π des liaisons entre atomes de carbone, diminue fort probablement la possibilité de couplage d'orbitales π . Ces deux effets combinés, soit la trop grande distance interplanare et la dispersion de la fonction d'onde, font en sorte que le couplage des orbitales π ne se fait pas suffisamment pour occasionner une fermeture de la bande de valence comparable à un semi-conducteur conventionnel.

Chapitre 4

Synthèse, conclusions et perspectives

Synthèse

Nous avons en premier lieu fait une brève revue du domaine émergeant de l'électronique organique et de l'objectif ultime de la miniaturisation des composantes électroniques, soit l'électronique moléculaire. Nous avons ensuite donné des exemples où des systèmes auto-assemblés étaient mis à l'œuvre dans des composants électroniques organiques et moléculaires qui aujourd'hui commencent à trouver une place dans la technologie de tous les jours. Plusieurs exemples de techniques propres à la chimie organique utilisées pour l'auto-assemblage de nanostructures ont ensuite été exposés en mettant l'accent sur les liaisons hydrogène et l'interaction π . Plusieurs exemples de nanostructures construites à l'aide de ces méthodes ont ensuite été présentés.

Nous avons ensuite fait une revue de récents travaux expérimentaux et théoriques qui nous ont menés à ce travail tout en définissant le problème à attaquer, en tenant compte des motivations, hypothèses, objectifs et méthodologies retenus. La découverte d'un point de vue théorique de l'ouverture et de la fermeture de courant par l'application d'un champ électrique dans un canal d'orbitales moléculaires π couplées a motivé la recherche de systèmes synthétisés expérimentalement montrant l'organisation prescrite de molécules permettant l'observation du phénomène. La récente synthèse d'un fil moléculaire auto-assemblé par liaisons hydrogène est un système où un tel phénomène devrait se produire. L'étude théorique que nous avons entreprise cherche à comprendre comment les molécules de ce système s'auto-assemblent pour former un fil moléculaire, comment les propriétés électroniques de ce système, une fois assemblé, permettraient le transport d'électrons dans un canal à travers les orbi-

tales π couplées et à quel point la modulation du courant électrique dans ce dernier serait possible. Nous soulignons que l'aspect le plus difficile de notre étude est de bien traiter les liaisons hydrogène.

La procédure que nous avons suivie a tout d'abord été d'étudier l'unité primaire du fil moléculaire, soit le monomère. Le monomère contenant plus de 250 atomes à lui seul, nous avons été obligés de réduire la taille de ce dernier afin d'aborder le problème avec des méthodes de calcul précises telles que la méthode Hartree-Fock et la théorie de la fonctionnelle de la densité. L'utilisation de méthodes semi-empiriques nous a en premier lieu permis de nous orienter dans la recherche de la structure du monomère pour ensuite étudier et chercher les détails de cette dernière à l'aide de méthodes plus sophistiquées. L'étude des propriétés électroniques telles que la répartition de charge et le moment dipolaire nous a permis de comparer et de vérifier la précision des approximations que nous avons faites et ainsi d'en retenir qu'une seule, ce qui nous a permis de vérifier l'exactitude de la structure retenue à l'aide des méthodes *ab initio* et d'optimiser la quantité de travail à faire par la suite pour l'étude de plus gros systèmes. La structure géométrique du monomère nous a donné une certaine assurance sur la capacité de nos calculs à simuler l'action de faibles énergies dues à la présence de liaisons hydrogène. La structure électronique de ce dernier nous a informés sur la nature des orbitales moléculaires et la valeur limite de la bande interdite du fil dans le cas où il y aurait du couplage d'orbitales π à l'intérieur de ce dernier soit : 12,23 eV en HF et 5,34 eV en DFT.

L'étude de deux monomères dans un même système nous a confirmé la dimérisation de ces molécules par liaisons hydrogène. Un gain en stabilité de 0,75 eV témoigne de l'action des liaisons hydrogène et probablement d'un peu d'interaction π . La diminution de la séparation HOMO-LUMO du dimère relativement au monomère 0,88 eV en DFT et 0,71 eV en HF témoigne de la présence de couplage π entre les monomères, phénomène sur lequel nous misons pour favoriser le transport électrique dans ce type de système. La brusque augmentation du moment dipolaire, du monomère (2,60 D en DFT et 3,77 D en HF) au dimère (12,58 D en DFT et 14,65 D en HF), est en grande partie expliquée par le changement de la structure géométrique du monomère à l'intérieur du dimère.

La structure électronique du trimère poursuit les tendances du dimère en ce qui

concerne une diminution de la séparation HOMO-LUMO relativement au monomère (1,46 eV en DFT et 1,42 eV en HF), témoin indéniable de la présence de couplage des orbitales π dans ce système et de l'augmentation du moment dipolaire (23,60 D en DFT et 24,19 D en HF). L'augmentation du moment dipolaire est encore une fois expliquée à l'aide de changements structuraux des monomères. La structure géométrique du trimère occasionne un résultat inattendu dans le fait qu'elle n'est ni cohérente avec celle du dimère et ni cohérente avec les observations expérimentales. La formation du dimère nous aurait laissé croire que le fil se formerait d'une telle façon que les groupements amides montreraient une structure rappelant une hélice α . Ces mêmes groupements, une fois le trimère optimisé (indépendamment de la méthode utilisée), montrent une structure rappelant plutôt un feuillet β .

Après une étude comparative des propriétés étudiées de conformère en conformère, on remarque quelques tendances que voici : la stabilisation du fil à l'aide des liaisons hydrogène augmente avec l'ajout d'unités au fil, et ce, avec la présence d'effets coopératifs entre les liaisons hydrogène. Le moment dipolaire qui varie brusquement lors de la dimérisation et de la trimérisation devrait augmenter de manière additive passé un certain nombre de monomères dans le fil, la variation non linéaire observée au début de la formation du fil étant causée par le changement de la structure interne des monomères. La séparation HOMO-LUMO décroissante devrait atteindre une limite asymptotique. En théorie, cette limite devrait être la bande interdite du système périodique que constituerait le fil moléculaire. L'étude de la décroissance de la séparation HOMO-LUMO témoigne du couplage d'orbitales π dans les orbitales occupées et vides. Notre incertitude quant à la structure géométrique du trimère est discutable ; le fait que nous ayons utilisé deux méthodes de calcul faisant appel à des formalismes totalement dissociés nous garantit la cohérence et la qualité des résultats que nous obtenons. Nous proposons que l'influence de perturbations extérieures puisse induire le fil à prendre la structure observée expérimentalement. Il est également possible que ce résultat étonnant soit simplement relié à la taille du modèle et que la structure β soit un conformère transitoire dans la formation du fil.

Conclusions

Nous pouvons conclure ce travail à la lumière des objectifs que nous nous étions fixés avant d'attaquer le problème qui étaient :

- Caractériser la nature et l'importance de l'auto-assemblage de ce type de système.
- Vérifier s'il y a du couplage d'orbitales π dans ce type de système et si oui le caractériser.
- Savoir si la géométrie de ce type de système permet un couplage π assez intense pour penser pouvoir faire de l'électronique organique avec ce type de système.

Et les réponses que nos résultats apportent :

- Ce travail assure la présence de liaisons hydrogène et ainsi la solidité du fil quant à sa manipulation expérimentale, il est alors pensable de fabriquer des dispositifs électroniques à l'aide de ces derniers.
- La décroissance de la séparation HOMO-LUMO lors de l'ajout d'unités au fil est une preuve directe de la présence de couplage d'orbitales π . La séparation HOMO-LUMO reste cependant très grande relativement à un semi-conducteur conventionnel, et ce, même dans le cas de nos résultats les plus optimistes.
- Notre analyse démontre que le cœur de la molécule étant trop encombré par les groupements fixés au cycle de benzène, ces derniers se retrouvent trop distancés les uns des autres pour occasionner un couplage d'orbitales π suffisant pour occasionner une bande interdite comparable à un semi-conducteur conventionnel.

Perspectives

Malgré ces conclusions quelque peu pessimistes, on peut s'imaginer la possibilité de synthétiser des fils moléculaires semblables, ayant des propriétés similaires à l'exception près de l'encombrement du cœur de la molécule. S'il est possible de synthétiser un fil moléculaire semblable, mais occasionnant premièrement une distance interplanare relativement moins grande (1 ou 2 Å de moins) et deuxièmement une plus forte concentration de la fonction d'onde sur le cycle de benzène, on pourra obtenir un couplage d'orbitales π beaucoup plus intense et ainsi avoir une bande interdite de l'ordre d'un semi-conducteur efficace. Dans cette éventualité, l'applica-

tion de ce type de système comme matériau semi-conducteur dans des composants électroniques pourrait mener à la création d'un transistor organique 1D.

D'un point de vue méthodologique et théorique, quelques travaux d'amélioration des outils de travail seront nécessaires pour faciliter l'obtention et la qualité des résultats. Premièrement, l'approche de la combinaison linéaire d'orbitales atomiques utilisée pour des molécules polyatomiques devient discutable lorsqu'on a affaire à des systèmes de plus de 100 atomes où il y a apparition de couplage entre molécules. L'approche utilisant des ondes planes délocalisées comme pour le cas de réseaux périodiques n'est toujours pas possible, mais l'approche où l'on centre les fonctions de base sur les noyaux atomiques déforme jusqu'à un certain point les résultats à cette échelle de grandeur, particulièrement dans un système où l'on s'attend à avoir du couplage entre unités moléculaires. Les fonctions d'onde étant par défaut centrées sur les noyaux atomiques, la simulation des liaisons hydrogène souffre aussi de cette méthode, car elle concerne une interaction qui a lieu à une relativement grande distance des noyaux. Malgré le fait que la fonctionnelle hybride B3LYP est la meilleure pour simuler l'effet des liaisons hydrogène, la recherche de fonctionnelles plus efficaces pour cette tâche reste nécessaire. La fonctionnelle B3LYP n'ayant pas à l'origine été construite pour cette tâche, c'est bien par chance et non pas pour des raisons physiques en tant que telles qu'elle donne de si bons résultats.

Il reste aussi beaucoup de travail théorique à faire avant de se lancer dans la construction de dispositifs expérimentaux à base de ce type de fil. L'étude d'un système périodique à l'aide de méthodes propres à la physique des solides nous apportera de l'information essentielle quant à la structure électronique du fil moléculaire en tant que tel, soit la structure de bande, la mobilité électronique et la densité d'états. Les modes vibrationnels des conformères et du fil de plusieurs unités et ainsi que toute la thermodynamique de ce type de système seront à explorer pour en connaître l'influence sur leurs structures électroniques respectives. L'influence, d'un champ électrique, de la présence d'une surface, de la mise en solution, etc. sur la structure électronique et géométrique du fil seront des objets d'étude inévitables. Et finalement, l'étude du couplage de l'extrémité d'un fil avec une électrode nous permettra de comprendre l'influence que l'électrode a sur ce dernier et d'aborder le problème très délicat qu'est l'injection de charges dans ce type de système.

Bibliographie

- [1] Graciela B. Blanchet, Yueh-Lin Loo, J.A. Rogers, F. Gao, C.R. Fincher. Large area, high resolution, dry printing of conducting polymers for organic electronics. *Applied Physics Letters*, 82(3) : 463–465, 2003.
- [2] Yueh-Lin Loo, Takao Someya, Kirk W. Baldwin, Zhenan Bao, Peter Ho, Ananth Dodabalapur, Howard E. Katz, John A. Rogers. Soft, conformable electrical contacts for organic semiconductors : High-resolution plastic circuits by lamination. *Proceedings of the National Academy of Science*, 99(16) : 10252–10256, 2002.
- [3] C.J. Drury, C.M.J. Mutsaers, C.M. Hart, M. Matters, D.M. de Leeuw. Low-cost all polymer integrated circuits. *Applied Physics Letters*, 73(1) : 108–110, 1998.
- [4] Paul Calvert. Inkjet printing for materials and devices. *Chemistry of Materials*, 13 : 3299–3305, 2001.
- [5] Arie Aviram, Mark A. Ratner. Molecular rectifiers. *Chemical Physics Letters*, 29(2) : 277–283, 1974.
- [6] Yu Huang, Xiangfeng Duan, Yi Cui, Lincoln J. Lauhon, Kyoung-Ha Kim, Charles M. Lieber. Logic gates and computation from assembled nanowire building blocks. *Science*, 294 : 1313–1317, 2001.
- [7] James M. Tour, Adam M. Rawlett, Masatoshi Kozaki, Yuxing Yao, Raymond C. Jagessar, Shawn M. Dirk, David W. Price, Mark A. Reed, Chong-Wu Zhou, Jia Chen, Wenying Wang, Ian Campbell. Synthesis and preliminary testing of molecular wires and devices. *Chemistry - A European Journal*, 7(23) : 5118–5134, 2001.

- [8] Weidong Tian, Supriyo Datta, Seunghun Hong, R. Reifenger, Jason I. Henderson, Clifford P. Kubiak . Conductance spectra of molecular wires. *Journal of Chemical Physics*, 109(7) : 2874–2882, 1998.
- [9] Robert M. Metzger, Bo Chen, Ulf Höpfner, M.V. Lakshmikantham, Dominique Vuillaume, Tsuyoshi Kawai, Xiangli Wu, Hiroaki Tachibana, Terry V. Hughes, Hiromi Sakurai, Jeffrey W. Baldwin, Christina Hosch, Micheal P. Cava, Ludwig Brehmer, Geoffrey J. Ashwell. Unimolecular electrical rectification in Hexadecylquinolinium tricyanoquinodimethanide. *Journal of the American Chemical Society*, 119 : 10455–10466, 1997.
- [10] Mark A. Reed, J. Chen, A.M. Rawlett, D.W. Price, J.M. Tour. Molecular random access memory cell. *Applied Physics Letters*, 78(23) : 3735–3737, 2001.
- [11] Phillip J. Kuekes, R. Stanley Williams, James R. Heath. Molecular wire crossbar memory. U.S. Patent, 2000.
- [12] Noriaki Oyabu, Oscar Custance, Insook Yi, Yasuhiro Sugawara, Seizo Morita. Mechanical vertical manipulation of selected single atoms by soft nanoindentation using near contact atomic force microscopy. *Physical Review Letters*, 90(17) : 176102–1–4, 2003.
- [13] Dennis C. Jacobs. Tips for moving single molecules. *Nature*, 423() : 488–489, 2003.
- [14] Supriyo Datta, Weidong Tian, Seunghun Hong, R. Reifenger, Jason I. Henderson, Clifford P. Kubiak. Current-voltage characteristics of self-assembled monolayers by scanning tunneling microscopy. *Physical Review Letters*, 79(13) : 2530–2533, 1997.
- [15] J. Reichert, R. Ochs, D. Beckmann, H.B. Weber, M. Mayor, H.V. Löhneysen. Driving current through single organic molecules. *Physical Review Letters*, 88(17) : 176804–1–4, 2002.
- [16] Mark A. Reed, C. Zhou, C.J. Muller, T.P. Burgin, J.M. Tour. Conductance of a molecular junction. *Science*, 278 : 252–254, 1997.
- [17] Supriyo Datta. *Electronic transport in mesoscopic systems*. Cambridge University Press, United Kingdom, 1995.

