



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE ABBES LAGHROUR KHENCHELA



FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de
Doctorat En Sciences

Option

Chimie des matériaux

Présentée par :

Kamli dalila

Thème

*Etude théorique des propriétés optiques linéaires
et non linéaires des matériaux à base de bi-TiF*

Soutenu le : 25/06/2024

Devant le Jury:

Pr. MESSAI Amel

Professeur, Université Abbès Laghrou Khenchela.

Président

Pr. HANNACHI Douniazed

Professeur, Université Ferhat Abbas Setif-1

Directeur de Thèse

Pr. LAKHAL Salima

Professeur, Université Hadj Lakhdar Batna-2.

Examineur

Dr. MEROUANI Hafida

MCA, Université Hadj Lakhdar Batna-2.

Examineur

Dr. BOUAKADIA Amel

MCA, Université Abbès Laghrou Khenchela.

Examineur

Dr. BENYEZA Nabil

MCB, Université Abbès Laghrou Khenchela.

Invité

2023/2024

Dédicace

Je dédie cette présente thèse

A la mémoire de mon cher père

A ma mère, mes frères et sœurs

A mes amis et tous ceux qui me

sont proches

REMERCIEMENT

Le travail réalisé au cours de cette thèse a été effectué au sein de laboratoire d'Électrochimie, d'Ingénierie Moléculaire et de Catalyse Redox (LEIMCR), Département d'Enseignement de Base en Technologie, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas, Sétif-1. toutes mes reconnaissances à son directeur : le **Professeur Kamel Ouari** pour m'avoir accueilli au sein de son groupe et me donner l'opportunité d'effectuer cette thèse.

Je tiens tout d'abord à remercier particulièrement le **Professeur HANNACHI Douniazed** de l'Université de Ferhat Abbas Setif-1, pour avoir dirigé cette thèse avec une grande patience, son soutien et sa confiance sans faille ainsi que la motivation qu'il a su me transmettre et qui m'ont permis d'aller au bout.

J'exprime également mes sincères remerciements à tous les membres de mon jury pour avoir accepté d'y participer et de juger mon travail, commençant par Mme la présidente **Professeur MESSAI Amel** de l'Université de Abbès Laghrour Khenchela, Mmes et Mrs les rapporteurs : **professeur LAKHAL Salima**, **Docteur MEROUANI Hafida**, **Docteur BOUAKADIA Amel** et **Docteur BENYEZA Nabil**. Merci pour le regard scientifique et la critique objective que vous allez apporter à mon travail.

J'exprime ma sincère gratitude au **Professeur Henry Chermette** de l'Université Claude Bernard Lyon 1, Institut des Sciences Analytiques, UMR CNRS 5280, 69622 Villeurbanne Cedex, France Université Claude Bernard Lyon 1, pour son collaboration et les discussions scientifiques et son aide.

Je voudrais dire un grand merci à toutes les personnes qui, bien que n'étant pas citées ici, ont, de près ou de loin, contribué à la réalisation de ce travail.

Résumé

Dans ce travail, basé sur le bis(tétrathiafulvalényldithio)-germane (bis-TTF-Ge), 37 composés (notés T0-T36) sont conçus en introduisant des groupes donneurs et accepteurs à différentes positions de substitution. Les structures électroniques à l'état fondamental, les indices de réactivité, les transitions électroniques, les propriétés de transfert de charge (charge, distance et moment dipolaire), la diffusion hyper-Rayleigh et les rapports de dépolarisation (statiques et dynamiques) de ces composés sont entièrement étudiés par la théorie DFT et TD-DFT. Les calculs quantiques ont été effectués au niveau CAM-B3LYP/6-311g(d,p) et à l'aide de l'approche de la somme des états (SOS) dans les cas statique et dynamique. La dureté chimique (η) des deux bis-TTF-Ge substitués à la position b a une valeur plus faible que ceux ayant le même substituant aux positions d, e, a et c. Dans les régimes statique et dynamique, les études montrent que les bis-TTF-Ge substitués avec des groupes donneurs ou accepteurs ont une première hyperpolarisabilité plus élevée que T0. Notre travail prédit que l'introduction du groupe substituant à la position b peut augmenter les valeurs d'hyperpolarisabilité plus que dans les autres positions, et les groupes accepteurs NO₂, NO et COCN conduisent aux valeurs les plus élevées. Par exemple, la valeur $\beta_{HRS}^{\lambda=1064}$ de T25 est environ 145 fois plus grande que celle de T0 et environ 11 fois plus grande que celle dans le régime statique. De manière intéressante, la valeur $\beta_{HRS}^{\lambda=1064}$ du bis-TTF-Ge substitué avec le groupe NO₂ augmente avec le nombre de NO₂ dans le fragment TTF. L'origine non linéaire des propriétés optiques (NLO) élevées des bis-TTF-Ge substitués avec NO₂, NO et COCN est attribuée au transfert de charge du TTF vers le groupe accepteur dans le deuxième fragment TTF (indice de recouvrement $S_r = 0$). Les bis-TTF-Ge étudiés substitués avec des composés NO₂ présentent la possibilité d'être d'excellents matériaux NLO de second ordre.

Mots clés : ONL, hyperpolarisabilité, bis-TTF, DFT, TD-DFT

Abstract

In this work, based on bis(tetrathiafulvalényldithio)-germane (bis-TTF-Ge), 37 compounds (noted T0-T36) are designed by introduction of donor and acceptor groups at different substituent positions. The ground state electronic structures, reactivity indices, electronic transition, charge transfer properties (charge, distance and dipole moment), hyper-Rayleigh scattering and depolarization ratios (static and dynamic) of these compounds are fully investigated by DFT and TD-DFT theory. The quantum calculations were performed at the CAM-B3LYP/6-311g(d,p) level and the sum-over-states (SOS) approach in both static and dynamic cases. The chemical hardness (η) of the two substituted bis-TTF-Ge at the b position has a smaller value than those with the same substituent at positions d, e, a and c. In both static and dynamic regimes the investigations show that the bis-TTF-Ge substituted with donor or acceptor groups have larger first hyperpolarizability than T0. Our work predicts that the introduction of the substituent group at the b position can increase the hyperpolarizability values more than at the other positions, and the NO₂, NO and COCN acceptor groups, lead to the largest values. For example, the dynamic $\beta_{HRS}^{\lambda=1064}$ value of T25 is about 145 times larger than that of T0 and about 11 times than that in the static regime. Interestingly, the $\beta_{HRS}^{\lambda=1064}$ of bis-TTF-Ge substituted with NO₂ group increases with the number of NO₂ in the TTF fragment. The large nonlinear optical (NLO) origin of bis-TTF-Ge substituted with NO₂, NO and COCN is attributed to charge transfer from the TTF to the acceptor group at the second TTF fragment (overlap S_r index = 0). The studied bis-TTF-Ge substituted with NO₂ compounds exhibit the possibility to be excellent second-order NLO materials.

Keywords: ONL, hyperpolarisabilité, bis-TTF, DFT, TD-DFT

ملخص

في هذا العمل، الذي يتعلق بمشتقات TTF-Ge تم تصميم 37 مركب سميت 36T-0T من خلال إدخال مجموعات المانحين والمستقبلين للإلكترونات في مواضع مختلفة. تمت دراسة الهياكل الإلكترونية للحالة الأساسية ومؤشرات النشاط الكيميائي والانتقال الإلكتروني وخواص نقل الشحنة (الشحنة والمسافة وعزم ثنائي القطب) و DR و HRS (الثابتة و الديناميكية) لهذه المركبات باستخدام DFT و TD-DFT، تم تنفيذ الحسابات الكمية ب: CAM-B3LYP/6-311g(d,p) (باستعمال نظرية في الحالة الساكنة و الديناميكية على حد سواء. الصلابة الكيميائية للمستقبلين في الموضع b لديها قيمة أصغر من تلك التي تحمل نفس المجموعة في المواضع a, d, e, a في النظام الثابت و الديناميكي. تظهر هذه الدراسة أن الإستبدال بمجموعات مانحة أو مستقبلية تمتلك فرط استقطاب أكبر من المركب الغير مستبدل. هذا العمل يتوقع أن إدخال مجموعة المستقبل في الموضع b يمكن أن يرفع من فرط الإستقطاب أكثر مما هو عليه في المواضع الأخرى و المجموعات COCN, NO, 2NO تعطي أكبر القيم. لاحظنا أيضا أم فرط الأستقطاب في هذه المركبات يتناسب طرديا مع عدد المستقبلات 2NO. يرجع سبب القيم الكبيرة ل ONL في المستقبلات COCN, NO, 2NO إلى انتقال الشحنة من TTF الأول إلى المجموعات المستقبلية ثم إلى TTF الثاني. و يمكننا القول بأن المستقبل NO يؤدي إلى تحسين الخصائص البصرية الغير خطية لمركبات Ge-TTF-bi وذلك لاستخدامها كبصريات خطية واسعة التطبيقات.

الكلمات المفتاحية: ONL، فرط الإستقطاب، TTF-bi، DFT، TD-DFT

Liste des abréviations

| | |
|-------------------|---|
| E | le champ électrique |
| B | Le champ magnétique |
| ω | La pulsation. |
| ν | la fréquence du champ électromagnétique |
| k | le vecteur d'onde |
| $\mu(\omega)$ | le dipôle induit |
| $\alpha(\omega)$ | la polarisation moléculaire du premier ordre |
| P | la sommation du moment dipolaire permanent |
| $\chi^{(1)}$ | la susceptibilité du premier ordre |
| N | le nombre de densités moléculaires |
| f_ω | le facteur du champ local |
| n_ω | l'indice de réfraction du milieu |
| $P^{(0)}$ | la polarisation permanente |
| ϵ_ω | le constant diélectrique du milieu |
| c | la vitesse de la lumière dans le vide |
| ρ | la densité de la charge électrique |
| j | la densité du courant |
| ω_0 | la fréquence de la résonance |
| γ | la constante d'amortissement |
| μ_{ind} | le moment dipolaire induit |
| β | la polarisabilité du deuxième ordre |
| γ | la polarisabilité du troisième ordre |
| f | facteur de champ local. |
| OR | rectification optique |
| TTF | tétrathiafulvalène |
| SHG | Second harmonic generation |
| DFT | Théorie de la fonctionnelle de la densité |
| TD-DFT | Time dependant – Density functional theory |
| ICT | Intramolecular Charge Transfer (transfert de charge intramoléculaire) |
| u.a | Unité atomique |
| λ | Longueur d'onde |
| SOS | The sum-over-states |
| SFG | la génération de somme fréquence |
| TCNQ | tétracyano-p-quinodiméthane |
| ONL | Optique non linéaire |
| A | accepteur |
| D | donneur |
| MM | méthodes de la mécanique moléculaire |

| | |
|-------------|--|
| QM | Mécanique quantique |
| Ψ | La fonction d'onde |
| \hat{H} | L'opérateur Hamiltonien |
| Φ_{el} | La fonction d'onde électronique |
| TOM | La théorie des orbitales moléculaires |
| CC | Coupled-Cluster method |
| HF | la méthode Hartree-Fock |
| LDA | L'estimation de la densité locale |
| LSDA | Estimation de la densité locale de Slater |
| GGA | Estimation du Gradient Généralisé |
| HOMO | highest occupied molecular orbital |
| LUMO | lowest unoccupied molecular orbital |
| μ | Le potentiel chimique électronique |
| η | La dureté chimique |
| ω | L'indice global d'électrophilie |
| CT | l'indice de transfert de charge |
| γ | la polarisabilité du troisième ordre |
| HRS | diffusion hyper-Rayleigh |
| EDDMs | cartes de différence de densité électronique |
| ONL | Optique non linéaire |
| EM | électromagnétique |