- [18] David K. Ferry, Stephen M. Goodnick. *Transport in nanostructures*. Cambridge University Press, United Kingdom, 1997.
- [19] L.A. Bumm, J.J. Arnold, M.T. Cygan, T.D. Dunbar, T.P. Burgin, L. Jones II, D.L. Allara, J.M. Tours, P.S. Weiss. Are single molecular wires conducting? *Science*, 271 : 1705–1707, 1996.
- [20] C. Zhou, M.R. Deshpande, M.A. Reed, L. Jones II, J.M. Tour. Nanoscale metal/self-assembled monolayer/metal heterostructures. *Applied Physics Letters*, 71(5) : 611–613, 1997.
- [21] George M. Whitesides, Bartosz Grzybowski. Self-assembly at all scales. *Science*, 295 : 2418–2421, 2002.
- [22] John R. Fredericks, Andrew D. Hamilton. *Comprehensive supramolecular chemistry*, volume 9, chapter 16, pages 565–594. Elsevier, Oxford, 1996.
- [23] Qian Miao, Thuc-Quyen Nguyen, Takao Someya, Graciela B. Blanchet, Colin Nuckolls. Synthesis, assembly, and thin film transistors of dihydrodiazapentacene : An isostructural motif for pentacene. *Journal of the American Chemical Society*, 125(34) : 10284–10287, 2003.
- [24] Johannes V. Barth, Jens Weckesser, Chengzhi Cai, Peter Guenter, Lurkas Buergi, Olivier Jeandupeux, Klaus Kern. Building supramolecular nanostructures at surfaces by hydrogen bonding. *Angewandte Chemie International Edition*, 39(7) : 1230–1234, 2000.
- [25] Christopher A. Hunter, Jeremy K.M. Sanders. The nature of $\pi - \pi$ interactions. *Journal of the American Chemical Society*, 112 : 5525–5534, 1990.
- [26] Wei Wang, Jason J. Han, Li-Qiong Wang, Lin-Song Li, Wendy J. Shaw, Alexander D. Q. Li. Dynamic $\pi - \pi$ stacked molecular assemblies emit from green to red colors. *Nano Letters*, 3(4) : 455–458, 2003.
- [27] Lisa F. Newcomb, Samuel H. Gellman. Aromatic stacking interactions in aqueous solution : evidence that neither classical hydrophobic effects nor dispersion forces are important. *Journal of the American Chemical Society*, 116 : 4993–4994, 1994.
- [28] Kevin M. Guckian, Barbara A. Schweitzer, Rex X.-F. Ren, Charles J. Sheils, Pamela L. Paris, Deborah C. Tahmassebi, Eric T. Kool. Experimental measu-

- rement of aromatic stacking affinities in the context of duplex DNA. *Journal of the American Chemical Society*, 118 : 8182–8183, 1996.
- [29] C.D. Dimitrakopoulos, D.J. Masearo. Organic thin-film transistors : A review of recent advances. *IBM Journal of Research and Development*, 45(1) : 11–27, 2001.
- [30] Shreyasi Lahiri, Julie L. Thompson, Jeffrey S. Moore. Solvophobicity driven π -stacking of phenylene ethylene macrocycles and oligomers. *Journal of the American Chemical Society*, 122 : 11315–11319, 2000.
- [31] Andrew M. Davis, Simon J. Teague. Hydrogen bonding, hydrophobic interactions, and failure of the rigid receptor hypothesis. *Angewandte Chemie International Edition*, 38 : 736–749, 1999.
- [32] Fei Luo, George C. McBane, Geunsik Kim, Clayton F. Giese, W. Ronald Gentry. The weakest bond : Experimental observation of helium dimer. *The Journal of Chemical Physics*, 98(4) : 3564–3567, february 1993.
- [33] Bernhard Brutschy, Pavel Hobza. Van Der Waals molecules 3 : Introduction. *Chemical reviews*, 100(11) : 3861–3862, 2000.
- [34] Charles Kittel. *Physique de l'état solide*, chapter 3, pages 59–60. Dunod, Paris, 7 edition, 1998.
- [35] Eugen R. Zubarev, Martin U. Pralle, Eli D. Sone, Samuel I. Stupp. Self-Assembly of dendron rodcoil molecules into nanoribbons. *Journal of the American Chemical Society*, 123 : 4105–4106, 2001.
- [36] Tomoji Kawai, Hiroyuki Tanaka, Takaomi Nakagawa. Low dimensional self-organization of DNA-base molecules on Cu(111) surfaces. *Surface Science*, 386 : 124–136, 1997.
- [37] Matthias Böhrringer, Karina Morgenstern, Wolf-Dieter Schneider, Richard Berndt, Francesco Mauri, Alessandro De Vita, Robert Car. Two-dimensional self assembly of supramolecular clusters and chains. *Physical Review Letters*, 83(2) : 324–327, 1999.
- [38] Nicholas Camillone III, Christopher E. D. Chidsey, Gang-yu Liu, Giacinto Scoles. Sperlattice structure at the surface of a monolayer of octadecanethiol

- self-assembled on Au(111). *The Journal of Chemical Physics*, 98(4) : 3503–3511, 1993.
- [39] G. E. Poirier, M. J. Tarlov. The c(4X2) superlattice of n-alkanethiol monolayers self-assembled on Au(111). *Langmuir*, 10(9) : 2853–2856, 1994.
 - [40] Claus Fuxen, Wasleed Azzam, Ralf Arnold, Gregor Witte, Andreas Terfort, Christof Wöll. Structural characterization of organothiolate adlayers on gold : the case of rigid, aromatic backbones. *Langmuir*, 17 : 3689–3695, 2001.
 - [41] Rainer Haag, Maria Anita Rampi, R. Erik Holmlin, George M. Whitesides. Electrical breakdown of aliphatic and aromatic self-assembled monolayers used as nanometer-thick organic dielectrics. *Journal of the American Chemical Society*, 121 : 7895–7906, 1999.
 - [42] T. Vondrack, H. Wang, P. Winget, C. J. Cramer, X.-Y. Zhu. Interfacial electronics structure in thiolate self-assembled monolayers : Implication for molecular electronics. *Journal of the American Chemical Society*, 122 : 4700–4707, 2000.
 - [43] Robert A. Wolkow. Controlled molecular adsorption on silicon : laying a foundation for molecular devices. *Annual Review of Physical Chemistry*, 50 : 413–441, 1999.
 - [44] R.L. Greene G.B. Street. Superconductivity in polysulfur Nitride (SN)_x. *Physical Review Letters*, 34(10) : 577–579, 1975.
 - [45] Hideki Shirakawa, Edwin J. Louis, Alan G. MacDiarmid, Chwan K. Chiang, Alan J. Heeger. Synthesis of electrically conducting organic polymers : halogen derivatives of polyacetylene. *Chemical Communications*, pages 578–580, 1977.
 - [46] Terje A. Skotheim. *Handbook of Conducting Polymers*, volume 1-2, chapter 10-13-25. Marcel Dekker inc., New York, 1986.
 - [47] V. Saxena, B.D. Malhotra. Prospects of conducting polymers in molecular electronics. *Current Applied Physics*, 3 : 293–305, 2003.
 - [48] P.L. Burn, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.H. Friend, A.B. Holmes. Studies of the efficient synthesis of poly(phenylenevinylene)(PPV) and poly(dimethoxy phenylenevinylene)(Dimethoxy-ppv). *Synthetic Metals*, 41-43 : 261–264, 1991.
 - [49] Antonio Facchetti, Myung-Han Yoon, Charlotte L. Stern, Howard E. Katz, Tobin J. Marks. Building blocks for n-type organic electronics : Regiochemi-

- cally modulated inversion of majority carrier sign in perfluoroarene-modified polythiophene semiconductors. *Angewandte Chemie International Edition*, 42 : 3900–3903, 2003.
- [50] J. Manassen, Sh. Khalif. Organic polymers. Correlation between their structure and catalytic activity in heterogeneous systems. 2. Models for dehydrogenation catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 88(9) : 1943–1947, 1966.
 - [51] Edward Leete, Oluchukwu Ekechukwu, Peter Delvigs. Linear Indanthrone and related phenazines. *Journal of Organic Chemistry*, 31 : 3734–3739, 1966.
 - [52] Joyce G. Laquindanum, Howard E. Katz, Andrew J. Lovinger. Synthesis, morphology, and field effect mobility of anthradithiophenes. *Journal of the American Chemical Society*, 120 : 664–672, 1998.
 - [53] R.C. Haddon, X. Chi, M.E. Itkis, J.E. Anthony, D.L. Eaton, T. Siegrist, C.C. Mattheus, T.T.M. Palstra. Band electronic structure of one- and two-dimensional pentacene molecular crystal. *Journal of Physical Chemistry B*, 106(33) : 8288–8292, 2002.
 - [54] Colin Reese, Mark Roberts, Mang-mang Ling, Zhenan Bao. Organic thin film transistors. *Materials today*, 7(9) : 20–27, 2004.
 - [55] Christine C. Mattheus, Anne B. Dros, Jacob Baas, Auke Meetsma, Jan L. de Boer, Thomas T. M. Palstra. Polymorphism in pentacene. *Acta Crystallographica section C*, 57 : 939–941, 2001.
 - [56] R.B. Campbell, J. Monteath Robertson, J. Trotter. The crystal and molecular structure of pentacene. *Acta Crystallographica*, 14 : 705–711, 1961.
 - [57] Venkat R. Thalladi, Tanjia Smolka, Annette Gehrke, Roland Boese, Reiner Sustmann. Role of weak hydrogen bonds in the crystal structure of phenazine, 5,10-dihydrophenazine and their 1 :1 and 3 :1 molecular complexes. *New Journal of Chemistry*, 24 : 143–147, 2000.
 - [58] S. Chandrasekhar, G.S. Ranganath. Discotic liquid crystals. *Reports on Progress in Physics*, 53 : 57–84, 1990.
 - [59] A.M. Levelut. Structures des phases mésomorphes formées de molécules discoïdes. *Journal de Chimie Physique*, 80(1) : 149–161, 1983.

- [60] Christopher D. Simpson, Jishan Wu, Mark D. Watson, Klaus Müllen. From graphite molecules to columnar superstructures - an exercise in nanoscience. *Journal of Materials Chemistry*, 14 : 494–504, 2004.
- [61] D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Häussling, K. Siemensmeyer, K.H. Etzbach, H. Ringsdorf, D. Haarer. Fast photoconduction in the highly ordered columnar phase of a discotic liquid crystal. *Nature*, 371(8) : 141–143, 1994.
- [62] Mark L. Bushey, Austin Hwang, Peter W. Stephens, Colin Nuckolls. Enforced stacking in crowded arenes. *Journal of the American Chemical Society*, 123 : 8157–8158, 2001.
- [63] Alain Rochefort, Richard Martel, Pheadon Avouris. Electrical switching in π -resonant 1D intermolecular channels. *Nano Letters*, 2(8) : 877–880, 2002.
- [64] G.P. Lopinski, D.D.M. Wayner, R.A. Wolkow. Self-directed growth of molecular nanostructures on silicon. *Nature*, 406 : 48–51, 2000.
- [65] Jean-Marie Lehn. *Supramolecular chemistry*, chapter 9. Weinheim, Germany, 1995.
- [66] Mark L. Bushey, Thuc-Quyen Nguyen, Colin Nuckolls. Synthesis, self-assembly, and switching of one-dimensional nanostructures from new crowded aromatics. *Journal of the American Chemical Society*, 125 : 8264–8269, 2003.
- [67] Mark L. Bushey, Austin Hwang, Peter W. Stephens, Colin Nuckolls. The consequences of chirality in crowded arenes - macromolecular helicity, hierarchical ordering, and directed assembly. *Angewandte Chemie International Edition*, 41(15) : 2828–2831, 2002.
- [68] Thuc-Quyen Nguyen, Mark L. Bushey, Louis E. Brus, Colin Nuckolls. Tuning intermolecular attraction to create polar order and one-dimensional nanostructures on surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 124 : 15051–15054, 2002.
- [69] Fiona Sim, Alain St-Amant, Imre Papai, Dennis R. Salahub. Gaussian Density Functional Calculations on Hydrogen-Bonded Systems. *Journal of the American Chemical Society*, 114 : 4391–4400, 1992.

- [70] Ralf Stowasser, Roald Hoffmann. What do the Kohn-Sham orbitals and eigenvalues mean? *Journal of the American Chemical Society*, 121 : 3414–3420, 1999.
- [71] W. Kohn, A.D. Becke, R.G. Parr. Density functional theory of electronic structure. *Jouranal of physical chemistry*, 100 : 12974–12980, 1996.
- [72] E.J. Baerends, O.V. Gritsenko. A Quantum Chemical View of Density Functional Theory. *The Journal of Physical Chemistry A*, 101(30) : 5383–5403, 1997.
- [73] Ira N. Levine. *Quantum Chemistry*. Prentice Hall, New Jersey, 5 edition, 1991.
- [74] Axel D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *Journal of chemical physics*, 98(7) : 5648–5652, 1993.
- [75] Andrew T. Pudzianowski. A Systematic Appraisal of Density Functional Methodologies for Hydrogen Bonding in Binary Ionic Complexes. *Journal of Physical Chemistry*, 100 : 4781–4789, 1996.
- [76] Michael J. S. Dewar, Walter Thiel. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters. *Journal of the American Chemical Society*, 99(15) : 4899–4907, 1977.
- [77] James J. P. Stewart. Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method. *Journal of Computational Chemistry*, 10(2) : 209–220, 1989.
- [78] John P. Perdew, Mel Levy. Comment on "Significance of the highest occupied Kohn-Sham eigenvalue". *Physical Review B*, 56(24) : 16021–16028, 1997.
- [79] C.F. Matta, R.J. Gillespie. Understanding and interpreting molecular electron density distributions. *Journal of Chemical Education*, 79(9) : 1141–1152, 2002.
- [80] N. David Mermin Neil W. Ashcroft. *Solid state physics*. Brooks/Cole Thomson learning, 1976.
- [81] Hong Guo, Dennis Salahub. Cooperative Hydrogen Bonding and Enzyme Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 37(21) : 2985–2990, 1998.
- [82] Shujiang Yang, Pavel Ollishevski, Miklos Kertesz. Bandgap calculations for conjugated polymers. *Synthetic Metals*, 141 : 171–177, 2004.
- [83] A.J. Heeger, S. Kivelson, J.R. Schrieffer, W.-P. Su. Solitons in conducting polymers. *Reviews of Modern Physics*, 60(3) : 781–851, 1988.

- [84] P. Puschnig, C. Ambrosch-Draxl, G. Heimel, E. Zojer, R. Resel, G. Leising, M. Kriechbaum, W. Graupner. Pressure studies on the intermolecular interactions in biphenyl. *Synthetic Metals*, 116 : 327–331, 2001.
- [85] Sébastien Hamel. Communication privée, 2005.
- [86] Richard Martel. Communication privée, 2004.
- [87] Samuel Francis Boys. Electronic wavefunctions. I. A general method of calculation for stationary states of any molecular system. *The Royal Society Publications*, A200 : 542–554, 1950.
- [88] Ward Cheney, David Kincaid. *Numerical mathematics and computing*, chapter 14, page 563. Brooks/Cole, Pacific grove, California, 4 edition, 1999.
- [89] R.S. Mulliken, W.C. Ermler. *Diatomic molecules : Results of Ab initio calculations*, chapter , pages 36–38,88–89. Academic Press,, New York, edition, 1977.
- [90] G. Schaftenaar, J.H. Noordik . Molden : a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures. *Journal of Computer-Aided Molecular Design*, 14(2) : 123–134, 2000.
- [91] Michael W. Schmidt, Kim K. Baldridge, Jerry A. Boatz, Steven T. Elbert, Mark S. Gordon, Jan H. Jensen, Shiro Koseki, Nikita Matsunaga, Kiet A. Nguyen, Shujun Su, Theresa L. Windus, Michel Dupuis, John A. Montgomery Jr. General atomic and molecular electronic structure system. *Journal of Computational Chemistry*, 14(11) : 1347–1363, 1993.
- [92] Kendall, R.A. ; Aprà, E. ; Bernholdt, D.E. ; Bylaska, E.J. ; Dupuis, M. ; Fann, G.I. ; Harrison, R.J. ; Ju, J. ; Nichols, J.A. ; Nieplocha, J. ; Straatsma, T.P. ; Windus, T.L. ; . High Performance Computational Chemistry : an Overview of NWChem a Distributed Parallel Application. *Computer Physics Communications*, 128 : 260–283, 2000.
- [93] S. Portmann, Hans Peter Lüthi. MOLEKEL : An Interactive Molecular Graphics Tool. *Chimia*, 54 : 766–769, 2000.

Annexe A

Compléments théoriques

A.1 Fonctions de base

Les méthodes Hartree-Fock et DFT débutent les calculs avec un choix de fonctions de base χ_s , qui sont utilisées pour exprimer les orbitales moléculaires comme

$$\varphi_i = \sum_{s=1}^b c_{si} \chi_s \quad (\text{A.1})$$

Le choix de la fonction de base aura des conséquences sur la qualité des résultats que nous obtiendrons. Une fonction de base plus étendue donnera des résultats plus proches de la réalité, mais ils demanderont beaucoup plus de temps de calcul.

Pour faire le calcul, on substitue des fonctions de bases centrées sur leur atome d'origine à la place de la fonction d'onde et ensuite on résout le système (la molécule) en considérant la combinaison linéaire de toutes ces fonctions. Pour accélérer les calculs, il fut proposé [87] d'utiliser des fonctions de type gaussienne (*gaussian type functions*) au lieu de celles de type de déterminant de Slater (STO : *Slater type orbitals*) comme utilisées en théorie. On justifie cette proposition par le fait que le produit de deux fonctions gaussiennes centrées à des points différents est une fonction gaussienne centrée à un autre point. De cette manière, toutes les intégrales de répulsion électronique de deux électrons à 3 et à 4 centres sont réduites à 2 centres.

Une fonction gaussienne cartésienne centrée sur un atome b est définie comme

$$g_{ijk} = N x_b^i y_b^j z_b^k e^{-\alpha r_b^2} \quad N = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} \left[\frac{(8\alpha)^{i+j+k} i! j! k!}{(2i)!(2j)!(2k)!} \right] \quad (\text{A.2})$$

où i, j, k , sont des entiers non négatifs α est un exposant orbital positif, x_b, y_b, z_b sont des coordonnées cartésiennes ayant le noyau de l'atome b comme origine et N une constante de normalisation.

Quand $i + j + k = 0$, la fonction de type gaussienne représente une orbitale gaussienne de type s car elle approxime une orbitale atomique s , lorsque $i + j + k = 1$ on a affaire à une orbitale gaussienne de type p pour la même raison. Pour $i + j + k = 2$ on aura une orbitale gaussienne de type d et ainsi de suite. On peut noter qu'il n'y a aucun nombre quantique dans l'expression g_{ijk} .

Une fonction gaussienne n'a pas le creux désiré à son origine (emplacement du noyau), le résultat est alors erroné pour les faibles valeurs de r_b . On doit alors utiliser des combinaisons linéaires de plusieurs fonctions gaussiennes pour bien modéliser une orbitale atomique.

La terminologie des ensembles de fonctions de base de type gaussienne est la suivante : au lieu d'utiliser une seule fonction gaussienne comme fonction de base, on utilise une combinaison linéaire de quelques gaussiennes comme fonction de base.

$$\chi_r = \sum_u d_{ur} g_u \quad (\text{A.3})$$

où les g_u sont des fonctions gaussiennes cartésiennes (comme nous les avons définies précédemment) étant toutes centrées sur le même atome, ayant les mêmes constantes i, j, k mais ayant des exposants α différents. Le coefficient de contraction d_{ur} est gardé constant au cours des calculs et ainsi χ_r est dénommée une fonction de base de type gaussienne contractée et les g_u sont alors dénommées gaussiennes primitives. Cette procédure a pour but de réduire le nombre de coefficients variationnels à déterminer, ce qui permet de réduire les temps de calcul sans perte notable de précision (des résultats) si les coefficients de contraction sont bien choisis.

On va parler d'un ensemble de bases séparées (*split-valence set*) quand on utilise deux (ou plus) fonctions de base orbitale (de type gaussienne ou de type Slater) pour construire les états de valence, mais d'une seule fonction de base orbitale pour les états de cœur (pas de valence). Les états de valence peuvent alors varier entre les deux fonctions avec lesquelles on les a définis (voir figure A.1). On a donc un ensemble de bases qui a une description minimale pour les états de cœur et une plus raffinée pour les états de valence. Cette séparation a lieu pour corriger le fait qu'un

ensemble de bases minimales ne permet pas de changement des fonctions de base en réponse à un changement de l'environnement moléculaire.

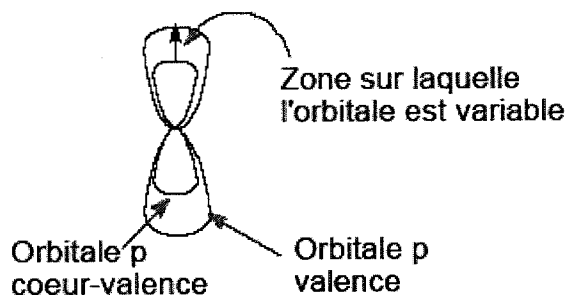


Figure A.1: Fonction de base *split valence*. On utilise deux fonctions de base pour construire l'état de valence.

L'ensemble de bases 6-31G utilise une combinaison linéaire de six gaussiennes primitives dans chaque fonction de type gaussienne contractée pour décrire les états de cœur et construit ensuite l'état de valence par une fonction de type gaussienne contractée (celle colée sur le cœur ou la cœur-valence) construite par une combinaison linéaire de trois gaussiennes primitives et une autre (celle la plus éloignée du cœur ou valence) composée par une seule gaussienne primitive. L'ensemble de bases 6-311G fait la même chose sauf que les états de valence sont construits avec trois fonctions de type gaussienne contractée : la cœur valence défini par trois gaussiennes primitives, une deuxième plus haute en énergie (et plus loin statistiquement parlant du cœur) défini par une seule gaussienne primitive et une troisième encore plus haute en énergie définie par une seule gaussienne primitive.

A.2 Optimisations géométriques

Si on considère l'énergie électronique d'une molécule (incluant la répulsion entre les noyaux) qu'on cherche à minimiser d'une manière ou d'une autre, l'état dans lequel l'énergie est minimale est dénommé géométrie d'équilibre. C'est la configuration spatiale des noyaux des atomes dans la molécule qui déterminera cette structure.

La géométrie d'une molécule non linéaire composée de N atomes (donc N noyaux) est définie par $3N - 6$ coordonnées nucléaires indépendantes $q_1, q_2, q_3, \dots, q_{3N-6}$

et son énergie électronique U est une fonction dont les coordonnées nucléaires sont les variables. On a retiré 6 au nombre de coordonnées nucléaires, car 3 degrés de liberté de translation et 3 degrés de liberté de rotation laissent l'énergie moléculaire U invariante. La fonction U nous donne ce que nous appellerons la surface d'énergie potentielle de la molécule, car U est le terme de l'équation

$$\hat{H}_N \psi_N = E \psi_N \quad (\text{A.4})$$

$$\hat{H}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + U(q_{\alpha}) \quad (\text{A.5})$$

qui est l'équation de Schrödinger incluant le terme de mouvement des noyaux. Si nous n'avons que deux variables pour les noyaux de notre système, notre surface d'énergie potentielle $U(q_1, q_2)$ serait une surface dans un espace à 3 dimensions régulier (que nous n'avons pas de mal à nous représenter). Malheureusement, cela n'arrive que très rarement et plus souvent notre fonction U sera une hyper surface dans un hyperspace de $3N - 6$ dimensions. Pour trouver U il faudrait résoudre l'équation de Schrödinger pour une infinité de configurations des noyaux ce qui est une tâche impossible à réaliser. Lorsqu'on calcule la valeur de U pour une configuration particulière des noyaux, on dira qu'on fait un calcul de point singulier (*single-point calculation*) étant donné que cela nous donne un point de la surface; l'énergie électronique de cette configuration particulière des noyaux.

Un angle dièdre défini par quatre atomes A-B-C-D est l'angle entre la projection du lien interatomique A-B et la projection du lien interatomique C-D dans un plan perpendiculaire au lien interatomique B-C. Lorsque tous les angles dièdres définis par chaque lien atomique d'une molécule sont connus, on a une conformation d'une molécule. Lorsqu'une conformation correspond à un minimum sur la surface d'énergie potentielle (local ou global) on l'appelle un conformère.

Plusieurs algorithmes mathématiques existent pour trouver des minima locaux de fonctions de plusieurs variables. Ces procédures trouveront un minimum à partir des valeurs des variables qu'on leur donne initialement pour la géométrie moléculaire, ils trouveront les minima locaux dans les environs (le voisinage) de la géométrie qu'on suppose initialement (celle à partir de laquelle l'optimisation commence). Ces procédures de recherche de minima s'appellent optimisation de géométrie (*geometry*

optimization) ou minimisation de l'énergie (*energy minimization*). Pour trouver le minimum global d'une grosse molécule, on doit essayer plusieurs conformations pour s'assurer d'avoir exploré la plus grande partie de la surface d'énergie potentielle. Cette tâche se révélera souvent impossible à exécuter étant donné l'infini des possibilités de conformation et l'exigence des temps de calcul pour trouver un minimum. De plus, il se peut que le minimum global de la géométrie d'une molécule soit un conformère totalement inusité, imprévisible à partir des connaissances actuelles et auquel le chercheur ne pensera pas pour donner une conformation de départ.

Pour trouver un minimum sur une surface d'énergie potentielle on doit calculer la fonction U et sa dérivée dans un certain domaine. Le calcul des $3N - 6$ dérivées partielles de U par rapport à chacune de ses $3N - 6$ variables respectivement, définit un ensemble qui crée un vecteur (dans un espace de $3N - 6$ dimensions) qu'on appelle le gradient de U . La direction inverse de celle indiquée par le vecteur est celle d'un point (de $3N - 6$ coordonnées) où l'énergie sera moindre (en fait, le gradient pointe dans la direction où la fonction est la plus croissante). On calcule ensuite U à plusieurs points dans cette direction, on ajuste un polynôme à la série de points où nous avons calculé des valeurs de U et on trouve le minimum de ce polynôme. La distance entre le minimum de ce polynôme et l'endroit où nous avons calculé le gradient définit la longueur du pas que nous avons fait sur la surface de potentiel. À partir de ce point, nous recommençons cette procédure et ainsi de suite jusqu'à ce que le gradient soit numériquement nul (ce qui veut dire que chaque dérivée partielle est nulle). Cette méthode s'appelle la descente escarpée (*steepest descent*). La méthode du gradient conjugué est une variation du *steepest descent* où, après plusieurs itérations, on utilise une combinaison linéaire des directions indiquées par les gradients calculés dans les itérations précédentes au lieu de ne seulement utiliser la direction donnée par la dernière itération. Cela a pour but de choisir une direction sur la surface d'énergie potentielle qui est le conjugué des directions calculées lors des itérations précédentes, évitant ainsi de partir dans une direction contraire à une direction précalculée, ce qui annulerait à un certain point le travail déjà fait.

Certaines méthodes utilisent aussi l'ensemble des dérivées partielles deuxièmes qui une fois arrangée dans une matrice carrée définit la matrice Hessian [88] ou la matrice de constante de force (Hessian ou *force-constant matrix*). La méthode de

Newton-Raphson (souvent appelée méthode de Newton) utilise la deuxième dérivée en approximant la fonction ($U(q)$) par son développement en série de Taylor terminée par les termes quadratiques. Comme les termes linéaires et quadratiques d'un développement en série de Taylor impliquent la première et deuxième dérivée d'une fonction, la première et deuxième dérivée partielle de notre fonction $U(q)$ sont précisément évaluées lors d'une optimisation utilisant la méthode de Newton. Comme le calcul de dérivées deuxièmes dans un calcul *ab initio* de champ autoconsistant est très exigeant en temps de calcul, les optimisations de géométrie moléculaire *ab initio* utilisent la plupart du temps une méthode de Newton-Raphson modifiée qu'on appelle la méthode quasi-Newton (où quasi-Newton-Raphson où métrique variable). Dans la méthode quasi-Newton, on évite de directement calculer la matrice Hessien en commençant le calcul avec une estimation de la matrice Hessien (ou une supposition), et on améliore graduellement l'estimation en utilisant des informations du gradient calculé à chaque étape de l'optimisation.

Pour optimiser une géométrie en pratique, on débute par modéliser la molécule à l'aide de valeurs empiriques qu'on fixe pour les liens interatomiques, angles et angles dièdres qu'on connaît à partir de données expérimentales ou autres méthodes empiriques, on applique ensuite les méthodes que nous venons de décrire.

N'importe quel point de la surface d'énergie potentielle où le gradient est nul est un point stationnaire (où critique). Un point stationnaire sur une surface d'énergie potentielle peut être un minimum, un maximum ou un point de selle. Les maxima sont évités par le fait que les algorithmes suivent la direction inverse au gradient. Les points de selles sont cependant souvent rencontrés. Une manière d'éviter les points de selles est de faire une analyse des modes vibrationnelles de la molécule dans la configuration où elle est. Un point de selle de premier ordre est diagnostiqué par la présence de fréquences imaginaires.