Liste des Figures

| | |
|--------------------|--|
| Figure 1.1 | <i>réponse linéaire et non linéaire au champ électrique appliqué</i> |
| Figure 1.2 | <i>première observation expérimentale du doublement de fréquence de laser à rubis</i> |
| Figure 1.3 | <i>La propagation d'une onde électromagnétique dans l'espace</i> |
| Figure 1.4 | <i>modification de la position du nuage électronique d'un atome soumis à un champ électrique (r : le déplacement)</i> |
| Figure 1.5 | <i>évolution de la réfraction et l'absorption en fonction de la fréquence</i> |
| Figure 1.6 | <i>Réponses linéaires et non linéaires de la polarisation électrique (P) en fonction de l'intensité du champ électrique d'entrée (E).</i> |
| Figure 1.7 | <i>évolution des composantes réelle et imaginaire de la susceptibilité du second ordre dans le cas de la génération de seconde harmonique (SHG) avec la fréquence harmonique autour de 2ω, proche de la fréquence résonante ω_0.</i> |
| Figure 1.8 | <i>la structure chimique de TTF</i> |
| Figure 1.9 | <i>La structure chimique de TCNQ</i> |
| Figure 1.10 | <i>Interconversion photochimique des composés 1 et 2 entre leurs formes ouvertes (o) et fermées (c).</i> |
| Figure 1.11 | <i>système "Push – Pull".</i> |
| Figure 2.1 | <i>Implémentation graphique de l'estimation de Born-Oppenheimer</i> |
| Figure 2.2 | <i>Une représentation schématique de la méthode de HF</i> |
| Figure 2.3 | <i>(a) un ensemble d'électrons en interaction (b) un ensemble d'électrons non interactifs possède la même densité électronique du système réel</i> |
| Figure 3.1 | <i>les structures chimiques de bis-TTF T0 à T36 (a : un seul substituant dans la position R1 ; b : deux substituants dans les positions R1 et R2 ; c : deux substituant dans les positions R1 et R4 et d : trois substituants dans les positions R1, R2 et R3 ; e : quatre substituants.</i> |
| Figure 2.3 | <i>L'optimisation de la géométrie moléculaire des composés bis-TTF-Ge</i> |
| Figure 3.3 | <i>Spectres d'absorption UV-vis calculés des composés bis-TTF-Ge T1-T5</i> |
| Figure 3.4 | <i>Cartes de différence de densité électronique des composés T0, T36, T13, T8, T23 et T16 de l'état fondamental à l'état excité crucial $S_0 \rightarrow S_n$ (respectivement S17, S17, S2, S19, S25 et S18), tracées avec des isovaleurs de 0,008 ua</i> |

| | |
|--------------------|---|
| Figure 4.1 | Valeurs de l'hyperpolarisabilité statique et dynamique pour T21-T25 calculées au niveau de la CAM-B3LYP/6-311g(d,p). |
| Figure 4.2 | Cartes de différence de densité électronique des composés T0, T2, T21, T22, T31 et T36 de l'état fondamental à l'état excité crucial $S_0 \rightarrow S_n$ (S_1 , S_{13} , S_1 , S_1 , S_1 et S_{14} , respectivement), représentées avec des isovaleurs de 0,008 ua |
| Figure 4.3 | Corrélation entre l'hyperpolarisabilité HRS ($\beta_{HRS}^{\lambda=\infty}$) et la variation du moment dipolaire ($\Delta\mu_{0 \rightarrow i}$), à l'exception de T3, T4, T11, T13 et T23 |
| Figure 4.4 | Corrélation entre l'hyperpolarisabilité statique et dynamique, à l'exception de T2, T4 et T5. |
| Figure 4.5 | Hyperpolarisabilité statique du premier ordre de T1 à T5 en fonction du nombre des états excités |
| Figure 4.6 | Hyperpolarisabilité statique du premier ordre de T6 à T10 en fonction du nombre des états excités |
| Figure 4.7 | Hyperpolarisabilité statique du premier ordre de T11 à T15 en fonction du nombre des états excités |
| Figure 4.8 | Hyperpolarisabilité statique du premier ordre de T16 à T20 en fonction du nombre des états excités |
| Figure 4.9 | Hyperpolarisabilité statique du premier ordre de T21 à T25 en fonction du nombre des états excités |
| Figure 4.10 | Hyperpolarisabilité statique du premier ordre de T26 à T30 en fonction du nombre des états excités |
| Figure 4.11 | Hyperpolarisabilité statique du premier ordre de T31 à T35 en fonction du nombre des états excités |
| Figure 4.12 | Hyperpolarisabilités statiques calculées des composés à base de Ti par la méthode SOS et au niveau CAM-B3LYP/6-311g(d,p) ; II : Rapports de dépolarisation (DR) des composés à base de Ti calculés par la méthode SOS et au niveau CAM-B3LYP/6-311g(d,p). |
| Figure 4.13 | Variation du facteur de dispersion de fréquence des dérivés de bis-TTF-Ge calculé par la méthode SOS et au niveau CAM-B3LYP/6-311g(d,p). |

Liste des tableaux

| | |
|--------------------|---|
| Tableau 3.1 | <i>Les valeurs des énergies pour les orbitales frontières HOMO and LUMO (E_{HOMO} et E_{LUMO}, respectivement) , l'électronégativité (χ), la dureté chimique (η) et l'indice de l'électrophile (ω) calculés pour chaque composé bis-TTF-Ge</i> |
| Tableau.4.1 | <i>Processus optiques de premier ordre</i> |
| Tableau.4.2 | <i>Processus optiques de deuxième ordre</i> |
| Tableau 4.3 | <i>Hyperpolarisabilité du premier ordre (β_{HRS} , ua) et le rapport de dépolarisation (DR) en régime statique ($\lambda=\infty$) et dynamique ($\lambda=1064$ nm), ainsi que le moment dipolaire μ exprimé en D (Debye), calculés au niveau CAM-B3LYP/6-311g(d,p) pour les composés Ti ($i=0$ à 36).</i> |
| Tableau 4.4 | <i>Énergie de transition verticale ($\Delta E_{0 \rightarrow n}$, eV) et longueur d'onde ($\Delta \lambda_{0 \rightarrow n}$, nm), forces d'oscillateur ($f_{0 \rightarrow n}$, adimensionnelles), transfert de charge (q^{CT}, e), distance de transfert de charge (d^{CT}, Å), et variation du moment dipolaire ($\Delta \mu_{0 \rightarrow n}$, D) associés à la transition $S_0 \rightarrow S_n$ ($S_{0 \rightarrow n}$), calculés à l'aide de la méthode CAM-B3LYP/6-311g(d,p) pour les composés Ti($i=0$ à 36)</i> |

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| Introduction générale..... | 1 |
| 1.1 .Introduction..... | 5 |
| 1.2. Le phénomène de l'optique linéaire..... | 7 |
| 1.2.1. L'interaction de la lumière et la matière..... | 7 |
| 1.2.2. Equations de propagation d'onde dans un milieu matériel..... | 10 |
| 1.2.3 .Tenseur de la susceptibilité linéaire..... | 14 |
| 1. 3. Le phénomène de l'optique non linéaire..... | 14 |
| 1.4. Les polarisabilités et susceptibilités du second ordre..... | 17 |
| 1.5. Quelques concepts de la chimie du tétrathiafulvalène..... | 19 |
| 1.6. Les dérivés de TTF comme nouveaux matériaux électro-optiques..... | 21 |
| 1.6.1. Les dérivés de TTF comme matériaux ONL..... | 21 |
| 1.6.2. Les systèmes photochromiques basés sur le TTF..... | 21 |
| 1.6.3 .Applications photovoltaïques des fullerènes contenant du TTF..... | 21 |
| Conclusion du chapitre1..... | 23 |
| Bibliographie du chapitre 1..... | 24 |
| 1. Introduction..... | 30 |
| 2. Méthodes de la mécanique quantique fondées sur la fonction d'onde..... | 30 |
| 2.1. L'équation de Schrödinger..... | 30 |
| 2.2. L'estimation de Born – Oppenheimer..... | 32 |

| | |
|--|-----------|
| 2.3. la méthode Ab initio..... | 33 |
| 2.4. les méthodes semi – empiriques..... | 34 |
| 2.5. La théorie des orbitales..... | 34 |
| 2.5. La stratigie de Hartree-Fock..... | 36 |
| 2.6. La méthode de configurations des interactions (Configurations Interaction method)..... | 40 |
| 2.7. La méthode du cluster couplé..... | 42 |
| 3. Théorie de la fonctionnelle de la densité..... | 44 |
| 3.1. La densité électronique..... | 44 |
| 3.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn..... | 45 |
| 3.3. La méthodologie de Khon et Sham..... | 46 |
| 3.4. Différents types d'estimation..... | 48 |
| 3.4.1 .L'estimation de la densité locale (LDA)..... | 48 |
| 3.4.2 .Estimation de la densité locale de Slater(LSDA)..... | 49 |
| 3.4.3. Estimation du Gradient Généralisé (GGA)..... | 49 |
| Conclusion du chapitre 2..... | 50 |
| Bibliographie du chapitre 2..... | 51 |
| 3.1. Introduction..... | 56 |
| 3.2. Matériaux considéré..... | 56 |
| 3.3 Aspects théoriques..... | 58 |
| 3.4. Détail de calcul..... | 59 |
| 3.5. Résultats et discussion..... | 60 |

| | |
|--|-----|
| 3.5.1 .l'optimisation des géométries..... | 60 |
| 3.5.2. La réactivité chimique..... | 61 |
| 3.5.3. Les transitions électroniques..... | 64 |
| 3.6 .Conclusion du chapitre 3..... | 69 |
| Bibliographie du chapitre 3..... | 70 |
| 4.1. Introduction..... | 74 |
| 4.2. Principes fondamentaux et bases théoriques..... | 74 |
| 4.2.1. Polarisabilité (α)..... | 75 |
| 4.2.2. Hyperpolarisabilité du premier ordre (β)..... | 76 |
| 4.2.3. Hyperpolarisabilité du deuxième ordre (γ)..... | 78 |
| 4.2.4. Diffusion hyper Rayleigh (HRS) et le rapport de dépolarisation DR..... | 79 |
| 4.3. Etude de l'hyperpolarisabilité par la méthode SOS (sum-over-states)..... | 81 |
| 4.3.1. Calcul de l'hyperpolarisabilité..... | 81 |
| 4.3.2. Analyses des modèles à deux et trois niveaux pour la théorie de l'hyperpolarisabilité..... | 83 |
| 4.4. Résultats et discussion..... | 85 |
| 4.4.1. Propriétés optiques non linéaires..... | 85 |
| 4.4.2. Le rapport de dépolarisation..... | 90 |
| 4.4.3. l'origine de l'optiques non linéaires des composés étudiés..... | 91 |
| 4.4.5. Analyses de modèles à deux niveaux pour l'hyperpolarisabilité..... | 98 |
| Conclusion du chapitre 4..... | 104 |

| | |
|---|------------|
| Bibliographie du chapitre 4..... | 106 |
| Conclusion générale..... | 109 |

Introduction générale

Introduction générale

L'optique non linéaire, un domaine de la physique qui explore les réponses optiques des matériaux face à des intensités lumineuses élevées¹⁻³, a connu des avancées significatives grâce à l'utilisation des TTF (tétrathiafulvalène) et de leurs dérivés. Ces composés inorganiques, réputés pour leur réactivité remarquable d'ordre deux et trois, ont attiré un grand intérêt dans le secteur de l'optique non linéaire, depuis leur première synthèse au début des années 1970^{4,5}. Leurs propriétés uniques, attribuables à l'action de la conjugaison π et à la présence d'atomes de soufre électro-négatifs, ont ouvert de nouvelles perspectives et applications dans ce domaine, offrant ainsi des possibilités prometteuses pour la manipulation de la lumière et le développement de dispositifs optiques innovants^{6,7}.

L'optique non linéaire est une branche de l'optique qui étudie les phénomènes optiques qui ne suivent pas la relation linéaire entre l'acuité de la lumière incidente et la réponse du matériau. Contrairement à l'optique linéaire, où les effets sont proportionnels à l'intensité lumineuse, l'optique non linéaire implique des interactions optiques qui dépendent de manière non linéaire de l'intensité lumineuse. Dans les matériaux non linéaires, l'interférence de la lumière avec la matière peut entraîner des effets tels que la génération de nouvelles fréquences, l'amplification optique, la modulation de phase, la conversion de fréquence, la propagation solitonique, l'effet Kerr, l'effet électro-optique, etc^{8,9}. Ces phénomènes sont dus à la réponse non linéaire des charges électriques ou des dipôles dans le matériau aux champs électromagnétiques de la lumière.

L'ONL offre des possibilités d'applications et de découvertes scientifiques et joue un rôle crucial dans de nombreux domaines, tels que les télécommunications optiques, la conversion de fréquence laser, l'imagerie biomédicale, la spectroscopie non linéaire, l'optoélectronique, la photonique, l'holographie, la photonique intégrée, etc. Elle offre également des opportunités pour l'étude de nouveaux phénomènes physiques et le développement de dispositifs optiques avancés¹⁰⁻¹⁶.

La cible principale de cette thèse est d'explorer les propriétés électroniques et optiques de matériaux à base de bi-TTF-Ge à travers des simulations théoriques par les méthodes DFT et TD-DFT. Les matériaux à base de bi-TTF ont suscité un intérêt croissant en raison de leurs propriétés uniques, notamment dans le domaine de l'optique non linéaire. Cette recherche contribuera à une meilleure compréhension des propriétés optiques de ces matériaux et à leur utilisation potentielle dans des dispositifs optoélectroniques avancés.

Dans le premier chapitre, nous nous sommes efforcés de présenter les concepts fondamentaux essentiels à la compréhension de l'optique non linéaire. Notre démarche commence par l'explication de divers phénomènes caractéristiques de cette discipline, ainsi que du principe de propagation d'une onde électromagnétique au sein d'un milieu optique non linéaire. Par la suite, nous examinons les conditions diverses qui favorisent l'émergence d'effets non linéaires particulièrement efficaces, en mettant l'accent sur les matériaux dotés de susceptibilités non linéaires élevées.

Dans le deuxième chapitre, nous rappelons les aspects fondamentaux des méthodes de chimie quantique qui ont été utilisées dans l'ONL. Les méthodes basées sur la fonction d'onde sont d'abord présentées, suivies des méthodes de la DFT.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude des propriétés électroniques et optiques des molécules de type TTF- π -A. Ces composés sont constitués d'un groupement TTF et d'un groupement accepteur d'électrons liés par un système π conjugué, présentant par conséquent une forte non-linéarité optique.

Dans le quatrième chapitre, nous détaillons les résultats découlant de la caractérisation optique non linéaire de second ordre des composés bi-TTF, réalisée au moyen de l'approche d'analyse en deux niveaux pour l'hyperpolarisabilité.