A.3 Analyse de population

Introduite par Mulliken, l'analyse de population est un outil controversé pour l'étude des fonctions d'onde obtenues par calcul de chimie quantique.

Pour un ensemble de fonctions de base $\chi_1, \chi_2, \chi_3, \dots, \chi_b$, chaque orbitale moléculaire

laire φ_i a la forme $\varphi_i = \sum_s c_{si} \chi_s = c_{1i} \chi_1 + c_{2i} \chi_2 + \dots + c_{bi} \chi_b$. Par simplicité assumons que les c_{si} et χ_s sont réels. La densité de probabilité associée à un électron φ_i est :

$$|\varphi_i|^2 = c_{1i}^2 \chi_1^2 + c_{2i}^2 \chi_2^2 + \dots + 2c_{1i}c_{2i} \chi_1 \chi_2 + 2c_{1i}c_{3i} \chi_1 \chi_3 + 2c_{2i}c_{3i} \chi_2 \chi_3 + \dots \quad (\text{A.6})$$

En intégrant cette équation sur tout l'espace (en trois dimensions) et en tenant compte du fait que φ et les χ sont normalisés on obtient

$$1 = c_{1i}^2 + c_{2i}^2 + \dots + 2c_{1i}c_{2i} + 2c_{1i}c_{3i} + 2c_{2i}c_{3i} + \dots \quad (\text{A.7})$$

où les S sont des intégrales de recouvrement :

$$S_{12} = \int \chi_1 \chi_2 dv_1 dv_2, \quad S_{13} = \int \chi_1 \chi_3 dv_1 dv_3, \quad \dots \quad (\text{A.8})$$

Mulliken a alors proposé ceci : un électron provenant de l'orbitale moléculaire φ_i apporte une contribution net de c_{1i}^2 à la population nette dans χ_1 , c_{2i}^2 à la population nette dans χ_2 et contribue $2c_{1i}c_{2i}S_{12}$ à la population de recouvrement entre χ_1 et χ_2 , $2c_{1i}c_{3i}S_{13}$ à la population de recouvrement entre χ_1 et χ_3 , etc.

Supposons qu'il y a n_i électrons dans une orbitale moléculaire φ_i ($n_i = 0, 1, 2$) et définissons $n_{r,i}$ et $n_{r-s,i}$ la contribution en électrons provenant de l'orbitale moléculaire φ_i à la population nette dans χ_r et dans le recouvrement entre χ_r et χ_s respectivement. On aura alors :

$$n_{r,i} = n_i c_{ri}^2, \quad n_{r-s,i} = (2c_{ri}c_{si}S_{rs}) \quad (\text{A.9})$$

en considérant la contribution de chaque orbitale moléculaire occupée, on obtient alors la population nette de Mulliken n_r dans χ_r et la population de recouvrement de Mulliken dans n_{r-s} pour la paire χ_r et χ_s en faisant les sommations suivantes :

$$n_r = \sum_i n_{r,i} \quad \text{et} \quad n_{r-s} = \sum_i n_{r-s,i} \quad (\text{A.10})$$

Il est évident que la sommation des populations nettes et de recouvrement de chaque fonction de base on obtient le nombre d'électrons dans la molécule.

$$\sum_r n_r + \sum_{r>s} \sum_s n_{r-s} = n \quad (\text{A.11})$$

Pour certaines raisons, il est convenable d'ignorer les populations de recouvrement et de redistribuer ces dernières dans les populations nettes associées à une seule

fonction de base. Mulliken a alors proposé de séparer les populations de recouvrement n_{r-s} de manière à ce qu'une demi de la population soit dans une base et l'autre demi dans l'autre. Cette attribution est arbitraire et est encore controversée, car elle mène parfois à des résultats physiquement impossibles [89]. On sépare donc de manière égale le recouvrement entre deux bases à chacune des bases individuelles. On a alors une population brute N_r dans la fonction de base χ_r qui correspond à la population nette n_r plus la demi de chaque population de recouvrement que la fonction de base χ_r occasionne avec les autres fonctions de base :

$$N_r = n_r + \frac{1}{2} \sum_{s \neq r} n_{r-s} \quad (\text{A.12})$$

$$\sum_{r=1}^b N_r = n \quad (\text{A.13})$$

De la même manière, la sommation de toutes les populations brutes égale le nombre d'électrons dans la molécule.

Le résultat le plus utilisé à partir des analyses de population de Mulliken est cependant la population atomique brute N_b qui consiste à additionner la population brute de toutes les fonctions de bases qui sont centrées sur le même atome B.

$$N_B = \sum_{r \in B} N_r \quad (\text{A.14})$$

où $r \in B$ veut dire toute fonction de base centrée sur l'atome B en supposant que nous sommes dans un cas où toutes les fonctions de base sont centrées sur un atome (c'est la plupart des cas). Encore une fois, la somme des populations atomiques brutes égale le nombre d'électrons dans la molécule.

On définira alors la charge atomique nette q_B d'un atome B avec nombre atomique Z_B :

$$q_B \equiv Z_B - N_B \quad (\text{A.15})$$

A.4 Potentiel électrostatique moléculaire

Le potentiel électrique φ à un point P dans l'espace est défini par la quantité de travail qu'il faut faire pour amener une charge infinitésimale Q_t de l'infini au

point P : $\varphi_p \equiv \frac{w_{\infty \rightarrow P}}{Q_t}$. L'énergie potentielle électrique V d'une charge au point P est alors $\varphi_p Q_t$. À partir de la définition de φ_p on trouve que le potentiel électrique dans l'espace entourant une charge ponctuelle Q est

$$\varphi_1 = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 d} \quad (\text{A.16})$$

où d est la distance entre le point P et la charge. À partir de cette définition, le potentiel électrique devient une fonction d'un point dans l'espace (coordonnées du point P).

Si nous supposons que notre système est composé d'une seule charge Q_A située au point (x_A, y_A, z_A) alors le potentiel deviendra $\varphi_1 = \frac{Q_A}{4\pi\epsilon_0 r_{1A}}$, où r_{1A} est la distance entre le point A et le point 1 avec les coordonnées (x_1, y_1, z_1) . Si notre système est composé de plusieurs charges ponctuelles, elles contribuent alors tous à φ

$$\varphi_1 = \sum_i \frac{Q_i}{4\pi\epsilon_0 r_{1i}} \quad (\text{A.17})$$

La définition se complique un peu lorsqu'on a affaire à une molécule, car on a alors une collection de charges ponctuelles positives fixées dans l'espace (les noyaux) et une distribution d'électrons étendue sur toute la molécule. Précisons que les calculs de chimie quantique se font dans des conditions hypothétiques de 0 degré K et qu'aucune thermodynamique n'agit sur le système, c'est pourquoi on considère les noyaux comme fixés, seuls les électrons ont leur liberté. On sait que les électrons sont plus ou moins des charges ponctuelles et que la distribution de ces derniers sur l'environnement de la molécule n'est pas nécessairement continue, mais l'approximation d'un nuage électronique de densité $\rho(x, y, z)$ est une approximation satisfaisante lorsqu'on considère l'interaction entre deux molécules pas trop rapprochées l'une de l'autre. La probabilité de trouver un électron d'une molécule dans un espace infinitésimal $dV = dx dy dz$ est alors ρdV . La quantité de charges électroniques incluses dans dV est alors $-e\rho dV$. Compte tenu de ces faits, si on considère la contribution des noyaux α et de toute la densité d'électrons sur tout l'espace, le potentiel électrique moléculaire devient :

$$\varphi(x_1, y_1, z_1) = \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e}{4\pi\epsilon_0 r_{1\alpha}} - e \int \int \int \frac{\rho(x_2, y_2, z_2)}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dx_2 dy_2 dz_2 \quad (\text{A.18})$$

où r_{12} est la distance entre le point 1 et le point 2 qui sont respectivement les points où nous calculons le potentiel et le point où nous considérons la densité électronique. Même si ce n'est autre chose que le potentiel électrique de la molécule, les chimistes appellent la plupart du temps ce potentiel, le potentiel électrostatique moléculaire.

Pour calculer cette valeur, la fonction d'onde du système est calculée une fois la géométrie d'équilibre déterminée (indépendamment de la méthode utilisée pour trouver cette géométrie), on calcule ensuite la densité électronique à partir de l'équation 2.26 vue précédemment.

A.5 Moment dipolaire

Pour définir le moment dipolaire de manière quantique, supposons que nous ayons un champ électrique uniforme externe $\mathbf{E}$ qui agit sur une molécule ou un atome et analysons les conséquences sur l'énergie du système (pour définir l'opérateur Hamiltonien, nous utilisons la formulation classique de l'énergie).

La force conséquente d'un champ électrique $\mathbf{E}$ agissant sur une charge Q est $\mathbf{F} = \frac{Q}{\epsilon_0} \mathbf{E}$. Supposons que le champ agit dans la direction z : $\mathbf{E} = E_z \mathbf{k}$. L'énergie potentielle V en découlant sera :

$$\frac{dV}{dz} = -F_z = -QE_z \quad V = -QE_z z \quad (\text{A.19})$$

Pour un système de charges ponctuelles on aura alors :

$$V = -E_z \sum_i Q_i z_i \quad (\text{A.20})$$

où z_i est la coordonnée en z de la charge ponctuelle Q_i . Pour un champ électrique pointant dans une direction arbitraire : $\mathbf{E} = E_x \mathbf{i} + E_y \mathbf{j} + E_z \mathbf{k}$ on a :

$$V = -E_x \sum_i Q_i x_i - E_y \sum_i Q_i y_i - E_z \sum_i Q_i z_i = -\mathbf{E} \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}_{cl} \quad (\text{A.21})$$

Ceci est l'expression classique de l'énergie conséquente d'un dipôle subissant un champ électrique uniforme.

Pour calculer son action dans le cadre de la mécanique quantique, nous utilisons la théorie des perturbations. La perturbation $\hat{H}'$ correspondante sera $\hat{H}' = -\mathbf{E} \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}$,

où l'opérateur du moment dipolaire $\hat{\mu}$ est :

$$\hat{\mu} = \sum_i Q_i \hat{r}_i = i\hat{\mu}_x + j\hat{\mu}_y + k\hat{\mu}_z \quad (\text{A.22})$$

$$\hat{\mu}_x = \sum_i Q_i x_i, \quad \hat{\mu}_y = \sum_i Q_i y_i, \quad \hat{\mu}_z = \sum_i Q_i z_i \quad (\text{A.23})$$

La correction en énergie du premier ordre devient alors :

$$E^{(1)} = -\mathbf{E} \cdot \int \psi^{(0)*} \hat{\mu} \psi^{(0)} d\tau \quad (\text{A.24})$$

où $\psi^{(0)}$ est la fonction d'onde non perturbée. En comparant les équations A.24 et A.21, on trouve la définition quantique du moment dipolaire correspondante à son équivalent classique $\hat{\mu}_{cl}$:

$$\mu = \int \psi^{(0)*} \hat{\mu} \psi^{(0)} d\tau \quad (\text{A.25})$$

Si nous considérons la correction en énergie du deuxième ordre nous n'obtiendrons pas une expression aussi simple. On peut dire que l'expression que nous avons est le moment dipolaire permanent du système et que l'application d'un champ électrique modifie la fonction d'onde de manière à induire un moment dipolaire électrique s'additionnant au moment dipolaire permanent. Ce moment dipolaire induit correspondrait à la correction du deuxième ordre en énergie. Le moment dipolaire induit est relié au champ électrique par la relation :

$$\mu_{ind} = \alpha \mathbf{E} \quad (\text{A.26})$$

où α est défini comme la polarisabilité du système.

On a alors que le moment dipolaire d'une molécule dans l'état el est :

$$\mu = \int \psi_{el}^* \hat{\mu} \psi_{el} d\tau_{el} \quad (\text{A.27})$$

L'opérateur du moment dipolaire dépend de la position de toutes les charges dans la molécule, donc si r_α est le vecteur de position d'un noyau de nombre atomique Z_α et r_i le vecteur de position d'un électron i . On voit alors que l'opérateur de moment dipolaire dépend de la position des noyaux tout comme la fonction d'onde, pour indiquer cela on appelle souvent la relation A.27 la fonction du moment dipolaire de la molécule. Dans notre cas, comme nous l'avons mentionné, les noyaux sont considérés comme fixes et seulement les électrons ont une liberté de mouvement.

Si on applique notre expression de l'opérateur de moment dipolaire pour trouver le moment dipolaire qu'il définit sur notre système on obtient :

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\mu} &= \int \psi_{el}^* \sum_i (-e\mathbf{r}_i) \psi_{el} d\tau_{el} + \sum_{\alpha} Z_{\alpha} e \mathbf{r}_{\alpha} \int \psi_{el}^* \psi_{el} d\tau_{el} \\ &= -e \int |\psi_{el}|^2 \sum_i \mathbf{r}_i d\tau_{el} + e \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \mathbf{r}_{\alpha}\end{aligned}\quad (\text{A.28})$$

on peut démontrer que pour une fonction $B(\mathbf{r}_i)$ des coordonnées spatiales x_i, y_i, z_i [73] :

$$\int \psi^* \sum_{i=1}^n B(\mathbf{r}_i) \psi d\tau = \int \rho(\mathbf{r}) B(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{A.29})$$

On trouve alors pour le moment dipolaire :

$$\boldsymbol{\mu} = -e \int \int \int \rho(x, y, z) \mathbf{r} dx dy dz + e \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \mathbf{r}_{\alpha} \quad (\text{A.30})$$

où ρ est la densité de probabilité électronique.

Annexe B

Coordonnées cartésiennes des atomes dans différents conformères

B.1 Le monomère et ses approximations

B.1.1 L'approximation $R - (H)_3$ optimisée avec DFT 6-311G

36 atomes

Tableau B.1: Matrice XYZ du monomère $R - (H)_3$ optimisé par DFT 6-311G.