Ces analyses fournissent des informations précieuses pour la conception de nouveaux matériaux ayant des propriétés optiques améliorées, ainsi que pour la compréhension fondamentale des processus de réponse optique non linéaire dans les matériaux existants.

Enfin, cette thèse se termine par une conclusion générale qui met en lumière l'importance des composés bi-TTF étudiés et explore les perspectives qui en résultent.

Références

- [1] PAPADOPOULOS, Manthos G., SADLEJ, Andrzej J., LESZCZYNSKI, Jerzy, *et al.* *Non-linear optical properties of matter*. Dordrecht : Springer, 2006.
- [2] MURTI, Y. V. G. S. et VIJAYAN, C. *Essentials of nonlinear optics*. John Wiley & Sons, 2014.
- [3] VERBIEST, Thierry, CLAYS, Koen, et RODRIGUEZ, Vincent. *Second-order nonlinear optical characterization techniques: an introduction*. CRC press, 2009.
- [4] WUDL, F., SMITH, G. M., et HUFNAGEL, E. J. Bis-1, 3-dithiolium chloride: an unusually stable organic radical cation. *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications*, 1970, no 21, p. 1453-1454.
- [5] WUDL, Fred, WOBSCHELL, Darold, et HUFNAGEL, Earl J. Electrical conductivity by the bis (1, 3-dithiole)-bis (1, 3-dithiolium) system. *Journal of the American Chemical Society*, 1972, vol. 94, no 2, p. 670-672.
- [6] ILIOPOULOS, Konstantinos, CZAPLICKI, Robert, EL OUAZZANI, Hasnaa, *et al.* Physical origin of the third order nonlinear optical response of orthogonal pyrrolo-tetrathiafulvalene derivatives. *Applied physics letters*, 2010, vol. 97, no 10.
- [7] LIU, Chun-Guang, GUAN, Wei, SONG, Ping, *et al.* Redox-switchable second-order nonlinear optical responses of Push–pull monotetrathiafulvalene metalloporphyrins. *Inorganic chemistry*, 2009, vol. 48, no 14, p. 6548-6554.
- [8] PETERS, PA Franken AE Hill CW et WEINREICH, G. Generation of optical harmonics. *Phys. Rev. Lett*, 1961, vol. 7, no 4, p. 118-119.
- [9] SHEN, Y. R., YANG, Guo-Zhen, et ALFANO, Robert R. *The Supercontinuum Laser Source*. 1989.
- [10] SHEN, Y. R., YANG, Guo-Zhen, et ALFANO, Robert R. *The Supercontinuum Laser Source*. 1989.
- [11] LIANG, Yan Ying, LI, Bo, XU, Xuan, *et al.* A Density Functional Theory Study on Nonlinear Optical Properties of Double Cage Excess Electron Compounds: Theoretically

Design M [Cu (Ag)(NH₃)_n](M= Be, Mg and Ca; n= 1–3). *Journal of Computational Chemistry*, 2019, vol. 40, no 9, p. 971-979.

[12] LIANG, Yan Ying, LI, Bo, XU, Xuan, *et al.* A Density Functional Theory Study on Nonlinear Optical Properties of Double Cage Excess Electron Compounds: Theoretically Design M [Cu (Ag)(NH₃)_n](M= Be, Mg and Ca; n= 1–3). *Journal of Computational Chemistry*, 2019, vol. 40, no 9, p. 971-979.

[13] ANDRAUD, Chantal, FORTRIE, Rémy, BARSU, Cyril, *et al.* Excitonically coupled oligomers and dendrimers for two-photon absorption. *Photoresponsive Polymers II*, 2008, p. 149-203.

[14] KHAN, Z. R., SHKIR, Mohd, GANESH, V., *et al.* Linear and nonlinear optics of CBD grown nanocrystalline F doped CdS thin films for optoelectronic applications: an effect of thickness. *Journal of Electronic Materials*, 2018, vol. 47, p. 5386-5395.

[15] ILIOPOULOS, Konstantinos, KRUPKA, Oksana, GINDRE, Denis, *et al.* Reversible two-photon optical data storage in coumarin-based copolymers. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, vol. 132, no 41, p. 14343-14345.

[16] HOMOCIANU, Mihaela, AIRINEI, Anton, HAMCIUC, Corneliu, *et al.* Nonlinear optical properties (NLO) and metal ions sensing responses of a polymer containing 1, 3, 4-oxadiazole and bisphenol A units. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, vol. 281, p. 141-149.

Chapitre I

L'optique non linéaire

1.1 Introduction

Quand une onde électromagnétique traverse et se déplace à travers un matériau, elle va automatiquement induire une polarisation résultant du déplacement des électrons et des noyaux dans deux directions opposées. À faible intensité lumineuse, les ondes lumineuses n'interagissent pas entre elles. Dans cette situation, Il y a une relation de proportionnalité entre l'intensité de la polarisation induite et l'amplitude du champ appliqué. Lorsque la lumière devient intense (le champ appliqué $>$ au champ atomique), les ondes lumineuses peuvent interagir dans le matériau et la réponse linéaire n'est plus valable (figure 1.1). C'est le domaine de « La non-linéarité optique ».

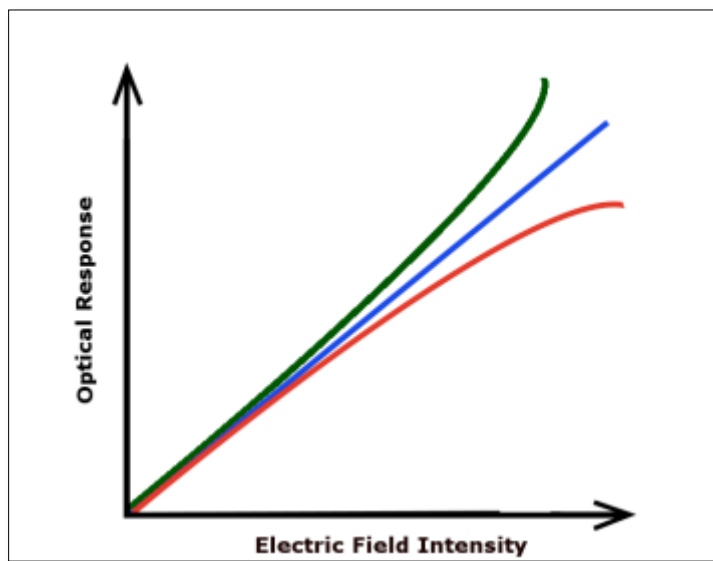
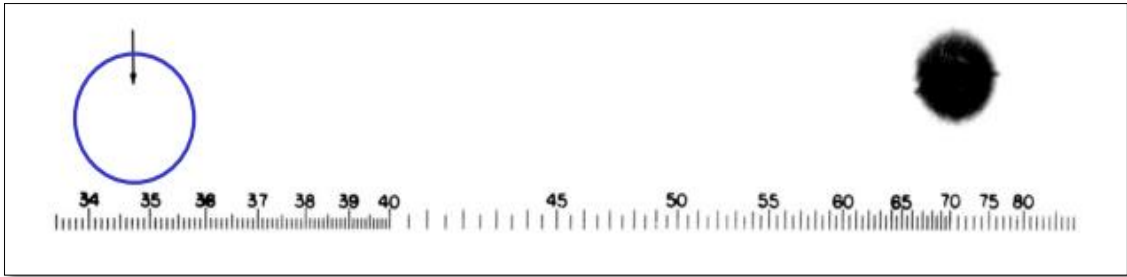


Figure 1.1 : réponse linéaire et non linéaire au champ électrique appliqué.

L'avancée de l'optique moléculaire non linéaire (ONL) a commencé à prendre forme avec les premières observations de la génération de seconde harmonique (figure 1.2), réalisées par Franken et ses collaborateurs en 1961¹. Ces découvertes sont survenues peu de temps après l'innovation du premier laser réalisée par Maiman et Collins en 1960^{2,3}, marquant ainsi le début du progrès dans le domaine de l'ONL.



*Figure 1.2 : première observation expérimentale du doublement de fréquence de laser à rubis
from Phys.Rev.Lett., 7, 118 (1961)*

Cette découverte a fourni aux scientifiques une source de champs de haute intensité (de l'ordre des forces de cohésion atomique) nécessaire pour que le processus de doublage de fréquence, été mis en évidence. Parce qu'elle autorise l'interaction entre les faisceaux lumineux par l'intermédiaire du milieu matériel qu'ils traversent. Peu de temps après, plusieurs autres effets de mélange de fréquences optiques, basés sur l'utilisation du rayonnement laser, ont été démontrés, comme la génération de troisième harmonique en 1962⁴. Le prix nobel de physique 1981 attribué au Nicolaas Bloembergen, qui a développé la spectroscopie laser⁵⁻⁸, cette dernière a permis l'observation précise de la structure atomique. Le chercheur a été honoré en reconnaissance de ses apports dans le cadre de l'optique moléculaire non linéaire (ONL).



Nicolaas Bloembergen, prix Nobel 1981.

Ce chapitre vise à offrir une perspective d'ensemble quantitative de la répercussion entre la lumière et la matière, ainsi que de présenter les principes fondamentaux nécessaires pour comprendre l'origine des effets optiques non linéaires. De plus, il vise à donner un aperçu des systèmes récemment synthétisés contenant du TTF et à résumer leurs nouvelles applications.

1.2. Le phénomène de l'optique linéaire

1.2.1. L'interaction de la lumière et la matière

La lumière, également appelée radiation électromagnétique **EM**, peut être caractérisée par un champ électrique (**E**) et un champ magnétique (**B**) ⁹. La formule du champ électrique s'exprime comme suit :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r},t) = \mathbf{E}_0(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-i\omega t + cc}) \quad (1.1)$$

Avec un terme de phase dépendant du temps, ωt et un terme de phase dépendant de l'espace, $\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}$ et ω la pulsation.

$$\omega = 2\pi\nu \quad (1.2)$$

Où ν désigne la fréquence du champ électromagnétique, k le vecteur d'onde $= \frac{2\pi n}{\lambda} = \frac{n\pi\omega}{c}$,

La trajectoire de déplacement de la lumière est représentée par le vecteur \mathbf{k} , comme illustré dans la Figure 1.3.

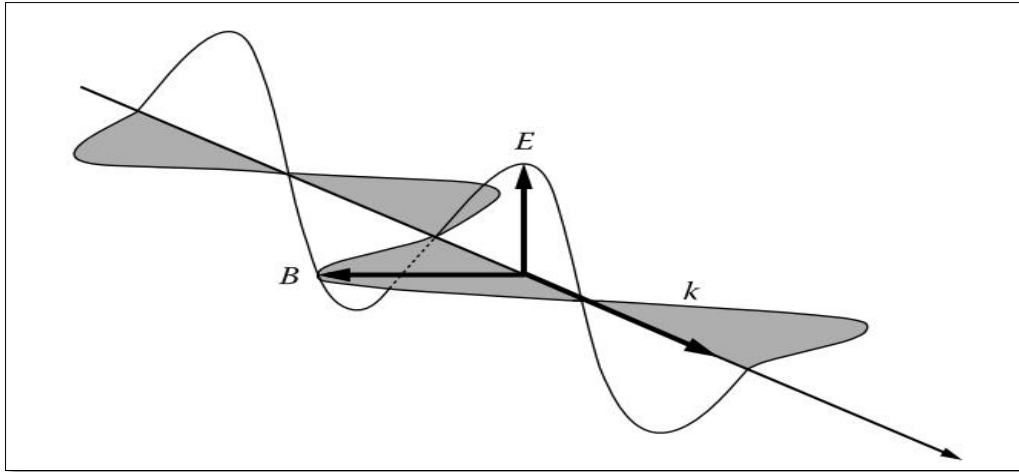


Figure 1.3 : La propagation d'une onde électromagnétique dans l'espace

Avec λ la longueur d'onde, c correspond à la vitesse de la lumière dans le vide, tandis que \mathbf{n} désigne l'indice de réfraction. Où $\mathbf{c}\mathbf{c}$ désigne un complexe conjugué.

Comme chaque matière peut être considérée comme un ensemble de particules, telles que les protons (chargés positivement), les électrons (chargés négativement) et les neutrons (sans charge), le champ électrique oscillant interagit avec ces particules. Les charges négatives se déplacent dans la direction du champ électrique, tandis que les charges positives se déplacent dans la direction opposée du champ électrique, comme illustré dans la Figure 1.4. Ce déplacement des charges conduit à l'émergence d'un moment dipolaire $\boldsymbol{\mu}$, oscillant à la fréquence identique à celle du champ lumineux incident

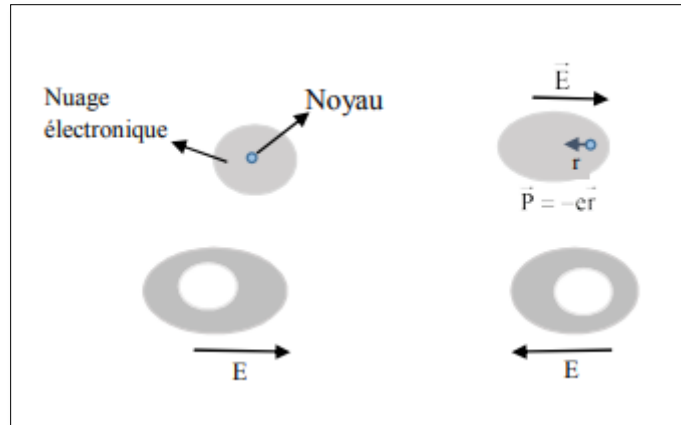


Figure 1.4 : modification de la position du nuage électronique d'un atome soumis à un champ électrique (r : le déplacement).