Atome	X	Y	Z
C	1,418154	-0,002463	-0,119718
C	0,698692	1,206113	-0,129282
C	-0,706944	1,229389	-0,119718
C	-1,393871	0,002029	-0,129282
C	-0,711210	-1,226926	-0,119718
C	0,695179	-1,208142	-0,129282
O	1,380180	2,415654	-0,295751
C	1,777432	3,165446	0,917437
C	-1,486398	2,518659	-0,114623
N	-1,049144	3,497327	-0,951741
O	-2,782108	-0,012556	-0,295751
C	-3,630073	-0,043422	0,917437
C	-1,438024	-2,546588	-0,114623
N	-2,504202	-2,657248	-0,951740
O	1,401928	-2,403098	-0,295751
C	1,852641	-3,122024	0,917437
C	2,924422	0,027929	-0,114623

N	3,553346	-0,840078	-0,951741
O	-2,495087	2,678999	0,610878
O	-1,072538	-3,500308	0,610878
O	3,567625	0,821309	0,610878
H	2,218807	4,083575	0,543504
H	0,899078	3,387148	1,525023
H	2,512199	2,579265	1,458615
H	-3,489809	0,885996	1,458615
H	-4,645883	-0,120244	0,543504
H	-3,382895	-0,914950	1,525023
H	2,427076	-3,963331	0,543504
H	2,483817	-2,472199	1,525023
H	0,977610	-3,465261	1,458615
H	-3,004390	-3,530152	-0,963769
H	-1,555006	4,366954	-0,963769
H	4,559396	-0,836802	-0,963769
H	-0,149609	3,428557	-1,397726
H	3,044021	-1,584713	-1,397726
H	-2,894413	-1,843843	-1,397726

B.1.2 L'approximation $R-(CH_3)_3$ optimisée avec DFT 6-311G

45 atomes

Tableau B.2: Matrice XYZ du monomère $R-(CH_3)_3$ optimisé par DFT 6-311G.

Atome	X	Y	Z
C	1,418037	0,003067	0,015754
C	0,694181	1,207438	0,007496
C	-0,711674	1,226523	0,015754
C	-1,392763	-0,002541	0,007496
C	-0,706363	-1,229589	0,015754
C	0,698582	-1,204898	0,007496
O	1,401082	2,404507	-0,157412
C	1,850372	3,116043	1,060401
C	-1,438736	2,545778	0,031110
N	-2,482685	2,673845	-0,830111
C	-3,258594	3,908709	-0,908906
O	-2,782905	0,011119	-0,157412
C	-3,623758	0,044448	1,060401
C	-1,485340	-2,518871	0,031110
N	-1,074275	-3,486991	-0,830111
C	-1,755744	-4,776380	-0,908906
O	1,381823	-2,415626	-0,157412
C	1,773386	-3,160490	1,060401
C	2,924076	-0,026906	0,031110
N	3,556960	0,813146	-0,830111
C	5,014338	0,867671	-0,908906
O	-1,088079	3,485935	0,787308
O	-2,474869	-2,685272	0,787308
O	3,562948	-0,800663	0,787308
H	2,432386	3,955246	0,693154
H	0,974237	3,461153	1,598992
H	2,473824	2,459576	1,669224
H	-4,641536	0,128885	0,693154
H	-3,484565	-0,886862	1,598992
H	-3,366967	0,912607	1,669224
H	2,209151	-4,084131	0,693154
H	2,510328	-2,574291	1,598992
H	0,893143	-3,372182	1,669224
H	-2,827522	1,839176	-1,278154
H	3,006534	1,529118	-1,278154
H	-0,179012	-3,368293	-1,278154
H	5,301093	1,324807	-1,853824
H	5,447528	1,443656	-0,086657
H	5,417124	-0,141068	-0,856818

H	-3,797863	3,928478	-1,853824
H	-3,974007	3,995870	-0,086657
H	-2,586393	4,761901	-0,856818
H	-1,503230	-5,253285	-1,853824
H	-1,473521	-5,439526	-0,086657
H	-2,830731	-4,620832	-0,856818

B.1.3 L'approximation $R - (CH_2CH_3)_3$ optimisée avec DFT 6-311G

54 atomes

Tableau B.3: Matrice XYZ du monomère $R - (CH_2CH_3)_3$ optimisé par DFT 6-311G.

Atome	X	Y	Z
C	0,439784	1,321708	0,251005
C	-0,942008	1,060347	0,260266
C	-1,364525	-0,279990	0,251005
C	-0,447283	-1,345977	0,260266
C	0,924741	-1,041718	0,251005
C	1,389292	0,285630	0,260266
C	-1,914657	2,210667	0,275027
O	-1,749779	3,201979	1,030117
O	-2,728119	-0,546013	0,082619
C	-3,564704	-0,668973	1,297053
C	-0,957165	-2,763476	0,275027
O	-1,898106	-3,116343	1,030117
O	1,836920	-2,089614	0,082619
C	2,361699	-2,752637	1,297053
C	2,871823	0,552808	0,275027
O	3,647885	-0,085637	1,030117
O	0,891198	2,635627	0,082619
C	1,203004	3,421610	1,297053
N	-0,355038	-3,636070	-0,576643
C	-0,772381	-5,040227	-0,672941
C	-1,881626	-5,260909	-1,709016
N	3,326448	1,510563	-0,576643
C	4,751155	1,851212	-0,672941
C	5,496894	1,000919	-1,709016
N	-2,971410	2,125507	-0,576643
C	-3,978774	3,189015	-0,672941
C	-3,615268	4,259990	-1,709016
H	0,281156	3,585845	1,844925
H	1,950609	2,902314	1,898195
H	1,603092	4,359847	0,926193
H	-3,246011	-1,549434	1,844925
H	-3,488783	0,238120	1,898195
H	-4,577285	-0,791605	0,926193
H	2,964855	-2,036411	1,844925
H	1,538173	-3,140434	1,898195
H	2,974192	-3,568242	0,926193
H	-3,125915	1,247661	-1,047546

H	2,643464	2,083292	-1,047546
H	0,482452	-3,330953	-1,047546
H	4,820795	2,911261	-0,922658
H	5,193690	1,704988	0,311931
H	-4,931623	2,719300	-0,922658
H	-4,073408	3,645374	0,311931
H	0,110828	-5,630561	-0,922658
H	-1,120282	-5,350361	0,311931
H	-2,154371	-6,317707	-1,755506
H	-2,769490	-4,690205	-1,437748
H	-1,559268	-4,946422	-2,703198
H	6,548481	1,293113	-1,755506
H	5,446582	-0,053347	-1,437748
H	5,063361	1,122845	-2,703198
H	-4,394109	5,024594	-1,755506
H	-2,677091	4,743551	-1,437748
H	-3,504093	3,823577	-2,703198

B.2 Le dimère

90 atomes

Tableau B.4: Matrice XYZ du dimère optimisé par HF et DFT 6-311G.

HF				DFT			
Atome	X	Y	Z	Atome	X	Y	Z
C	-2,478326	0,857021	-1,099899	C	0,899003	2,328448	-1,102847
C	-2,467667	1,368308	0,191267	C	1,358397	2,354878	0,223597
C	-2,477273	0,524894	1,290868	C	0,464552	2,355829	1,305810
C	-2,467627	-0,848939	1,088119	C	-0,914035	2,351093	1,041098
C	-2,478394	-1,379520	-0,192096	C	-1,404087	2,324083	-0,273984
C	-2,468707	-0,516982	-1,280474	C	-0,485664	2,324130	-1,335853
O	-2,540223	2,724023	0,381354	O	2,723905	2,530223	0,457563
C	-1,315852	3,492845	0,600939	C	3,595300	1,327635	0,488517
C	-2,446834	1,068444	2,683014	C	0,995693	2,344279	2,709144
N	-3,551741	1,677376	3,118742	N	0,524426	3,294652	3,547776
C	-3,632739	2,270965	4,443472	C	0,946844	3,376379	4,945561
O	-2,539928	-1,691248	2,167310	O	-1,802269	2,523925	2,104345
C	-1,315469	-2,266626	2,722324	C	-2,236710	1,324347	2,864516
C	-2,449070	-2,856925	-0,417635	C	-2,884548	2,277891	-0,514380
N	-3,554080	-3,538185	-0,107298	N	-3,395393	3,202630	-1,358496
C	-3,635742	-4,982196	-0,255570	C	-4,818821	3,248147	-1,691080
O	-2,541982	-1,030374	-2,549521	O	-0,968102	2,471170	-2,637616
C	-1,317926	-1,224124	-3,325732	C	-1,375970	1,253114	-3,383637
C	-2,448735	1,790954	-2,266650	C	1,849188	2,287044	-2,263401
N	-3,553737	1,863159	-3,011786	N	2,825012	3,223038	-2,288046
C	-3,635160	2,713484	-4,188281	C	3,825160	3,273967	-3,353835
O	-1,440162	0,954099	3,390605	O	1,844346	1,489474	3,084087
O	-1,443082	-3,413083	-0,871338	O	-3,615651	1,418374	0,049719
O	-1,442506	2,461574	-2,521493	O	1,737898	1,420670	-3,173715
H	-1,652838	4,475037	0,873652	H	4,604430	1,712560	0,381955
H	-0,736985	3,057370	1,398844	H	3,466795	0,830549	1,443065
H	-0,744128	3,523981	-0,307188	H	3,353385	0,650699	-0,330348
H	-0,741763	-1,495805	3,201120	H	-2,662131	1,716209	3,782817
H	-1,652340	-2,992177	3,438370	H	-2,984130	0,796772	2,283169
H	-0,738589	-2,742065	1,946083	H	-1,390236	0,673140	3,080345
H	-1,655254	-1,480713	-4,312134	H	-1,975501	1,621209	-4,210052
H	-0,740223	-0,314674	-3,349070	H	-0,484657	0,751308	-3,741860
H	-0,744871	-2,024884	-2,898024	H	-1,961684	0,587255	-2,750512
H	-4,304247	1,801871	2,490305	H	-0,262055	3,844243	3,239919
H	-4,305916	1,256286	-2,805311	H	2,960056	3,782069	-1,460513
H	-4,306156	-3,055830	0,315092	H	-2,747186	3,754217	-1,898008
H	-4,635885	2,654669	-4,583818	H	4,261682	4,269874	-3,381683

H	-3,417293	3,737239	-3,929957	H	4,617959	2,538091	-3,200029
H	-2,935319	2,397541	-4,947627	H	3,346869	3,061766	-4,306418
H	-4,633992	2,640997	4,591461	H	0,748784	4,379482	5,316655
H	-3,412631	1,535722	5,200585	H	0,419975	2,651379	5,570422
H	-2,934323	3,087877	4,548800	H	2,011793	3,169797	5,012082
H	-4,636320	-5,295289	-0,006212	H	-5,062229	4,238863	-2,068419
H	-3,418595	-5,270268	-1,271515	H	-5,082348	2,501755	-2,444165
H	-2,935494	-5,481952	0,397176	H	-5,403503	3,047758	-0,797085
C	2,377870	1,181732	-0,742640	C	0,346826	-2,199757	-1,351511
C	2,387069	1,216635	0,646020	C	1,345528	-2,182958	-0,369971
C	2,378466	0,051831	1,395963	C	1,032912	-2,171505	0,997670
C	2,386969	-1,168229	0,731849	C	-0,316400	-2,179640	1,371669
C	2,377745	-1,235270	-0,651851	C	-1,344433	-2,194651	0,417379
C	2,386362	-0,050133	-1,376425	C	-0,993811	-2,206452	-0,938246
O	2,351190	2,436329	1,283518	O	2,693029	-2,111059	-0,756078
C	3,608054	3,047810	1,697290	C	3,369965	-3,403870	-1,021180
C	2,513350	0,080797	2,890155	C	2,134076	-2,350832	2,012961
N	1,439779	0,417520	3,605471	N	2,424477	-1,311041	2,821806
C	1,491785	0,499846	5,053286	C	3,446103	-1,424485	3,860524
O	2,351046	-2,330232	1,469257	O	-0,657577	-2,106731	2,731108
C	3,607977	-2,994362	1,791634	C	-0,737104	-3,397388	3,457480
C	2,512079	-2,543878	-1,373767	C	-2,770215	-2,398495	0,865738
N	1,437862	-3,330757	-1,440777	N	-3,634963	-1,375151	0,708513
C	1,489141	-4,625641	-2,093702	C	-5,042737	-1,512662	1,075641
O	2,350080	-0,107908	-2,751457	O	-2,001991	-2,158515	-1,913336
C	3,606919	-0,055442	-3,487965	C	-2,569523	-3,462106	-2,335874
C	2,512386	2,461279	-1,514835	C	0,675183	-2,411718	-2,808484
N	1,438549	2,912523	-2,163594	N	1,232298	-1,388023	-3,487757
C	1,490326	4,125269	-2,958738	C	1,619747	-1,533504	-4,889201
O	3,594076	-0,203427	3,419379	O	2,746193	-3,450802	2,091886
O	3,592977	-2,861039	-1,883574	O	-3,123509	-3,502860	1,362058
O	3,593125	3,061669	-1,533798	O	0,435828	-3,523834	-3,353201
H	3,325341	3,944090	2,217758	H	4,362168	-3,133572	-1,368358
H	4,140328	2,383368	2,358783	H	3,420208	-3,972192	-0,095574
H	4,195190	3,280545	0,827172	H	2,834310	-3,954173	-1,794430
H	4,195293	-2,357122	2,428017	H	-0,940112	-3,125632	4,488492
H	3,325361	-3,893178	2,307780	H	-1,550087	-3,987174	3,040851
H	4,139950	-3,235111	0,885328	H	0,212982	-3,926212	3,384456
H	3,324231	-0,053233	-4,524413	H	-3,366506	-3,208601	-3,027684
H	4,139095	0,849765	-3,243576	H	-1,792739	-4,041721	-2,828730
H	4,194149	-0,925220	-3,254153	H	-2,970805	-3,992050	-1,472305
H	0,583327	0,660290	3,168240	H	1,929881	-0,429863	2,756033
H	0,581991	2,412704	-2,154717	H	1,422159	-0,496414	-3,046932
H	0,581256	-3,072713	-1,012719	H	-3,347041	-0,490474	0,308307

H	0,504490	4,304523	-3,352701	H	1,964986	-0,565832	-5,243725
H	1,797462	4,968026	-2,357540	H	2,417943	-2,269458	-5,003577
H	2,191152	4,027541	-3,775665	H	0,774482	-1,867865	-5,491161
H	0,506035	0,751591	5,405640	H	3,560454	-0,449087	4,326115
H	1,798796	-0,442212	5,482577	H	3,160045	-2,157903	4,616879
H	2,192769	1,256092	5,376994	H	4,397060	-1,744563	3,434056
H	0,502952	-5,055709	-2,052728	H	-5,521078	-0,546565	0,937371
H	1,797034	-4,526335	-3,123923	H	-5,541620	-2,258460	0,453774
H	2,189122	-5,284913	-1,600287	H	-5,142322	-1,829375	2,114101

B.3 Le trimère

135 atomes

Rappelons que la structure β est celle obtenue à la suite d'optimisations pour les deux méthodes. Celle représentée ici a été calculée à l'aide de la DFT. La configuration α est une structure artificielle obtenue par extrapolation de la structure du dimère.

Tableau B.5: Matrice XYZ du trimère α et β .

α				β			
Atome	X	Y	Z	Atome	X	Y	Z
C	-3,39386	0,57011	1,30215	C	0,07276	1,40944	4,78141
C	-3,40309	-0,82721	1,12394	C	1,24196	0,63508	4,78530
C	-3,39386	-1,41275	-0,15734	C	1,18424	-0,76773	4,78141
C	-3,40309	-0,55976	-1,27835	C	-0,07098	-1,39311	4,78530
C	-3,39386	0,84264	-1,14480	C	-1,25699	-0,64171	4,78141
C	-3,40309	1,38696	0,15441	C	-1,17098	0,75803	4,78530
O	-3,56449	-1,63842	2,25280	O	2,47516	1,27289	4,93038
C	-2,34013	-2,10058	2,94667	C	3,17086	1,73277	3,70048
C	-3,37970	-2,91492	-0,29108	C	2,45725	-1,56014	4,74617
N	-4,21665	-3,44792	-1,22396	N	2,63705	-2,46458	5,73376
C	-4,30422	-4,89128	-1,42770	C	3,82465	-3,31418	5,81795
O	-3,56449	-1,13178	-2,54531	O	-0,13522	-2,77999	4,93038
C	-2,34013	-1,50160	-3,29249	C	-0,08481	-3,61243	3,70048
C	-3,37970	1,70954	-2,37885	C	-2,57974	-1,34797	4,74617
N	-4,21665	2,78394	-2,37401	N	-3,45291	-1,05147	5,73376
C	-4,30422	3,68207	-3,52212	C	-4,78249	-1,65516	5,81795
O	-3,56449	2,77019	0,29251	O	-2,33994	1,50710	4,93038
C	-2,34013	3,60218	0,34582	C	-3,08605	1,87966	3,70048
C	-3,37970	1,20538	2,66993	C	0,12249	2,90811	4,74617
N	-4,21665	0,66398	3,59797	N	0,81586	3,51604	5,73376
C	-4,30422	1,20922	4,94982	C	0,95784	4,96933	5,81795
O	-2,65092	-3,64133	0,43130	O	3,31451	-1,37834	3,83681
O	-2,65092	1,44715	-3,36914	O	-2,85093	-2,18128	3,83681
O	-2,65092	2,19419	2,93784	O	-0,46358	3,55962	3,83681
H	-2,70334	-2,64340	3,81883	H	4,01992	2,30246	4,06294
H	-1,79544	-2,76487	2,27720	H	3,49690	0,86891	3,13214
H	-1,73612	-1,24189	3,25781	H	2,51274	2,36263	3,10314
H	-2,70334	-1,98551	-4,19867	H	-0,01597	-4,63259	4,06294
H	-1,79544	-0,58968	-3,53305	H	-0,99595	-3,46285	3,13214
H	-1,73612	-2,20040	-2,70441	H	0,78973	-3,35741	3,10314
H	-2,70334	4,62891	0,37984	H	-4,00395	2,33012	4,06294
H	-1,79544	3,35455	1,25585	H	-2,50094	2,59395	3,13214

H	-1,73612	3,44229	-0,55340	H	-3,30247	0,99478	3,10314
H	-4,63710	-2,81850	-1,89501	H	1,85607	-2,66017	6,33923
H	-4,63710	-0,23188	3,38839	H	1,37574	2,93749	6,33923
H	-4,63710	3,05037	-1,49339	H	-3,23181	-0,27732	6,33923
H	-5,23525	0,87115	5,41020	H	1,07724	5,25781	6,86025
H	-3,45953	0,89506	5,57661	H	1,81919	5,32486	5,24765
H	-4,29567	2,30009	4,90097	H	0,06260	5,43442	5,41517
H	-5,23525	-5,12095	-1,95066	H	4,01478	-3,56182	6,86025
H	-3,45953	-5,27702	-2,01316	H	3,70187	-4,23789	5,24765
H	-4,29567	-5,39441	-0,45855	H	4,67505	-2,77142	5,41517
H	-5,23525	4,24980	-3,45954	H	-5,09202	-1,69599	6,86025
H	-3,45953	4,38196	-3,56345	H	-5,52105	-1,08697	5,24765
H	-4,29567	3,09432	-4,44242	H	-4,73764	-2,66300	5,41517
C	0,00614	1,32389	0,51762	C	0,21142	1,39485	0,12537
C	-0,00309	0,20982	1,37966	C	1,29769	0,50647	0,11807
C	0,00614	-1,11022	0,88770	C	1,10227	-0,88052	0,12537
C	-0,00309	-1,29974	-0,50812	C	-0,21023	-1,37707	0,11807
C	0,00614	-0,21367	-1,40533	C	-1,31368	-0,51433	0,12537
C	-0,00309	1,08992	-0,87154	C	-1,08746	0,87060	0,11807
O	-0,16449	0,43444	2,75150	O	2,59652	1,02369	0,18262
C	1,05987	0,59828	3,56893	C	3,31098	1,21064	-1,10926
C	0,02030	-2,26698	1,85533	C	2,25475	-1,83752	-0,00917
N	-0,81665	-3,30352	1,57258	N	3,06154	-2,00946	1,05152
C	-0,90422	-4,46820	2,44912	C	4,22671	-2,89144	0,98907
O	-0,16449	-2,60010	-0,99951	O	-0,41172	-2,76049	0,18262
C	1,05987	-3,38994	-1,26634	C	-0,60704	-3,47271	-1,10926
C	0,02030	-0,47328	-2,89092	C	-2,71871	-1,03391	-0,00917
N	-0,81665	0,28986	-3,64721	N	-3,27101	-1,64664	1,05152
C	-0,90422	0,11309	-5,09412	C	-4,61741	-2,21472	0,98907
O	-0,16449	2,16566	-1,75199	O	-2,18480	1,73680	0,18262
C	1,05987	2,79166	-2,30259	C	-2,70393	2,26207	-1,10926
C	0,02030	2,74027	1,03559	C	0,46396	2,87143	-0,00917
N	-0,81665	3,01366	2,07463	N	0,20947	3,65610	1,05152
C	-0,90422	4,35511	2,64499	C	0,39070	5,10616	0,98907
O	0,74908	-2,26984	2,87979	O	2,44677	-2,45815	-1,09563
O	0,74908	-1,35906	-3,40562	O	-3,35220	-0,88989	-1,09563
O	0,74908	3,62890	0,52583	O	0,90544	3,34804	-1,09563
H	0,69666	0,83117	4,56948	H	4,30652	1,53650	-0,82659
H	1,60456	-0,34483	3,56527	H	3,35888	0,26997	-1,65506
H	1,66388	1,42548	3,18175	H	2,80488	1,96941	-1,69845
H	0,69666	-4,37289	-1,56493	H	-0,82262	-4,49781	-0,82659
H	1,60456	-2,91522	-2,08126	H	-1,44564	-3,04386	-1,65506
H	1,66388	-3,46823	-0,35638	H	0,30312	-3,41380	-1,69845
H	0,69666	3,54172	-3,00455	H	-3,48391	2,96131	-0,82659

H	1,60456	3,26005	-1,48401	H	-1,91324	2,77389	-1,65506
H	1,66388	2,04275	-2,82537	H	-3,10800	1,44439	-1,69845
H	-1,23710	-3,33296	0,65301	H	2,92375	-1,49508	1,91352
H	-1,23710	2,23201	2,55990	H	-0,16710	3,27958	1,91352
H	-1,23710	1,10095	-3,21292	H	-2,75665	-1,78450	1,91352
H	-1,83525	4,44160	3,20958	H	0,19885	5,50715	1,97990
H	-0,05953	4,57618	3,31034	H	1,40530	5,35310	0,67770
H	-0,89567	5,09193	1,83909	H	-0,29892	5,55829	0,27424
H	-1,83525	-5,00039	2,24173	H	4,66991	-2,92578	1,97990
H	-0,05953	-5,15494	2,30790	H	3,93327	-3,89358	0,67770
H	-0,89567	-4,13867	3,49018	H	4,96308	-2,52027	0,27424
H	-1,83525	0,55879	-5,45131	H	-4,86876	-2,58137	1,97990
H	-0,05953	0,57876	-5,61824	H	-5,33857	-1,45953	0,67770
H	-0,89567	-0,95326	-5,32927	H	-4,66416	-3,03802	0,27424
C	3,40614	1,30214	-0,57011	C	-0,08353	1,40938	-4,72924
C	3,39691	1,12394	0,82720	C	1,15964	0,76615	-4,73256
C	3,40614	-0,15734	1,41275	C	1,26233	-0,63236	-4,72924
C	3,39691	-1,27835	0,55976	C	0,08368	-1,38736	-4,73256
C	3,40614	-1,14481	-0,84263	C	-1,17880	-0,77703	-4,72924
C	3,39691	0,15441	-1,38696	C	-1,24333	0,62121	-4,73256
O	3,23551	2,25281	1,63841	O	2,33358	1,53254	-4,67102
C	4,45987	2,94667	2,10057	C	2,88932	1,97724	-5,96995
C	3,42030	-0,29107	2,91492	C	2,61485	-1,27926	-4,87899
N	2,58335	-1,22394	3,44793	N	3,09531	-1,96363	-3,82054
C	2,49578	-1,42768	4,89129	C	4,37671	-2,65994	-3,89329
O	3,23551	-2,54531	1,13179	O	0,16042	-2,78721	-4,67102
C	4,45987	-3,29248	1,50161	C	0,26768	-3,49085	-5,96995
C	3,42030	-2,37886	-1,70953	C	-2,41529	-1,62489	-4,87899
N	2,58335	-2,37402	-2,78393	N	-3,24821	-1,69880	-3,82054
C	2,49578	-3,52214	-3,68205	C	-4,49193	-2,46038	-3,89329
O	3,23551	0,29250	-2,77020	O	-2,49401	1,25467	-4,67102
C	4,45987	0,34581	-3,60218	C	-3,15700	1,51361	-5,96995
C	3,42030	2,66992	-1,20539	C	-0,19955	2,90415	-4,87899
N	2,58335	3,59796	-0,66400	N	0,15290	3,66243	-3,82054
C	2,49578	4,94982	-1,20923	C	0,11522	5,12031	-3,89329
O	4,14908	0,43132	3,64133	O	3,25653	-1,17711	-5,96063
O	4,14908	-3,36914	-1,44714	O	-2,64767	-2,23168	-5,96063
O	4,14908	2,93783	-2,19420	O	-0,60886	3,40879	-5,96063
H	4,09666	3,81884	2,64339	H	3,74170	2,59789	-5,71175
H	5,00456	2,27721	2,76486	H	3,2009	1,10444	-6,53910
H	5,06388	3,25781	1,24187	H	2,14682	2,56125	-6,51410
H	4,09666	-4,19866	1,98552	H	0,37899	-4,53935	-5,71175
H	5,00456	-3,53305	0,58969	H	-0,64397	-3,32428	-6,53910
H	5,06388	-2,70440	2,20041	H	1,14470	-3,13982	-6,51410

H	4,09666	0,37982	-4,62891	H	-4,12068	1,94146	-5,71175
H	5,00456	1,25583	-3,35455	H	-2,55693	2,21984	-6,53910
H	5,06388	-0,55341	-3,44229	H	-3,29151	0,57857	-6,51410
H	2,16290	-1,89500	2,81850	H	2,56046	-2,06219	-2,96464
H	2,16290	3,38839	0,23186	H	0,50567	3,24852	-2,96464
H	2,16290	-1,49340	-3,05037	H	-3,06614	-1,18633	-2,96464
H	1,56475	5,41020	-0,87117	H	0,37748	5,51036	-2,91346
H	3,34047	5,57661	-0,89508	H	0,82117	5,49791	-4,63599
H	2,50433	4,90096	-2,30010	H	-0,87865	5,46789	-4,17711
H	1,56475	-1,95064	5,12095	H	4,58337	-3,08209	-2,91346
H	3,34047	-2,01314	5,27702	H	4,35075	-3,46011	-4,63599
H	2,50433	-0,45853	5,39441	H	5,17466	-1,97301	-4,17711
H	1,56475	-3,45955	-4,24978	H	-4,96085	-2,42827	-2,91346
H	3,34047	-3,56347	-4,38195	H	-5,17192	-2,03781	-4,63599
H	2,50433	-4,44243	-3,09431	H	-4,29601	-3,49488	-4,17711

Annexe C

Charges atomiques des conformères

Les charges atomiques présentées dans cette section ont été calculées à l'aide de l'analyse de Mulliken présentée plutôt dans la partie théorique. Le nombre donné n'est pas la charge totale (positive ou négative) de l'atome en question, mais bien son excédent de charge relativement à l'atome isolé. Se référer aux figures C.1, C.2 et C.3 du début pour l'identification des atomes dans les tableaux. Les atomes en caractères gras sont ceux composant le groupement polaire et ainsi ceux sur lesquels nous avons discriminé pour retenir une approximation.

C.1 Le monomère et ses approximations

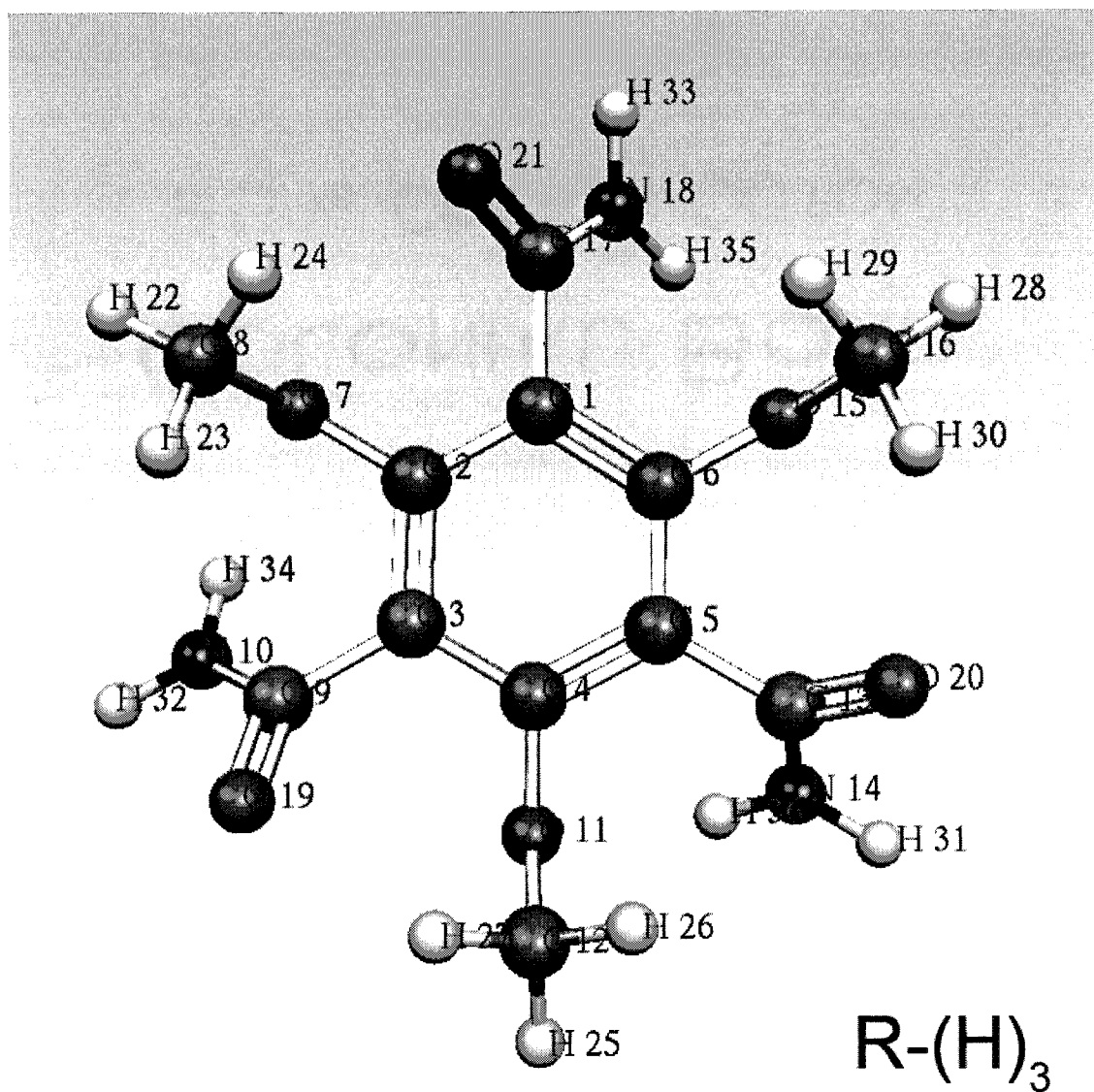


Figure C.1: Le monomère $R - (H)_3$ et ses atomes respectifs.