Quand la lumière incidente est très peu intense, on peut exprimer la relation entre le dipôle induit $\mu(\omega)$ et le champ électrique $\mathbf{E}(\omega)$ en utilisant de la formule suivante :

$$\mu(\omega) = \alpha(\omega)\mathbf{E}(\omega) \quad (1.3)$$

Dans cette expression, $\alpha(\omega)$ est la polarisation moléculaire du premier ordre (ou la polarisation linéaire), ω désigne la fréquence du rayonnement électromagnétique. Dans une première approximation, on peut supposer que le moment dipolaire moléculaire total (la polarisation moléculaire) \mathbf{P} est la sommation du moment dipolaire permanent μ_0 et le moment dipolaire induit $\mu(\omega)$:

$$\mathbf{P} = \mu_0 + \mu(\omega) \quad (1.4)$$

On peut alors écrire La polarisation induite du milieu sous la forme :

$$\mathbf{P}(\omega) = \sum_i \mu_i(\omega) = N f_\omega \alpha(\omega)\mathbf{E}(\omega) = \chi^{(1)}(\omega)\mathbf{E}(\omega) \quad (1.5)$$

Avec $\chi^{(1)}$ la susceptibilité du premier ordre (la susceptibilité linéaire). N est le nombre de densités moléculaires et f_ω le facteur du champ local qui peut s'écrire en utilisant le facteur de correction de Lorentz-Lorenz¹⁰ :

$$f_{\omega} = \frac{n_{\omega}^2 + 2}{3} \quad (1.6)$$

L'indice de réfraction du milieu à une certaine fréquence est appelé n_{ω} . Il est important de noter que la polarisation globale est la combinaison de la polarisation permanente $\mathbf{P}^{(0)}$ et de la polarisation induite $\mathbf{P}(\omega)$.

La susceptibilité du premier ordre renferme toutes les informations relatives aux propriétés optiques du milieu macroscopique et décrit divers processus de l'optique linéaire comme :

- ✓ La dispersion : le phénomène de séparation des différentes longueurs d'onde d'une lumière ou d'une onde en se propageant à travers un milieu.
- ✓ La réflexion : le processus par lequel la lumière ou une onde rebondit sur une surface et change de direction.
- ✓ La réfraction : le changement de direction de la lumière ou d'une onde lorsqu'elle passe d'un milieu à un autre, causé par une modification de sa vitesse.
- ✓ L'absorption : l'absorption d'énergie lumineuse ou d'une onde par un matériau, ce qui entraîne généralement une conversion de l'énergie en chaleur.
- ✓ La diffusion : la dispersion d'une lumière ou d'une onde dans différentes directions lorsqu'elle rencontre des particules ou des irrégularités dans le milieu à travers lequel elle se propage.

$\chi^{(1)}$: c'est une valeur complexe ($\chi^{(1)} = \chi' + i\chi''$) reliée à l'indice de réfraction du matériau et la constante diélectrique du milieu ϵ_{ω} par la relation :

$$n_{\omega}^2 = \epsilon_{\omega} = 1 + 4\pi \chi^{(1)}(\omega) \quad (1.7)$$

En conséquence, l'indice de réfraction est également une quantité complexe, où la partie réelle décrit la réfraction, Alors que la composante imaginaire représente l'aspect d'absorption,.

1.2.2. Equations de propagation d'onde dans un milieu matériel

Les équations de Maxwell permettent de comprendre toute interaction entre le rayonnement électromagnétique et la matière¹¹:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 4\pi \rho$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (1.8)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{J}$$

Où \mathbf{E} et \mathbf{B} signifient, respectivement le champ électrique et magnétique, \mathbf{D} le déplacement électrique, c représente la vitesse de la lumière dans le vide, ρ est la densité de la charge électrique, \mathbf{j} est la densité du courant.

Si nous considérons un milieu diélectrique (ρ et \mathbf{j} sont nulles), ces équations se réduisent à :

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 0$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (1.9)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}$$

L'expression qui relie le champ électrique \mathbf{E} et le déplacement électrique peut être formulée de la manière suivante :

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P} \quad (1.10)$$

L'insertion de cette relation dans l'équation (1.5) conduit à :

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi \chi^{(1)}(\mathbf{E}) = (1 + 4\pi \chi^{(1)}) \mathbf{E} = n^2 \mathbf{E} \quad (1.11)$$

Il est évident que le déplacement électrique et le champ électrique sont interconnectés par le biais de l'indice de réfraction, tandis que la relation entre l'induction magnétique et l'intensité du champ magnétique peut être exprimée de la manière suivante :

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi \mathbf{M} \quad (1.12)$$

Avec \mathbf{M} est la magnétisation du milieu. Dans un milieu non magnétique, $\mathbf{B} = \mathbf{H}$.

En combinant les deux équations $\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$, $\nabla \times \mathbf{B} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}$, on peut obtenir l'équation générale de propagation du champ électrique ¹²:

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (1.13)$$

Utilisant l'équation (1.10), on peut la réécrire sous la forme :

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -4\pi \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) \quad (1.14)$$

Substituant \mathbf{P} par la formule (1.5), on peut écrire :

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)) + \frac{1+4\pi\chi^{(1)}}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)) + \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \quad (1.15)$$

Dans les matériaux diélectriques, le noyau et les électrons sont liés par les forces d'attraction et le déplacement des électrons varie avec la variation du champ électrique $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ affecté, la description du déplacement d'un électron $\mathbf{r}(t)$ peut s'écrire ¹³ :

$$\frac{\partial^2 \mathbf{r}(t)}{\partial t^2} + 2\gamma \frac{d\mathbf{r}(t)}{dt} + \omega_0^2 \mathbf{r}(t) = -\frac{e}{m} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \quad (1.16)$$

Avec : ω_0 est la fréquence de la résonance et γ la constante d'amortissement. On peut formuler la résolution de la suivante manière

$$\mathbf{r}(t) = -\frac{e}{m} \mathbf{E}_0 \frac{e^{ik \cdot \mathbf{r} - i\omega t}}{\omega_0^2 - 2i\gamma\omega - \omega^2} + cc \quad (1.17)$$

La polarisation induite par la complicité N électrons va s'écrire :

$$\mathbf{P}(t) = -N e \mathbf{r}(t) \quad (1.18)$$

L'insertion de cette polarisation dans l'équation (1.5) permet d'obtenir la susceptibilité linéaire :

$$\chi^{(1)}(\omega) = \frac{N e^2}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 - 2i\gamma\omega - \omega^2)} \quad (1.19)$$

Il est évident que $\chi^{(1)}$ étant une valeur complexe. La composante réelle et la composante imaginaire de cette valeur désigne respectivement le phénomène de la réfraction et l'absorption :

$$\text{Re}[\chi^{(1)}(\omega)] = \chi'(\omega) = \frac{Ne^2}{m} \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (2\gamma\omega)^2} \quad (1.20)$$

$$\text{Im}[\chi^{(1)}(\omega)] = \chi''(\omega) = \frac{Ne^2}{m} \frac{2\gamma\omega}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (2\gamma\omega)^2} \quad (1.21)$$

Le comportement de ces expressions est illustré dans la Figure 1.5, où les composantes réelle et imaginaire de la susceptibilité linéaire sont tracées en fonction de la fréquence dans la région d'une transition optique à ω_0 .

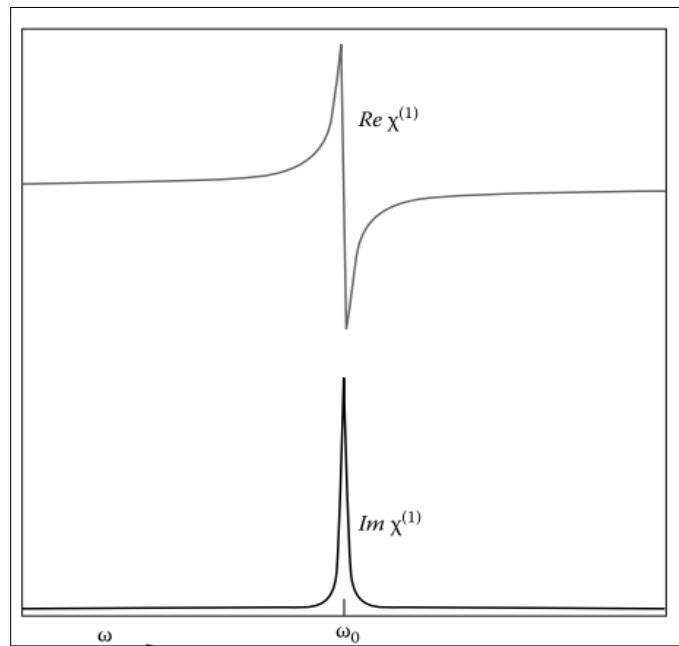


Figure 1.5 : évolution de la réfraction et l'absorption en fonction de la fréquence

À la fréquence de résonance $\omega = \omega_0$, l'absorption de $\text{Im}[\chi^{(1)}(\omega)]$ atteint son maximum. La dispersion de la composante réelle de $\chi^{(1)}$ révèle que le champ appliqué et la polarisation de la molécule ont la même fréquence, mais sont déphasés de $\pi/2$. Au voisinage de ω_0 , on

observe un retard maximal avant ω_0 ($\text{Re}[\chi^{(1)}] \geq 0$), tandis qu'au-delà de ω_0 , la polarisation présente une avance de phase par rapport au champ incident d'excitation ($\text{Re}[\chi^{(1)}] \leq 0$).

1.2.3 .Tenseur de la susceptibilité linéaire

De manière générale, on peut relier les composantes du champ électrique avec les composantes de la polarisation de la manière suivante :

$$\begin{cases} p_x = \chi_{xx}^{(1)} E_x + \chi_{xy}^{(1)} E_y + \chi_{xz}^{(1)} E_z \\ p_y = \chi_{yx}^{(1)} E_x + \chi_{yy}^{(1)} E_y + \chi_{yz}^{(1)} E_z \\ p_z = \chi_{zx}^{(1)} E_x + \chi_{zy}^{(1)} E_y + \chi_{zz}^{(1)} E_z \end{cases} \quad (1.22)$$

En forme matricielle :

$$\begin{bmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \chi_{xx}^{(1)} & \chi_{xy}^{(1)} & \chi_{xz}^{(1)} \\ \chi_{yx}^{(1)} & \chi_{yy}^{(1)} & \chi_{yz}^{(1)} \\ \chi_{zx}^{(1)} & \chi_{zy}^{(1)} & \chi_{zz}^{(1)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (1.23)$$

Une autre forme fréquemment utilisée pour représenter les deux dernières équations, qui consiste à :

$$P_i = \sum_j \chi_{ij}^{(1)} E_j \quad (1.24)$$

1. 3. Le phénomène de l'optique non linéaire

Pour la lumière très intense (tel que le laser), l'équation 1.5 ne tient plus, et la relation entre la polarisation et le champ électrique devient non linéaire (comme le montre la figure 1.6).

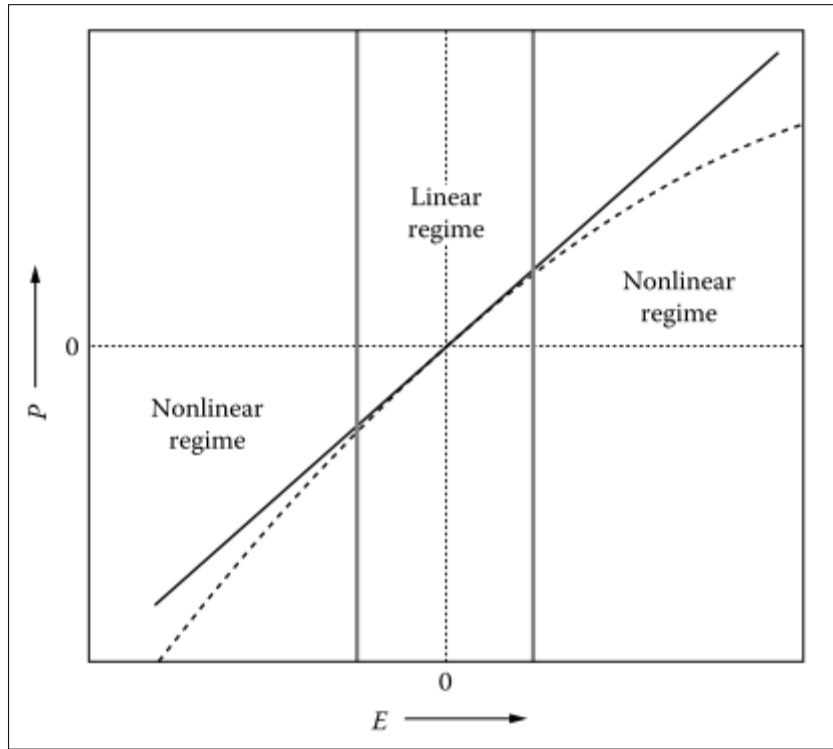


Figure 1.6 : Réponses linéaires et non linéaires de la polarisation électrique (P) en fonction de l'intensité du champ électrique d'entrée (E).