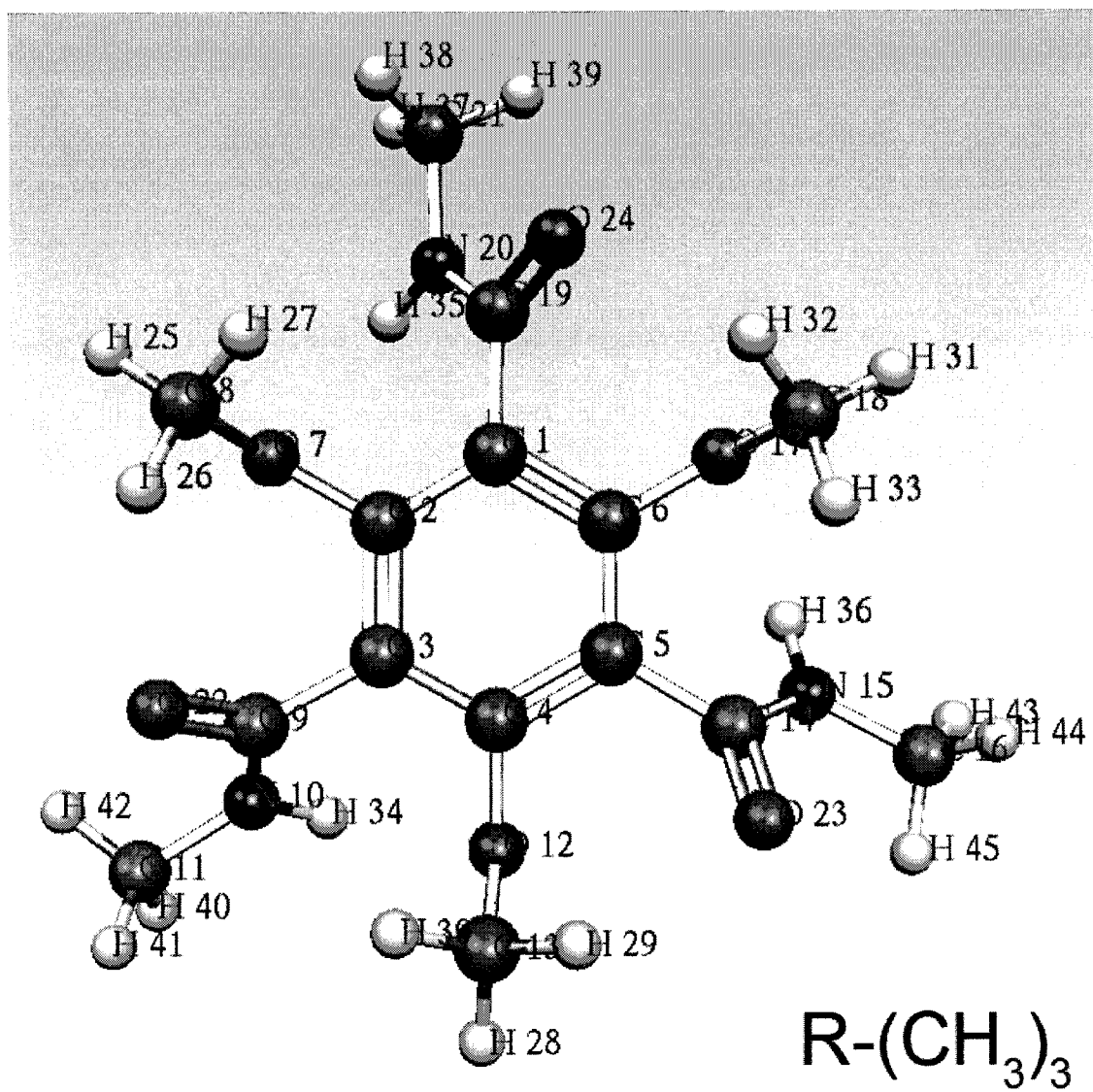


Figure C.2: Le monomère $R-(CH_3)_3$ et ses atomes respectifs.

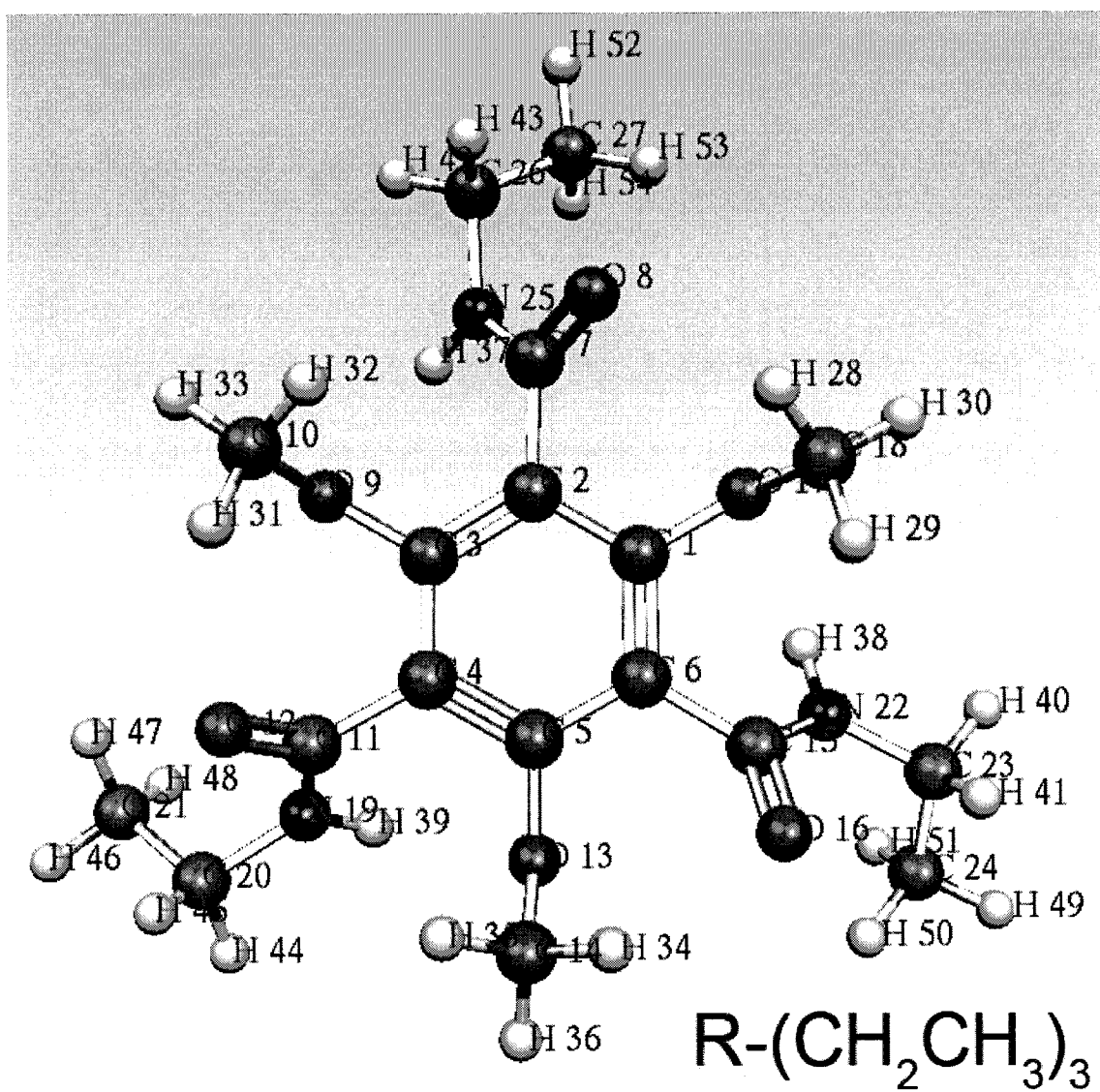


Figure C.3: Le monomère $R-(CH_2CH_3)_3$ et ses atomes respectifs.

C.1.1 HF 6-311G

Tableau C.1: Répartition de la charge calculée avec HF 6-311G comparée dans les 3 approximations du monomère.

$R - (H)_3$		$R - (CH_3)_3$		$R - (CH_2CH_3)_3$	
atome	charge	atome	charge	atome	charge
C1	-0,111	C1	-0,109	C1	0,415
C2	0,426	C2	0,413	C2	-0,116
C3	-0,111	C3	-0,109	C3	0,415
C4	0,426	C4	0,413	C4	-0,116
C5	-0,111	C5	-0,109	C5	0,415
C6	0,426	C6	0,413	C6	-0,116
C17	0,747	C19	0,760	C7	0,768
N18	-0,888	N20	-0,587	O8	-0,592
O21	-0,568	O24	-0,801	N25	-0,796
H35	0,364	H35	0,383	H37	0,380
H33	0,385	C21	-0,252	C26	-0,122
		H37	0,163	H42	0,165
		H38	0,189	H43	0,205
		H39	0,201	C27	-0,467
				H52	0,164
				H53	0,198
				H54	0,158
C9	0,747	C9	0,760	C11	0,768
N10	-0,568	O22	-0,587	O12	-0,592
O19	-0,888	N10	-0,801	N19	-0,797
H34	0,364	H34	0,383	H39	0,380
H32	0,385	C11	-0,252	C20	-0,122
		H40	0,163	H44	0,165
		H41	0,189	H45	0,205
		H42	0,201	C21	-0,467
				H46	0,164
				H47	0,198
				H48	0,158
C13	0,747	C14	0,760	C15	0,768
N14	-0,568	O23	-0,587	O16	-0,592
O20	-0,888	N15	-0,801	N22	-0,797
H36	0,364	H36	0,383	H38	0,380
H31	0,385	C16	-0,252	C23	-0,122
		H43	0,163	H40	0,165
		H44	0,189	H41	0,205
		H45	0,201	C24	-0,467
				H49	0,164
				H50	0,198

				H51	0,158
O7	-0,741	O7	-0,742	O17	-0,740
C8	-0,211	C8	-0,216	C18	-0,215
H22	0,183	H25	0,181	H29	0,177
H23	0,175	H26	0,239	H28	0,238
H24	0,239	H27	0,176	H30	0,180
O11	-0,741	O12	-0,742	O9	-0,739
C12	-0,211	C13	-0,216	C10	-0,215
H25	0,183	H28	0,181	H31	0,238
H26	0,175	H29	0,239	H32	0,177
H27	0,239	H30	0,176	H33	0,180
O15	-0,741	O17	-0,742	O13	-0,739
C16	-0,211	C18	-0,216	C14	-0,215
H28	0,183	H31	0,181	H34	0,238
H29	0,175	H32	0,239	H35	0,177
H30	0,239	H33	0,176	H36	0,180

C.1.2 DFT 6-311G

Tableau C.2: Répartition de la charge calculée avec DFT 6-311G comparée dans les 3 approximations du monomère.

$R - (H)_3$		$R - (CH_3)_3$		$R - (CH_2CH_3)_3$	
atome	charge	atome	charge	atome	charge
C1	-0,03	C1	-0,02	C1	0,25
C2	0,26	C2	0,25	C2	-0,02
C3	-0,03	C3	-0,02	C3	0,25
C4	0,26	C4	0,25	C4	-0,02
C5	-0,03	C5	-0,11	C5	0,25
C6	0,26	C6	0,25	C6	-0,02
C17	0,52	C19	0,52	C7	0,57
O21	-0,42	O24	-0,44	O8	-0,63
N18	-0,75	N20	-0,64	N25	-0,45
H35	0,36	H35	0,36	H37	0,36
H33	0,33	C21	-0,34	C26	-0,19
		H37	0,18	H42	0,17
		H38	0,19	H43	0,21
		H39	0,21	C27	-0,49
				H52	0,17
				H53	0,20
				H54	0,17
C9	0,52	C9	0,52	C11	0,52
O19	-0,42	O22	-0,44	O12	-0,45
N10	-0,75	N10	-0,64	N19	-0,63
H34	0,36	H34	0,36	H39	0,36
H32	0,33	C11	-0,34	C20	-0,19
		H40	0,18	H44	0,17
		H41	0,19	H45	0,21
		H42	0,21	C21	-0,49
				H46	0,17
				H47	0,20
				H48	0,17
C13	0,52	C14	0,52	C15	0,52
O20	-0,42	O23	-0,44	O16	-0,45
N14	-0,75	N15	-0,64	N22	-0,63
H36	0,36	H36	0,36	H38	0,36
H31	0,33	C16	-0,34	C23	-0,19
		H43	0,18	H40	0,17
		H44	0,19	H41	0,21
		H45	0,21	C24	-0,49
				H49	0,17
				H50	0,20

				H51	0,17
O7	-0,57	O7	-0,57	O17	-0,57
C8	-0,29	C8	-0,30	C18	-0,29
H22	0,19	H25	0,18	H29	0,18
H23	0,18	H26	0,24	H28	0,23
H24	0,23	H27	0,18	H30	0,18
O11	-0,57	O12	-0,57	O9	-0,52
C12	-0,29	C13	-0,30	C10	-0,29
H25	0,23	H28	0,18	H31	0,23
H26	0,19	H29	0,24	H32	0,18
H27	0,18	H30	0,18	H33	0,18
O15	-0,57	O17	-0,57	O13	-0,57
C16	-0,29	C18	-0,30	C14	-0,29
H28	0,19	H31	0,18	H34	0,23
H29	0,18	H32	0,24	H35	0,18
H30	0,23	H33	0,18	H36	0,18

C.2 Le dimère

Ici on observe la répartition de la charge sur chaque monomère. Les atomes du monomère 1 sont numérotés de 1 à 45 et ceux du monomère 2 le sont de 46 à 90. On fait aussi la comparaison de la répartition de la charge relativement à un monomère isolé : δ isolé. La comparaison de répartition de charge sur chacun des monomères composant le dimère est calculée dans : δ monomère. Les atomes en caractères gras sont ceux composants les liaisons hydrogène entre les deux monomères et ainsi les plus susceptibles de subir un transfert de charge.