La polarisation induite est obtenue par le biais d'un développement de Taylor en termes de champ électrique appliqué :

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{(2)} + \mathbf{P}^{(3)} + \dots = \chi^{(1)}\mathbf{E} + \chi^{(2)}\mathbf{E}\mathbf{E} + \chi^{(3)}\mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E} + \dots \quad (1.25)$$

Où $\mathbf{P}^{(1)}$ est linéaire par rapport au champ électrique, $\mathbf{P}^{(2)}$ est quadratique par rapport au champ électrique, $\mathbf{P}^{(3)}$ est cubique par rapport au champ électrique, et ainsi de suite.

$\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ sont les susceptibilités du deuxième et troisième ordre (ou susceptibilités non linéaires du premier et du second ordre), qui caractérisent la réponse optique non linéaire du milieu. De même, le moment dipolaire induit peut être écrit comme

$$\boldsymbol{\mu}_{ind} = \boldsymbol{\mu}^{(1)} + \boldsymbol{\mu}^{(2)} + \boldsymbol{\mu}^{(3)} + \dots = \boldsymbol{\alpha}\mathbf{E} + \boldsymbol{\beta}\mathbf{E}\mathbf{E} + \boldsymbol{\gamma}\mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E} + \dots \quad (1.26)$$

Avec β et γ étant respectivement la polarisabilité du deuxième et du troisième ordre (ou hyperpolarisabilité du premier et du deuxième ordre). Les quantités $\chi^{(2)}$ et β sont responsables des phénomènes optiques non linéaires du deuxième ordre. Pour un système composé de N oscillateurs, la relation entre eux est donnée par :

$$\chi^{(2)} = Nf\beta \quad (1.27)$$

Où N est le nombre des densités et f est un facteur de champ local.

Étant donné que la susceptibilité et la polarisabilité relient le produit des deux vecteurs de champ avec le vecteur de polarisation ou le moment dipolaire induit, β et $\chi^{(2)}$ sont des tenseurs de rang 3. Ils contiennent 27 composantes et peuvent être représentés par une matrice $3 \times 3 \times 3$.

Il est facile de constater que $\chi^{(2)}$ est responsable des effets optiques non linéaires. Si nous nous concentrons sur le terme $P^{(2)}$ qui dépend de manière quadratique du champ électrique et le combinons avec l'expression du champ électrique $E(r,t)$, nous obtenons :

$$\begin{aligned} P^{(2)} &= \chi^{(2)} EE = \chi^{(2)} E_0(e^{ik.r-i\omega t} + cc)E_0(e^{ik.r-i\omega t} + cc) \\ &= 2\chi^{(2)} E_0^2 + \chi^{(2)} E_0^2(e^{2ik.r-i2\omega t} + cc) \end{aligned} \quad (1.28)$$

Ainsi, en raison de l'interaction non linéaire, un terme supplémentaire indépendant de la fréquence et un terme à double fréquence apparaissent. Le premier est un processus appelé rectification optique (OR), et le deuxième est la génération de la seconde harmonique ou le doublage de fréquence (SHG). Plus généralement, si nous utilisons deux champs électriques à différentes fréquences $E_{0,1}(e^{ik_1.r-i\omega_1 t} + cc)$ et $E_2(r,t) = E_{0,2}(e^{ik_2.r-i\omega_2 t} + cc)$, le champ incident total est $E(r,t) = E_{0,1}(e^{ik_1.r-i\omega_1 t} + cc) + E_{0,2}(e^{ik_2.r-i\omega_2 t} + cc)$ et nous obtenons :

$$\begin{aligned} P^{(2)} &= \chi^{(2)} E_{0,1}^2(e^{i2k_1.r-i2\omega_1 t} + cc) + \chi^{(2)} E_{0,2}^2(e^{i2k_2.r-i2\omega_2 t} + cc) + 2\chi^{(2)} E_{0,1}^2 + 2\chi^{(2)} E_{0,2}^2 \\ &\quad + 2\chi^{(2)} E_{0,1}E_{0,2}(e^{i(k_1+K_2)r-i(\omega_1+\omega_2)t} + cc) + \\ &\quad 2\chi^{(2)} E_{0,1}E_{0,2}(e^{i(k_1-K_2)r-i(\omega_1-\omega_2)t} + cc) \end{aligned} \quad (1.29)$$

Cela peut s'écrire :

$$P^{(2)} = P^{(2\omega_1)} + P^{(2\omega_2)} + P^{(0)} + P^{(\omega_1+\omega_2)} + P^{(\omega_1-\omega_2)} \quad (1.30)$$

L'expression générale de la polarisation non linéaire est souvent écrite comme $P^{(2)}(\omega_3) = K\chi^2 E(\omega_1)E(\omega_2)$, où K est un facteur de dégénérescence qui est égal à 1 lorsque les deux champs appliqués ont la même fréquence et 2 pour des fréquences différentes. Un dernier effet optique non linéaire du second ordre est obtenu lorsque l'un des champs interactifs est un champ électrique statique, $E(0)$. dans ce cas

$$P^{(2)} = \chi^{(2)} E(0) E_0 (e^{ik.r - i\omega t} + cc) \quad (1.31)$$

Représentant l'effet Pockels ou l'effet électro-optique linéaire. Il est très instructif de prendre en compte la polarisation, y compris les effets optiques linéaires, et de définir une susceptibilité effective.

$$P = \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E E = (\chi^{(1)} + \chi^{(2)} E) E = \chi_{eff} E \quad (1.32)$$

Si nous utilisons maintenant l'Équation 1.7 pour l'indice de réfraction du milieu, nous constatons immédiatement que les effets optiques non linéaires sont une correction de l'indice de réfraction à des champs optiques très élevés et que l'indice de réfraction global devient dépendant de l'intensité du champ d'entrée. Par exemple, dans le cas de l'effet électro-optique linéaire, cela conduit à :

$$n^2 = 1 + 4\pi(\chi^{(1)} + \chi^{(2)} E(0)) \quad (1.33)$$

1.4. Les polarisabilités et susceptibilités du second ordre

Dans les matériaux diélectriques présentant une réponse optique non linéaire, les particules chargées sont liées les unes aux autres et le mouvement des électrons varie en réponse au champ électrique $E(r,t)$ de manière régie par l'équation du mouvement d'un oscillateur anharmonique classique. Une description simplifiée du mouvement, $r(t)$, pour l'un des électrons est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{\partial^2 r(t)}{\partial t^2} + 2\gamma \frac{\partial r(t)}{\partial t} + \omega_0^2 r + (\xi^{(2)} r^2(t) + \dots) = -\frac{e}{m} E(r, t) \quad (1.34)$$

Où ω_0 est la fréquence de résonance, γ est la constante d'amortissement, et ξ^2 est le premier terme anharmonique qui caractérise la force de la non-linéarité. Le terme du côté droit de l'équation 1.34 représente la force exercée sur l'électron par le champ appliqué qui entraîne l'oscillation. Nous supposons que le champ optique appliqué est de la forme :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_{0,1}(e^{ik_1 \cdot \mathbf{r} - i\omega_1 t} + cc) + \mathbf{E}_{0,2}(e^{ik_2 \cdot \mathbf{r} - i\omega_2 t} + cc) \quad (1.35)$$

Aucune solution générale de l'équation 1.47 pour un champ électrique appliqué de la forme de l'équation 1.35 n'est connue. Cependant, si le champ électrique appliqué est suffisamment faible, le terme non linéaire $\xi^{(2)}r^2$ sera beaucoup plus petit que le terme linéaire $\omega_0^2 r$ pour tout déplacement $r(t)$ pouvant être induit par le champ. Sous cette hypothèse, l'équation 1.34 peut être résolue de manière itérative à l'aide d'une expansion en perturbation¹⁰. De plus, les mouvements de l'ensemble des N électrons donnent lieu à une polarisation macroscopique dépendant du temps, de la forme suivante : $\mathbf{P}(t) = -Ner(t)$, qui contient des composantes de Fourier à différentes fréquences. L'une de ces composantes de Fourier à la fréquence ω_3 , $p^{(2)}(\omega_3)$, est responsable de la génération de somme fréquence (SFG) où : $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ et $K = 2$ (SHG avec $\omega_1 = \omega_2$ et $K=1$) $p^{(2)}(\omega_3)$ est proportionnel au produit des deux champs électriques incidents :

$$\mathbf{P}^2(\omega_3) = K \cdot \chi^{(2)} \mathbf{E}(\omega_1) \mathbf{E}(\omega_1) \quad (1.36)$$

Avec :

$$\chi^{(2)}(\omega_3) = \frac{\xi^{(2)} \cdot Ne^3}{m^2(\omega_0^2 - 2i\gamma\omega_3 - \omega_3^2)(\omega_0^2 - 2i\gamma\omega_2 - \omega_2^2)(\omega_0^2 - 2i\gamma\omega_1 - \omega_1^2)} \quad (1.37)$$

La susceptibilité du deuxième ordre peut également être exprimée en fonction du produit des susceptibilités linéaires (voir l'équation 1.19) comme suit :

$$\chi^{(2)}(\omega_3) = \xi^{(2)} \frac{m}{N^2 e^3} \chi^{(1)}(\omega_3) \chi^{(1)}(\omega_2) \chi^{(1)}(\omega_1) \quad (1.38)$$

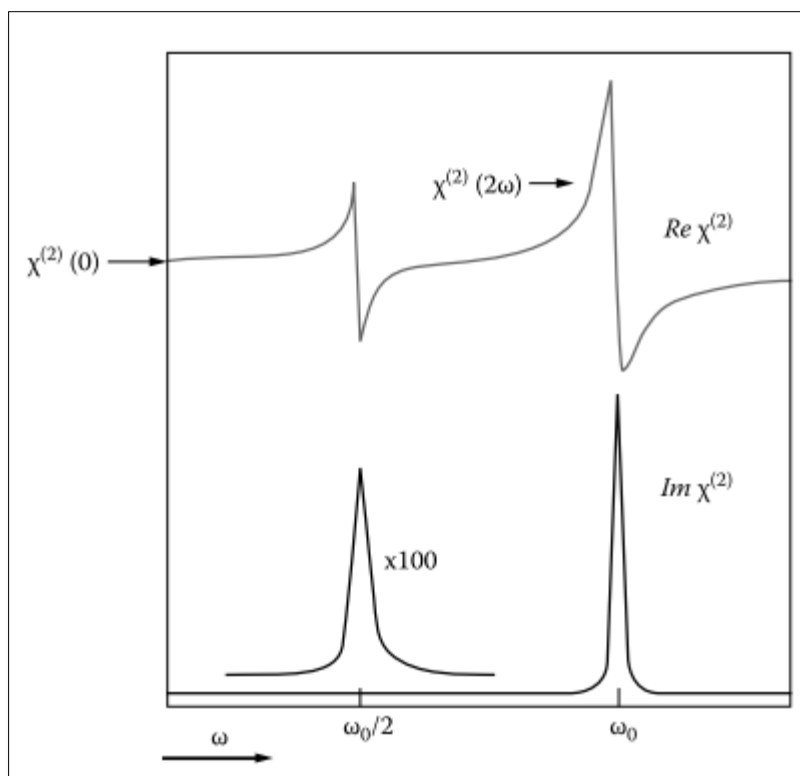


Figure 1.7 : évolution des composantes réelle et imaginaire de la susceptibilité du second ordre dans le cas de la génération de seconde harmonique (SHG) avec la fréquence harmonique autour de 2ω , proche de la fréquence résonante ω_0 .

La figure 1.7 donne l'évolution des composante réelle et imaginaire du $\chi^{(2)}$ au voisinage de la résonance, On observe que les effets de dispersion observés dans le cas linéaire, lorsqu'on se rapproche de ω_0 , persistent. Cependant, des phénomènes similaires sont également observés pour $\omega=\omega_0/2$. On s'attend à un effet d'exaltation du signal en se positionnant à une longueur d'onde proche de la résonance. En outre, il convient de noter que $\chi^{(2)}$ est proportionnel à N (équation 1.37), qui représente le nombre d'électrons. Cela signifie que la susceptibilité d'ordre 2 est sujette à des variations en fonction de la densité électronique.

1.5. Quelques concepts de la chimie du tétrathiafulvalène

Peu de temps après que Wudl ait rapporté la synthèse du tétrathiafulvalène (TTF) en 1970¹⁴, le premier "organométallique" tétrathiafulvalène - tétracyano-p-quinodiméthane (TTF - TCNQ) a été découverte^{15,16}.