C.2.1 HF 6-311G

Tableau C.3: Répartition de la charge dans le dimère comparée de monomère à monomère, calculée avec HF 6-311G.

Monomère 1			Monomère 2			δ monomère
atome	charge	δ isolé	atome	charge	δ isolé	
C 1	-0,16	-0,05	C 46	-0,10	0,01	-0,07
C 2	0,45	0,04	C 47	0,41	0,00	0,04
C 3	-0,16	-0,05	C 48	-0,10	0,01	-0,07
C 4	0,45	0,04	C 49	0,41	0,00	0,04
C 5	-0,16	-0,05	C 50	-0,10	0,01	-0,07
C 6	0,45	0,04	C 51	0,41	0,00	0,04
O 7	-0,74	0,00	O 52	-0,75	-0,01	0,02
C 8	-0,24	-0,03	C 53	-0,23	-0,02	-0,01
C 9	0,79	0,03	C 54	0,75	-0,01	0,04
N 10	-0,79	0,01	N 55	-0,81	-0,01	0,02
C 11	-0,26	0,00	C 56	-0,27	-0,02	0,01
O 12	-0,74	0,00	O 57	-0,75	-0,01	0,02
C 13	-0,24	-0,03	C 58	-0,23	-0,02	-0,01
C 14	0,79	0,03	C 59	0,75	-0,01	0,04
N 15	-0,79	0,01	N 60	-0,81	-0,01	0,02
C 16	-0,26	0,00	C 61	-0,27	-0,02	0,01
O 17	-0,74	0,00	O 62	-0,75	-0,01	0,02
C 18	-0,24	-0,03	C 63	-0,23	-0,02	-0,01
C 19	0,79	0,03	C 64	0,75	-0,01	0,04
N 20	-0,79	0,01	N 65	-0,81	-0,01	0,02
C 21	-0,26	0,00	C 66	-0,27	-0,02	0,01
O 22	-0,62	-0,03	O 67	-0,60	-0,02	-0,02
O 23	-0,62	-0,03	O 68	-0,60	-0,02	-0,02
O 24	-0,62	-0,03	O 69	-0,60	-0,02	-0,02

H 25	0,18	0,00	H 70	0,17	-0,01	0,01
H 26	0,21	-0,03	H 71	0,19	-0,04	0,01
H 27	0,24	0,06	H 72	0,23	0,05	0,01
H 28	0,24	0,06	H 73	0,23	0,05	0,01
H 29	0,18	-0,06	H 74	0,17	-0,07	0,01
H 30	0,21	0,03	H 75	0,19	0,02	0,01
H 31	0,18	0,00	H 76	0,17	-0,01	0,01
H 32	0,21	-0,03	H 77	0,19	-0,04	0,01
H 33	0,24	0,06	H 78	0,23	0,05	0,01
H 34	0,38	-0,01	H 79	0,44	0,06	-0,06
H 35	0,38	-0,01	H 80	0,44	0,06	-0,06
H 36	0,38	-0,01	H 81	0,44	0,06	-0,06
H 37	0,17	0,00	H 82	0,18	0,02	-0,01
H 38	0,20	0,02	H 83	0,18	-0,01	0,02
H 39	0,20	0,00	H 84	0,18	-0,02	0,02
H 40	0,17	0,00	H 85	0,18	0,02	-0,01
H 41	0,20	0,02	H 86	0,18	-0,01	0,02
H 42	0,20	0,00	H 87	0,18	-0,02	0,02
H 43	0,17	0,00	H 88	0,18	0,02	-0,01
H 44	0,20	0,02	H 89	0,18	-0,01	0,02
H 45	0,20	0,00	H 90	0,18	-0,02	0,02

C.2.2 DFT 6-311G

Tableau C.4: Répartition de la charge dans le dimère comparée de monomère à monomère, calculée avec DFT 6-311G.

Monomère 1			Monomère 2			δ monomère
atome	charge	δ isolé	atome	charge	δ isolé	
C 1	-0,05	-0,03	C 46	0,00	0,02	-0,05
C 2	0,28	0,03	C 47	0,25	0,00	0,03
C 3	-0,06	-0,04	C 48	0,00	0,02	-0,06
C 4	0,28	0,03	C 49	0,25	0,00	0,03
C 5	-0,06	-0,04	C 50	-0,01	0,01	-0,05
C 6	0,28	0,03	C 51	0,25	0,00	0,03
O 7	-0,57	0,00	O 52	-0,58	-0,01	0,01
C 8	-0,32	-0,02	C 53	-0,31	-0,01	-0,01
C 9	0,55	0,03	C 54	0,50	-0,02	0,05
N 10	-0,63	0,01	N 55	-0,64	0,00	0,01
C 11	-0,34	0,00	C 56	-0,35	-0,01	0,01
O 12	-0,57	0,00	O 57	-0,58	-0,01	0,01
C 13	-0,32	-0,02	C 58	-0,31	-0,01	-0,01
C 14	0,55	0,03	C 59	0,50	-0,02	0,05
N 15	-0,63	0,01	N 60	-0,64	0,00	0,01
C 16	-0,34	0,00	C 61	-0,35	-0,01	0,01
O 17	-0,57	0,00	O 62	-0,58	-0,01	0,01
C 18	-0,32	-0,02	C 63	-0,31	-0,01	-0,01
C 19	0,55	0,03	C 64	0,50	-0,02	0,05
N 20	-0,63	0,01	N 65	-0,64	0,00	0,01
C 21	-0,34	0,00	C 66	-0,35	-0,01	0,01
O 22	-0,48	-0,04	O 67	-0,46	-0,02	-0,02
O 23	-0,48	-0,04	O 68	-0,46	-0,02	-0,02
O 24	-0,48	-0,04	O 69	-0,46	-0,02	-0,02
H 25	0,18	0,00	H 70	0,18	0,00	0,00
H 26	0,24	0,00	H 71	0,23	-0,01	0,01
H 27	0,21	0,03	H 72	0,19	0,01	0,02
H 28	0,18	0,00	H 73	0,18	0,00	0,00
H 29	0,24	0,00	H 74	0,22	-0,02	0,02
H 30	0,21	0,03	H 75	0,19	0,01	0,02
H 31	0,18	0,00	H 76	0,18	0,00	0,00
H 32	0,24	0,00	H 77	0,23	-0,01	0,01
H 33	0,21	0,03	H 78	0,19	0,01	0,02
H 34	0,36	0,00	H 79	0,40	0,04	-0,04
H 35	0,36	0,00	H 80	0,40	0,04	-0,04
H 36	0,36	0,00	H 81	0,40	0,04	-0,04
H 37	0,18	0,00	H 82	0,18	0,00	0,00
H 38	0,20	0,01	H 83	0,19	0,00	0,01

H 39	0,22	0,01	H 84	0,19	-0,02	0,03
H 40	0,18	0,00	H 85	0,18	0,00	0,00
H 41	0,20	0,01	H 86	0,19	0,00	0,01
H 42	0,22	0,01	H 87	0,19	-0,02	0,03
H 43	0,18	0,00	H 88	0,18	0,00	0,00
H 44	0,20	0,01	H 89	0,19	0,00	0,01
H 45	0,22	0,01	H 90	0,19	-0,02	0,03

C.3 Le trimère

On observe ici la répartition de la charge dans le trimère. Les atomes du monomère 1 sont numérotés de 1 à 45, ceux du monomère 2 de 46 à 90 et ceux du monomère 3 de 91 à 135.

Tableau C.5: Répartition de la charge dans le trimère comparée de monomère à monomère, calculée avec DFT 6-311G et HF 6-311G.

Monomère 1			Monomère 2			Monomère 3		
atome	charge HF	charge DFT	atome	charge HF	charge DFT	atome	charge HF	charge DFT
C 1	-0,10	-0,07	C 46	-0,13	-0,05	C 91	-0,17	-0,01
C 2	0,41	0,29	C 47	0,44	0,28	C 92	0,46	0,25
C 3	-0,10	-0,07	C 48	-0,13	-0,05	C 93	-0,17	-0,01
C 4	0,41	0,29	C 49	0,44	0,28	C 94	0,46	0,25
C 5	-0,10	-0,07	C 50	-0,13	-0,05	C 95	-0,17	-0,01
C 6	0,41	0,29	C 51	0,44	0,28	C 96	0,46	0,25
O 7	-0,75	-0,57	O 52	-0,76	-0,58	O 97	-0,74	-0,57
C 8	-0,23	-0,31	C 53	-0,25	-0,32	C 98	-0,24	-0,31
C 9	0,75	0,55	C 54	0,78	0,54	C 99	0,80	0,50
N 10	-0,81	-0,62	N 55	-0,81	-0,63	N 100	-0,79	-0,63
C 11	-0,27	-0,35	C 56	-0,64	-0,36	C 101	-0,26	-0,35
O 12	-0,75	-0,57	O 57	-0,76	-0,58	O 102	-0,74	-0,57
C 13	-0,23	-0,31	C 58	-0,25	-0,32	C 103	-0,24	-0,31
C 14	0,75	0,55	C 59	0,78	0,54	C 104	0,80	0,50
N 15	-0,81	-0,62	N 60	-0,81	-0,63	N 105	-0,79	-0,63
C 16	-0,27	-0,35	C 61	-0,28	-0,36	C 106	-0,26	-0,35
O 17	-0,75	-0,57	O 62	-0,76	-0,58	O 107	-0,74	-0,57
C 18	-0,23	-0,31	C 63	-0,25	-0,32	C 108	-0,24	-0,31
C 19	0,75	0,55	C 64	0,78	0,54	C 109	0,80	0,50
N 20	-0,81	-0,62	N 65	-0,81	-0,63	N 110	-0,79	-0,63
C 21	-0,27	-0,35	C 66	-0,28	-0,36	C 111	-0,26	-0,35
O 22	-0,61	-0,48	O 67	-0,64	-0,49	O 112	-0,63	-0,46
O 23	-0,61	-0,48	O 68	-0,64	-0,49	O 113	-0,63	-0,46
O 24	-0,61	-0,48	O 69	-0,64	-0,49	O 114	-0,63	-0,46
H 25	0,17	0,19	H 70	0,18	0,18	H 115	0,19	0,17
H 26	0,23	0,24	H 71	0,20	0,20	H 116	0,25	0,22
H 27	0,19	0,19	H 72	0,25	0,24	H 117	0,19	0,19
H 28	0,17	0,19	H 73	0,18	0,18	H 118	0,19	0,17
H 29	0,23	0,24	H 74	0,20	0,20	H 119	0,25	0,22
H 30	0,19	0,19	H 75	0,25	0,24	H 120	0,19	0,19
H 31	0,17	0,19	H 76	0,18	0,18	H 121	0,19	0,17
H 32	0,23	0,24	H 77	0,20	0,20	H 122	0,25	0,22
H 33	0,19	0,19	H 78	0,25	0,24	H 123	0,19	0,19
H 34	0,46	0,36	H 79	0,45	0,41	H 124	0,38	0,41

H 35	0,45	0,36	H 80	0,45	0,41	H 125	0,38	0,41
H 36	0,46	0,36	H 81	0,45	0,41	H 126	0,38	0,41
H 37	0,18	0,19	H 82	0,19	0,19	H 127	0,17	0,18
H 38	0,18	0,20	H 83	0,19	0,20	H 128	0,20	0,19
H 39	0,18	0,22	H 84	0,19	0,20	H 129	0,21	0,19
H 40	0,18	0,19	H 85	0,19	0,19	H 130	0,17	0,18
H 41	0,18	0,20	H 86	0,19	0,20	H 131	0,20	0,19
H 42	0,18	0,22	H 87	0,19	0,20	H 132	0,21	0,19
H 43	0,18	0,19	H 88	0,19	0,19	H 133	0,17	0,18
H 44	0,18	0,20	H 89	0,19	0,20	H 134	0,20	0,19
H 45	0,18	0,22	H 90	0,19	0,20	H 135	0,21	0,19

Annexe D

Logiciels utilisés

Nous avons commencé le projet en modélisant la molécule à l'aide d'un logiciel de construction de matrices xyz (plaçant les atomes dans la molécule) et de visualisation dénommé Molden [90]. Molden est un logiciel conçu pour la visualisation de la densité électronique à partir de calculs faits préalablement par d'autres logiciels. Molden contient aussi un puissant éditeur de Matrice-Z, permettant la construction de molécules virtuelles à partir d'aucune source ou autres matrices. Pour avoir plus d'informations à propos de Molden consulter le site web du logiciel à l'adresse suivante : <http://www.cmbi.kun.nl/schaft/molden/molden.html>

Les calculs Hartree-Fock ont été effectués à l'aide du logiciel GAMESS (*The General Atomic and Molecular Electronic Structure System*) [91]. GAMESS est un logiciel de chimie quantique conçu pour effectuer des calculs *ab initio*, bref il calcule des fonctions d'onde à l'aide des méthodes de champs autoconsistants dont nous avons discuté dans le chapitre 3. Pour avoir plus d'informations à propos de GAMESS, consulter le site web du logiciel à l'adresse suivante : <http://www.msg.ameslab.gov/-GAMESS/GAMESS.html>

Les calculs de fonctionnelle de densité ont été effectués à l'aide du logiciel NWchem [92]. NWchem est un logiciel, qui a été développé dans le groupe de recherche *Molecular Sciences Software group of the Theory, Modeling and Simulation program of the Environmental Molecular Sciences Laboratory* (EMSL) au centre de recherche *Pacific Northwest National Laboratory* (PNNL). Il est conçu pour faire des calculs de chimie quantique (Hartree-Fock, fonctionnelle de la densité) dans un environ-

nement où les ordinateurs ont des possibilités de calculs en parallèle. Pour plus d'informations sur NWchem, consulter le site web du logiciel à l'adresse suivante : <http://www.emsl.pnl.gov/docs/nwchem/nwchem.html>

Pour la visualisation des résultats des calculs, le logiciel Molekel [93] a été utilisé. Molekel est un logiciel de visualisation conçu pour visualiser des résultats de calculs de structures électroniques faits à l'aide de différentes méthodes dont nous avons discuté précédemment. Pour plus d'informations sur le logiciel Molekel, consulter le site web du logiciel à l'adresse suivante : <http://www.cscs.ch/molekel/>