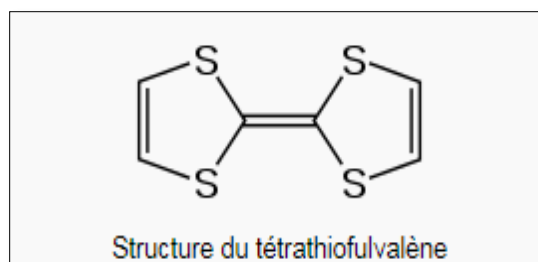


Figure 1.8 : la structure chimique de TTF

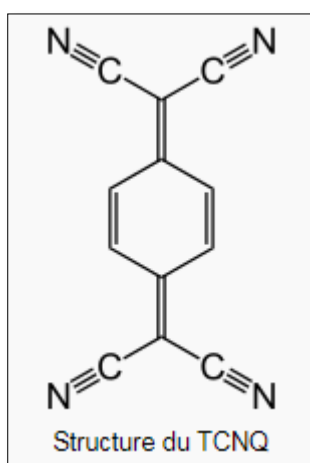


Figure 1.9 : La structure chimique de TCNQ

En 1979, le premier supraconducteur moléculaire basé sur les sels de Bechgaard $[TMTSF]_2X$ ($X = PF_6^-, AsF_6^-$)^{17,18} a été préparé en utilisant un analogue du tétrathiofulvalène (TTF) contenant du sélénium, appelé tétraméthyltétrasénafulvalène (TMTSF). Depuis lors, et pendant près de deux décennies, un travail considérable a été réalisé pour améliorer le pouvoir donneur d'électrons des analogues du tétrathiofulvalène (TTF) afin d'améliorer les conductivités des sels^{19,33} et des complexes de transfert de charge (CT) qui en sont dérivés^{20,22}.

Pendant les dernières années, on a constaté la reconnaissance de l'importance croissante des dérivés de TTF dans divers domaines^{21, 23}. Ils ont été utilisés comme éléments constitutifs essentiels dans la construction de structures macromoléculaires^{24, 25, 26, 27, 29,30} et supramoléculaires^{28, 29,34}. De plus, ils ont démontré leur utilité en tant que composés ferromagnétiques³³, ainsi qu'en tant qu'intermédiaires synthétiques précieux en chimie organique³¹. En outre, les dérivés de TTF ont été reconnus pour leur capacité à servir de moitié donneuse dans les systèmes donneur-accepteur (D-A) intramoléculaires^{32, 35,36}, jouant ainsi un rôle crucial dans le développement des matériaux pour l'optique non linéaire (ONL).

1.6. Les dérivés de TTF comme nouveaux matériaux électro-optiques.

1.6.1. Les dérivés de TTF comme matériaux ONL

Les avancées récentes dans les matériaux électro-optiques et les techniques de fabrication des dispositifs ont grandement accru les possibilités d'intégration des dérivés de TTF dans les dispositifs des systèmes de télécommunication modernes à haut débit (fibre optique et sans fil), le traitement de l'information et les systèmes radar³⁷. Les systèmes "push-pull" de structure générale D- π -A sont activement étudiés en tant que chromophores ONL^{38, 49,50}, car ils peuvent présenter de grandes hyperpolarisabilités moléculaires quadratiques (β). Ces matériaux électro-optiques offrent la possibilité de modifier leur indice de réfraction par l'application d'un champ électrique, ce qui les rend très intéressants pour leur utilisation potentielle dans des domaines tels que la modulation optique, la commutation moléculaire, la mémoire optique et le doublement de fréquence^{39, 51,52}.

1.6.2. Les systèmes photochromiques basés sur le TTF

Les matériaux organiques photochromiques sont des substances qui subissent un changement de propriétés électroniques lorsqu'elles sont exposées à la lumière. Ce genre de matériaux sont attractifs pour différentes applications^{40, 53,54}, notamment les systèmes de stockage d'informations optiques^{41, 55,56}. Une classe importante de ces composés est celle qui porte le groupement diaryléthène (dérivé de TTF) en raison de leur résistance à la fatigue et de leur réactivité thermiquement irréversible^{42, 57,58}. Lorsqu'ils sont exposés à une lumière, les composés de ce type subissent une interconversion réversible (figure 1.10) entre un état ouvert non conjugué et incolore (o) et un état conjugué et coloré (c).

Uchida et al. ont récemment synthétisé le tétrakis(2,4,5-triméthyl-3-thiényl)tétrathiafulvalène (**1**) et le tétrakis(2,5-diméthyl-3-thiényl)tétrathiafulvalène (**2**) portant les unités de dithiényléthène⁴³. Lorsqu'ils sont irradiés par la lumière UV, la solution incolore de **1** se transforme en jaune. La couleur jaune est décolorée par l'irradiation avec une lumière visible ($\lambda > 450$ nm). Contrairement à **1**, qui subit des réactions photochromiques réversibles, l'analogue **2** ne présente aucun changement de couleur lorsqu'il est irradié avec une lumière UV. Ce comportement remarquablement différent s'explique par l'absence de répulsion stérique qui se produit entre les groupes méthyle dans **1** et qui entraîne une conformation photochromique inactive.

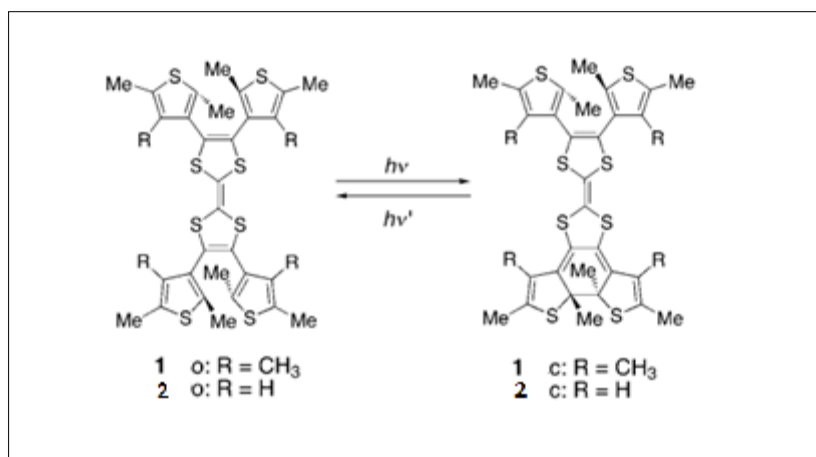


Figure 1.10 : Interconversion photochimique des composés 1 et 2 entre leurs formes ouvertes (o) et fermées (c).

1.6.3 .Applications photovoltaïques des fullerènes contenant du TTF

La conception et la synthèse de molécules organiques qui comprennent deux chromophores, un donneur électroactif et un fragment accepteur, reliés par un transmetteur (comme le montre la figure 1.11), représentent un domaine clé de la chimie. Ces molécules jouent un rôle crucial en tant que systèmes photosynthétiques artificiels capables de convertir la lumière solaire en énergie chimique^{44, 59}.

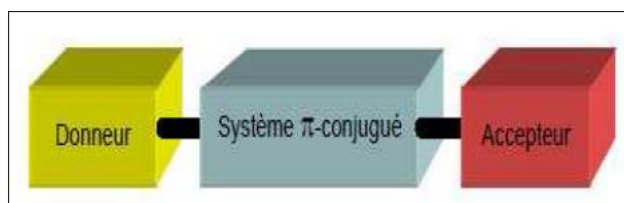


Figure 1.11 : système "Push – Pull".

Les fullerènes, et en particulier le [60] fullerène, ont révélé des propriétés photophysiques uniques qui en font des caractéristiques prometteuses pour la préparation de dispositifs photovoltaïques⁴⁵. Ainsi, l'une des propriétés les plus remarquables du [60] fullerène dans les processus de transfert d'électrons est qu'il accélère la séparation des charges photoinduites et retarde la recombinaison des charges en l'absence de lumière⁴⁶. Ces découvertes suggèrent que le C₆₀ et ses dérivés sont des candidats prometteurs pour la préparation de systèmes

photosynthétiques artificiels et de dispositifs photovoltaïques, ce qui constitue l'une des applications les plus réalistes et exceptionnelles des fullerènes.

Depuis la préparation du C_{60} en 1990⁴⁷, un énorme travail a été consacré à la chimie du C_{60} , qui est déjà bien établie. Une grande variété de complexes intermoléculaires et intramoléculaires à base de C_{60} a été synthétisée en tant que matériaux donneurs d'électrons dans les cellules solaires organiques⁴⁸.

Conclusion

Ce chapitre de thèse vise à retracer brièvement l'histoire de l'optique non linéaire, en expliquant l'origine de ce phénomène et son domaine de génération. Une section de ce chapitre examine divers paramètres de l'optique non linéaire telle que la réfraction, la réflexion, la polarisation et l'indice de réfraction, ainsi que le principe de la propagation des ondes électromagnétiques dans un milieu optique non linéaire, en utilisant les équations de Maxwell pour décrire ce processus. Un autre aspect intéressant abordé en détail est la génération de la seconde et de la troisième harmonique, qui sont des processus non linéaires fascinants. De plus, nous explorons les conditions nécessaires pour obtenir des effets non linéaires très efficaces, notamment l'utilisation de matériaux présentant de fortes susceptibilités non linéaires, comme les matériaux à base de TTF.

En résumé, le tétrathiafulvalène (TTF) est un composé organique qui possède des propriétés optiques non linéaires intéressantes, telles que la génération de la seconde harmonique et l'effet Kerr. Ces caractéristiques font du TTF un matériau potentiellement précieux pour diverses applications dans le domaine de l'optique non linéaire.

Références

- [1] FRANKEN, P. A., HILL, Alan E., PETERS, CW et al. Generation of optical harmonics. *Physical Review Letters*, 1961, vol. 7, no 4, p. 118.
- [2] MAIMAN, Theodore H., et al. Stimulated optical radiation in ruby. 1960.
- [3] COLLINS, R. J., NELSON, D. F., SCHAWLOW, A. L., et al. Coherence, narrowing, directionality, and relaxation oscillations in the light emission from ruby. *Physical Review Letters*, 1960, vol. 5, no 7, p. 303.
- [4] MAKER, P. D. et TERHUNE, R. W. Study of optical effects due to an induced polarization third order in the electric field strength. *Physical Review*, 1965, vol. 137, no 3A, p. A801.
- [5] ARMSTRONG, J. A. et BLOEMBERGEN, N. J. Ducing and PS Pershan. *Phys. Rev.*, 1962, vol. 127, p. 1918.
- [6] BLOEMBERGEN, N. Stimulated raman and two-photon absorption processes in molecules. *Journal of Molecular Structure*, 1980, vol. 59, p. 331-338.
- [7] TSAO, Jeffrey Y., BLOEMBERGEN, N., et BURAK, Itamar. The origin of the infrared multiphoton induced luminescence of chromyl chloride. *The Journal of Chemical Physics*, 1981, vol. 75, no 1, p. 1-8.
- [8] DAGENAIS, M., DOWNER, M., NEUMANN, R., et al. Two-photon absorption as a new test of the Judd-Ofelt theory. *Physical Review Letters*, 1981, vol. 46, no 8, p. 561.
- [9] VERBIEST, Thierry, CLAYS, Koen, et RODRIGUEZ, Vincent. *Second-order nonlinear optical characterization techniques: an introduction*. CRC press, 2009.
- [10] R.W. Boyd, *Nonlinear Optic*, édité par Academic Press, 2003.
- [11] D.A. Kleinman, *Phys.Rev.*26 (1962) 1977.
- [12] N. Bloembergen, *Nonlinear Optics*, W.A. Benjamin Inc. (1965).
- [13] ZERNIKE, Frits et JOHN, E. Midwinter. Applied nonlinear optics. *John Wiley and Sons*, 1973, vol. 40, p. 409-414.
- [14] WUDL, F. Smith, GM; Hufnagel. *EJ J. Chem. Soc., Chem. Commun*, 1970, vol. 1453.

- [15] FERRARIS, J. D. O. Cowan, V. Walatka, Jr., and JH Perlstein. *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, vol. 95, p. 948.
- [16] COLEMAN, L. B., COHEN, M. J., SANDMAN, Do J., *et al.* Superconducting fluctuations and the peierls instability in an organic solid. *Solid State Communications*, 1973, vol. 12, no 11, p. 1125-1132.
- [17] ANDRIEUX, A., DUROURE, C., JÉROME, D., *et al.* The metallic state of the organic conductor TMTSF-DMTCNQ at low temperature under pressure. *Journal de Physique Lettres*, 1979, vol. 40, no 15, p. 381-383.
- [18] JÉROME, D., MAZAUD, A., RIBAUT, M., *et al.* Superconductivity in a synthetic organic conductor (TMTSF) 2PF 6. *Journal de Physique Lettres*, 1980, vol. 41, no 4, p. 95-98.
- [19] KHODORKOVSKY, Vladimir et BECKER, James Y. Molecular design of organic conductors. *Organic Conductors: Fundamentals and Applications; Farges, J., Ed.; Marcel Dekker: New York, NY, USA*, 1994, p. 75-114.
- [20] BRYCE, Martin R. Recent progress on conducting organic charge-transfer salts. *Chemical Society Reviews*, 1991, vol. 20, no 3, p. 355-390.
- [21] SCHUKAT, G., RICHTER, A. M., et FANGHANEL, E. Sulfur Rep., 1987, 7, 155 Search PubMed; T. Otsubo, Y. Aso and K. Takimiya. *Adv. Mater.*, 1996, vol. 8, p. 203.
- [22] GARÍN, Javier. The Reactivity of Tetrathia. *Advances in Heterocyclic Chemistry*, 1995, p. 249.
- [23] SIMONSEN, Klaus B., SVENSTRUP, Niels, LAU, Jesper, *et al.* Sequential functionalisation of bis-protected tetrathiafulvalene-dithiolates. *Synthesis*, 1996, vol. 1996, no 03, p. 407-418.
- [24] OTSUBO, Tetsuo, ASO, Yoshio, et TAKIMIYA, Kazuo. Dimeric tetrathiafulvalenes: New electron donors. *Advanced Materials*, 1996, vol. 8, no 3, p. 203-211.
- [25] ADAM, Martin et MÜLLEN, Klaus. Oligomeric tetrathiafulvalenes: extended donors for increasing the dimensionality of electrical conduction. *Advanced Materials*, 1994, vol. 6, no 6, p. 439-459.

- [26] CORNIL, J., BELJONNE, D., BRÉDAS, J. L., *et al.* Electronic Materials: The oligomers Approach. *Mullen, K*, 1998, p. 432-447.
- [27] KRISHNAMOORTHY, K., DASARI, Raghunath Reddy, NANTALAKSAKUL, Arpornrat, *et al.* Probing the periphery of dendrimers by heterogeneous electron transfer. *Chemical communications*, 2007, no 7, p. 739-741.
- [28] JØRGENSEN, T., HANSEN, T. K., *et* BECHER, J. *Chem. Soc. Rev.* 1994.
- [29] SIMONSEN, Klaus Bæk *et* BECHER, Jan. Tetrathiafulvalene thiolates: Important synthetic building blocks for macrocyclic and supramolecular chemistry. *Synlett*, 1997, vol. 1997, no 11, p. 1211-1220.
- [30] NIELSEN, M. B. *Liebigs Ann.*, 1997, 1997, 2177;(c) T. Jørgensen, TK Hansen and J. Becher. *Chem. Soc. Rev.*, 1994, vol. 23, p. 41.
- [31] CORONADO, Eugenio *et* GÓMEZ-GARCÍA, Carlos J. Polyoxometalate-based molecular materials. *Chemical reviews*, 1998, vol. 98, no 1, p. 273-296.
- [32] RONCALI, Jean. Linearly extended π -donors: when tetrathiafulvalene meets conjugated oligomers and polymers. *Journal of Materials Chemistry*, 1997, vol. 7, no 12, p. 2307-2321.
- [33] DAY, Peter *et* KURMOO, Mohamedally. Molecular magnetic semiconductors, metals and superconductors: BEDT-TTF salts with magnetic anions. *Journal of Materials Chemistry*, 1997, vol. 7, no 8, p. 1291-1295.
- [34] NIELSEN, Mogens Brøndsted, LOMHOLT, Christian, *et* BECHER, Jan. Tetrathiafulvalenes as building blocks in supramolecular chemistry II. *Chemical Society Reviews*, 2000, vol. 29, no 3, p. 153-164.
- [35] BRYCE, Martin R. Functionalised tetrathiafulvalenes: New applications as versatile π -electron systems in materials chemistry. *Journal of Materials Chemistry*, 2000, vol. 10, no 3, p. 589-598.
- [36] BRYCE, Martin R. Tetrathiafulvalenes as π -electron donors for intramolecular charge-transfer materials. *Advanced Materials*, 1999, vol. 11, no 1, p. 11-23.

- [37] DALTON, Larry R., STEIER, William H., ROBINSON, Bruce H., *et al.* From molecules to opto-chips: organic electro-optic materials. *Journal of Materials Chemistry*, 1999, vol. 9, no 9, p. 1905-1920.
- [38] PRASAD, Paras N., WILLIAMS, David J., *et al.* *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers*. New York : Wiley, 1991.
- [39] WOLFF, J. Jens et WORTMANN, Rüdiger. Organic Materials for Non-Linear Optics: The 2D Approach. *Journal für Praktische Chemie/Chemiker-Zeitung*, 1998, vol. 340, no 2, p. 99-111.
- [40] LEHN, J.-M. *Supramolecular chemistry. Concepts and perspectives*, 1995.
- [41] IRIE, Masahiro. Photochromic diarylethenes for optical data storage media. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1993, vol. 227, no 1, p. 263-270.
- [42]. FERNÁNDEZ-ACEBES, Alvaro et LEHN, Jean-Marie. Optical switching and fluorescence modulation in photochromic metal complexes. *Advanced Materials*, 1998, vol. 10, no 18, p. 1519-1522.
- [43] UCHIDA, Kingo, MASUDA, Go, AOI, Yoshifumi, *et al.* Synthesis of tetrathiafluvalene derivatives with photochromic diarylethene moieties. *Chemistry Letters*, 1999, vol. 28, no 10, p. 1071-1072.
- [44] RETTIG, Wolfgang. Charge separation in excited states of decoupled systems—TICT compounds and implications regarding the development of new laser dyes and the primary process of vision and photosynthesis. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1986, vol. 25, no 11, p. 971-988.
- [45] GULDI, Dirk M. et PRATO, Maurizio. Excited-state properties of C60 fullerene derivatives. *Accounts of chemical research*, 2000, vol. 33, no 10, p. 695-703.
- [46] LIDDELL, Paul A., SUMIDA, John P., MACPHERSON, Alisdair N., *et al.* Preparation and photophysical studies of porphyrin-C60 dyads. *Photochemistry and Photobiology*, 1994, vol. 60, no 6, p. 537-541.
- [47] KRÄTSCHMER, Wolfgang, LAMB, Lowell D., FOSTIROPOULOS, K. H. D. R., *et al.* Solid C60: a new form of carbon. *Nature*, 1990, vol. 347, no 6291, p. 354-358.

- [48] MARTÍN, Nazario, SÁNCHEZ, Luis, ILLESCAS, Beatriz, *et al.* C-60-based electroactive organofullerenes. *Chemical reviews*, 1998, vol. 98, no 7, p. 2527-2547.
- [49] ZYSS, J. DS Chemla in *Nonlinear Properties of Organic Molecules and Crystals*, DS Chemla and J. Zyss, eds. 1987.
- [50] MARDER, Seth R., KIPPELEN, Bernard, JEN, Alex K.-Y., *et al.* Design and synthesis of chromophores and polymers for electro-optic and photorefractive applications. *Nature*, 1997, vol. 388, no 6645, p. 845-851.
- [51] MARKS, Tobin J. et RATNER, Mark A. Design, synthesis, and properties of molecule-based assemblies with large second-order optical nonlinearities. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1995, vol. 34, no 2, p. 155-173.
- [52] DENNING, Robert G. Chromophores for second-order non-linear optic materials. *Journal of Materials Chemistry*, 1995, vol. 5, no 3, p. 365-378.
- [53] LEHN, Jean-Marie. Perspectives in supramolecular chemistry—from molecular recognition towards molecular information processing and self-organization. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1990, vol. 29, no 11, p. 1304-1319.
- [54] LEHN, Jean-Marie. Supramolecular chemistry—scope and perspectives molecules, supermolecules, and molecular devices (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1988, vol. 27, no 1, p. 89-112.
- [55] FERINGA, Ben L., JAGER, Wolter F., et DE LANGE, Ben. Organic materials for reversible optical data storage. *Tetrahedron*, 1993, vol. 49, no 37, p. 8267-8310.
- [56] DURR, Heinz et BOUAS-LAURENT, Henri (ed.). *Photochromism: molecules and systems*. Elsevier, 2003.
- [57] NAKAMURA, Shinichiro et IRIE, Masahiro. Thermally irreversible photochromic systems. A theoretical study. *The Journal of Organic Chemistry*, 1988, vol. 53, no 26, p. 6136-6138.
- [58] FERNANDEZ-ACEBES, Alvaro et LEHN, Jean-Marie. Combinatorial color generation with mixtures of dithienyl photochromes. *Advanced Materials*, 1999, vol. 11, no 11, p. 910-913.

[59] KURRECK, Harry et HUBER, Martina. Model reactions for photosynthesis—photoinduced charge and energy transfer between covalently linked porphyrin and quinone units. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1995, vol. 34, no 8, p. 849-866.

Chapitre II

Théorie quantique de l'ONL

1. Introduction

La chimie computationnelle est la discipline scientifique qui consiste à utiliser des ordinateurs pour obtenir des informations chimiques¹⁻³. On peut la considérer comme le lien entre la chimie théorique et la chimie expérimentale^{4, 5}. Sa principale préoccupation est le développement de modèles mathématiques, qui permettent de déduire les propriétés chimiques à partir de calculs et d'interpréter les observations expérimentales⁶. Parmi les stratégies fréquemment mises en œuvre en chimie computationnelle, on peut distinguer les méthodes de la mécanique moléculaire (MM)⁷⁻⁹, qui impliquent la résolution des équations classiques de Newton, et les approches utilisées en chimie quantique (QM)¹⁰, qui reposent sur l'élucidation de l'équation mathématique de Schrödinger¹⁰. Les techniques de MM sont couramment utilisées pour acquérir des informations sur la configuration de systèmes étendus, Les méthodes de la chimie quantique sont particulièrement bien adaptées aux systèmes de petite taille, ce qui leur permet de calculer à la fois les caractéristiques structurales et électroniques. En termes de classification, On peut classer ces méthodes en deux catégories bien définies: d'un côté, Les méthodes qui exploitent la fonction d'onde comme base¹¹, qui fournissent une description du système de particules étudié en utilisant une fonction d'onde, et d'autre part, Les méthodes qui proviennent de la DFT¹²⁻¹⁹, qui mettent principalement l'accent sur la densité électronique globale du système.

De nombreux manuels^{11, 20, 1,19} proposent des revues exhaustives des concepts de la chimie théorique et des schémas computationnels associés. Dans ce chapitre, nous rappelons les aspects fondamentaux des méthodes de la chimie quantique qui ont été utilisées dans l'ONL. Nous commençons par exposer les approches qui utilisent la fonction d'onde, puis nous abordons les méthodes de la DFT.

2. Méthodes de la mécanique quantique fondées sur la fonction d'onde.

2.1. L'équation de Schrödinger

Pour obtenir une représentation précise de la position des électrons au sein des atomes et des molécules, il est impératif d'adopter la mécanique quantique et d'utiliser une fonction d'onde, Représentée sous Ψ ²¹. Cette fonction d'onde Ψ permet de caractériser le système composé d'électrons et de noyaux²¹, et Le Ψ^2 représente la probabilité d'existence d'une particule à une position et à un moment donné. Le but principal devient alors la résolution de la formule mathématique de Schrödinger (indépendante du temps)²².

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Qui lie la fonction d'onde Ψ à l'énergie du système E^{22} . L'opérateur Hamiltonien \hat{H} comprend E_C des électrons et des noyaux \hat{T} , ainsi que l'opérateur de E_P : \hat{V} qui englobe le potentiel de répulsion électrostatique entre les électrons, les protons, ainsi que le potentiel d'attraction entre eux ²³.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} \quad (2.2)$$

Pour une configuration renfermant (M) atomes (noyaux) et (N) électrons, l'hamiltonien est exprimé comme suit ²⁴ :

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (2.3)$$

Où M_A et Z_A représentent d'une manière respective la masse et la charge électrique du noyau A, R_{AB} est la distance entre les noyaux A et B, r_{iA} et r_{ij} sont les espacements entre le noyau A et l'électron i, et entre deux électrons respectivement ²⁴. $\nabla^2 = \Delta$ est l'opérateur laplacien En coordonnées cartésiennes, est défini comme suit :

$$\nabla^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2 \quad (2.4)$$

Où ∇^2 représente l'opérateur laplacien. Cet opérateur est utilisé pour calculer le laplacien scalaire d'une fonction dans l'espace tridimensionnel, représentant la divergence du gradient de la fonction. Il décrit le taux de variation locale ou la courbure de la fonction en un point donné. L'opérateur laplacien est fréquemment utilisé par multitude domaines scientifiques et de l'ingénierie, particulièrement la physique, les mathématiques et l'informatique, pour analyser et résoudre des problèmes impliquant des équations différentielles et des phénomènes spatiaux.

Pour obtenir une solution à l'équation de Schrödinger, il est souvent nécessaire d'utiliser des approximations, en particulier pour les systèmes comportant plus de deux particules. Les approximations les plus couramment utilisées sont les suivantes :

- Méthode des perturbations : Cette méthode consiste à considérer l'hamiltonien du système en tant que la sommation d'un hamiltonien non perturbé (généralement celui d'un système plus simple) et d'un terme de perturbation. En négligeant ou en prenant

en compte de manière approximative le terme de perturbation, on peut obtenir une solution approximative de l'équation de Schrödinger.

- Méthode de la variation : Cette méthode consiste à proposer une fonction d'onde d'essai et à minimiser l'énergie moyenne en fonction de cette fonction d'onde. En ajustant progressivement la fonction d'onde d'essai, Il est exécutable d'acquérir une estimation de la résolution de la formule mathématique de Schrödinger.
- Approximation du champ moyen : Cette approximation suppose que chaque particule dans le système est soumise à un potentiel moyen créé par les autres particules. Cela permet de simplifier l'équation de Schrödinger en remplaçant l'interaction entre les particules par un potentiel moyen.

Ces approximations sont largement utilisées en physique quantique pour étudier les systèmes complexes, tels que les atomes multiélectroniques ou les molécules. Cependant, Il est crucial de noter que ces approximations engendrent des inexacitudes, et dans certains cas, des méthodes numériques avancées sont nécessaires afin d'obtenir des solutions précises de l'équation mathématique de Schrödinger.

2.2. L'estimation de Born – Oppenheimer

L'estimation de Born – Oppenheimer³⁰ (Max Born et Robert Oppenheimer) constitue l'un des concepts fondamentaux essentiels pour décrire les états quantiques des molécules²⁵, elle se base sur l'approximation adiabatique¹⁹. Cette approximation néglige le mouvement des noyaux atomiques lorsqu'elle décrit les électrons dans une molécule²⁸. La justification physique de l'estimation de Born-Oppenheimer se base sur l'idée que la masse d'un noyau dans une molécule est beaucoup davantage que la masse d'un électron (plus de 1000 fois)³. Ainsi, l'hamiltonien électronique est obtenu à partir de la formule (2.3), En excluant l'énergie cinétique de noyau, et en supposant que le facteur de répulsion nucléaire reste invariable pour une configuration géométrique donnée.²⁹ :

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (2.5)$$

Cela conduit à l'équation électronique de Schrödinger.

$$\hat{H}_{el} \Phi_{el} = E_{el} \Phi_{el} \quad (2.6)$$

Dans ce contexte, Φ_{el} représente la fonction d'onde électronique, tandis que E_{el} est l'énergie électronique associée, toutes deux étant les solutions recherchées de cette équation. Ces solutions permettront par la suite de déterminer les propriétés électroniques spécifiques du système.

La méthode de Born-Oppenheimer peut être représentée graphiquement par le schéma ci-dessous :

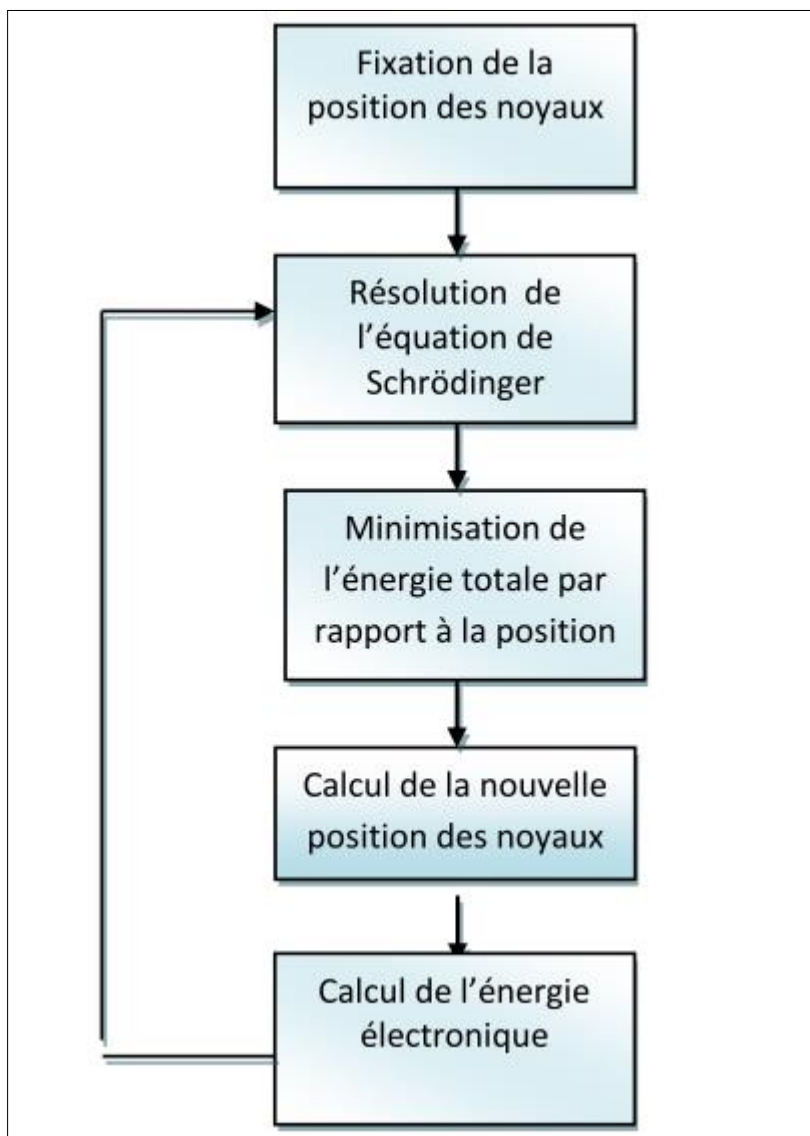


Figure 2.1 : Implémentation graphique de l'estimation de Born-Oppenheimer.

2.3. la méthode Ab initio

La méthode ab initio est une approche en chimie et en physique théorique qui vise à résoudre des problèmes en utilisant uniquement des principes fondamentaux de la chimie physique,

sans recourir à des données expérimentales ou à des paramètres empiriques ³¹. Cette estimation repose sur la résolution des équations quantiques de Schrödinger ³⁶. Pour décrire le comportement des électrons dans un système atomique ou moléculaire. Elle inclut les interactions entre les noyaux atomiques et les électrons, ainsi que les interactions entre les électrons eux-mêmes ³⁷. Les calculs ab initio visent à Recueillir des détails spécifiques en ce qui concerne la configuration électronique électronique, les propriétés chimiques, les énergies d'interaction et d'autres caractéristiques de systèmes chimiques complexes. Cette approche trouve une application précieuse dans la prévision du comportement de molécules et de matériaux avant leur synthèse ou leur étude expérimentale ³⁵. Bien qu'elle puisse produire des résultats d'une grande précision, elle nécessite souvent des calculs intensifs, ce qui la rend particulièrement adaptée à l'analyse de systèmes de petite à moyenne envergure ³⁸.

2.4. les méthodes semi – empiriques

Les méthodes semi – empiriques présentent une approche de calcul en chimie théorique qui combinent à la fois des principes théoriques et des paramètres empiriques ³². Contrairement aux stratégies ab initio qui visent à résoudre les formules de Schrödinger de manière exacte sans faire appel à des données empiriques, les méthodes semi – empiriques adoptent des approximations simplificatrices pour réduire la complexité des calculs ³³. Ces méthodes reposent sur des modèles mathématiques qui incorporent des facteurs empiriques ajustés en fonction des résultats expérimentaux pour décrire les interactions électroniques et nucléaires dans un système chimique ³⁴. Les paramètres empiriques accélèrent la production de résultats par rapport aux méthodes ab initio, cependant, ils tendent généralement à restreindre la précision des prédictions.

On exploite les méthodes semi empiriques pour étudier des composés chimiques de grande taille ou complexes, où les calculs ab initio seraient prohibitifs relativement à la durée d'exécution. Elles sont largement employées pour la prédiction des structures moléculaires, des énergies de réaction, et d'autres propriétés chimiques. Cependant, leur précision est généralement inférieure à celle des méthodes ab initio, en particulier pour les systèmes à interactions fortes ³⁵.

2.5. La théorie des orbitales

La théorie des orbitales, aussi connue sous le nom de théorie des orbitales moléculaires (TOM), est un cadre conceptuel utilisé en chimie quantique pour décrire le comportement

électronique des molécules³⁹. Cette théorie se fonde sur le principe primordial de la mécanique quantique, qui affirme que les électrons au sein d'une molécule ne sont pas liés à des orbitales spécifiques. Mais plutôt déterminés au moyen de fonctions d'onde appelées orbitales moléculaires⁴⁰. Elle permet de prédire la distribution des électrons dans une molécule en construisant des mélanges linéaires des orbitales atomiques des constituants moléculaires. Ces combinaisons d'orbitales atomiques donnent naissance à des orbitales moléculaires, qui décrivent la vraisemblance d'existence des électrons dans différentes régions de l'espace autour de la molécule.

Cette théorie offre une compréhension détaillée des liaisons chimiques, des transformations chimiques et des propriétés intramoléculaires. Elle permet d'expliquer la formation des liaisons covalentes, les interactions électroniques entre les atomes et la délocalisation des électrons dans les systèmes moléculaires. En utilisant cette théorie, on peut également prédire et interpréter les propriétés spectroscopiques des molécules, telles que les spectres d'émission et d'absorption⁴¹.

L'énergie cinétique des particules électroniques et nucléaires, ainsi que l'énergie potentielle d'attraction entre elles dans l'équation (1.5) peuvent être facilement calculées, tandis que la répulsion électron-électron, dépend des distances qui les séparent. Cette dépendance à l'égard des distances entre les électrons constitue l'obstacle fondamental qui empêche la résolution exacte de la formule de Schrödinger pour les systèmes contenant plusieurs électrons. Pour établir une forme possible qui présente la fonction d'onde approximative correspondante au nuage électronique, la manière la plus simple implique la résolution de l'équation (2.6) en négligeant le terme de répulsion électron-électron. Chaque électron peut ensuite être traité indépendamment des autres à l'aide de l'opérateur à un électron, $h(i)$, dont les fonctions propres exactes $\Phi(\mathbf{r}_i)$ et leurs valeurs propres associées ε_i peuvent être déterminées :

$$h(i) \Phi(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i \Phi(\mathbf{r}_i) \quad (2.7)$$

Les fonctions d'onde pour un électron $\Phi(\mathbf{r}_i)$, appelées orbitales, dépendent des trois coordonnées spatiales de l'électron. Cependant, pour décrire complètement un électron, il est également nécessaire d'incorporer le concept de spin. Dans une vision classique, le spin est associé à la rotation de l'électron sur lui-même, de sorte que la coordonnée de spin S_i ne peut prendre que deux valeurs, $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$. L'état propre complet pour un électron est ainsi décrit

par une fonction spin-orbitale qui résulte de la multiplication de la fonction spatiale $\Phi(\mathbf{r}_i)$, par une fonction de spin $\sigma(\mathbf{s}_i)$:

$$\psi(\chi_i) = \Phi(\mathbf{r}_i)\sigma(\mathbf{s}_i) \quad (2.8)$$

Où la fonction de spin σ est généralement notée α ou β , avec $\alpha\left(\frac{1}{2}\right) = \beta\left(-\frac{1}{2}\right) = 1$ et

$$\alpha\left(-\frac{1}{2}\right) = \beta\left(\frac{1}{2}\right) = 0$$

De cette manière, une fonction d'onde multi-électronique du système est obtenue en tant que produit de Hartree des orbitales spin-électroniques individuelles :

$$\Psi(\chi_1, \chi_2, \chi_3, \dots, \chi_N) = \psi_i(\chi_1) \psi_j(\chi_2) \dots \psi_k(\chi_k) \dots \psi_N(\chi_N) \quad (2.9)$$

Pour satisfaire le principe d'antisymétrie, Slater a proposé d'utiliser des déterminants plutôt que des produits simples de fonctions monoélectroniques afin de décrire les fonctions d'onde ⁴⁰ :

$$\Psi(\chi_1, \chi_2, \chi_3, \dots, \chi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\chi_1) & \dots & \psi_N(\chi_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\chi_N) & \dots & \psi_N(\chi_N) \end{vmatrix} \quad (2.10)$$

Où $\sqrt{N!}$ est la constante de normalisation

Il est possible de formuler l'énergie globale en utilisant la fonction d'onde Ψ par :

$$E = \frac{\int \Psi^* H \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (2.11)$$

2.5. La stratégie de Hartree-Fock

La stratégie de HF est une méthode d'estimation de champ moyen utilisée pour estimer la structure électronique d'un ensemble d'électrons en interaction⁴². Elle permet de résoudre la formule de Schrödinger pour les électrons en utilisant une approche self-consistante, elle postule que tout électron évolue dans un champ combiné, généré par le reste des électrons, en négligeant les effets de corrélation électron-électron. Elle approxime la fonction d'onde multi-électronique en la construisant à titre de la multiplication de fonctions d'onde correspondante à chaque électron unique, appelées orbitales de spin ⁴³.

Dans la méthode de **HF**, on cherche à minimiser l'énergie globale du système en ajustant les orbitales de spin de manière itérative. Les orbitales de spin sont déterminées de manière à satisfaire Le postulat d'élimination de Pauli, en construisant une fonction d'onde non symétrique pour les fermions. Une fois que les orbitales de spin sont déterminées, on peut calculer l'énergie globale du système en recourant à l'opérateur Hamiltonien électronique et la fonction d'onde de HF. Cette énergie globale est une approximation de l'énergie électronique réelle du système.

Cette méthode constitue une première étape pour obtenir des descriptions plus précises de la structure électronique, en utilisant des approches plus avancées qui considèrent les effets de corrélation électron-électron, tels que les méthodes post-Hartree-Fock ou la **DFT**.

Selon le principe de variation, toute fonction d'essai représentant l'état fondamental du système donnera une énergie égale ou supérieure à la valeur exacte :

$$E^{exact} \leq E^{approximate} = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (2.12)$$

Dans la théorie de HF, la formule de Schrödinger électronique prend la forme :

$$\hat{f}_i(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.13)$$

Où $\hat{f}_i(\mathbf{r})$ est le Hamiltonien électronique de Hartree-Fock qui comprend les opérateurs cinétique et potentiel :

$$\begin{aligned} \hat{H}_{HF} = \hat{f}_i(\mathbf{r}) &= \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} = \\ &= \hat{h}_i + \hat{V}_{HF} + \hat{V}_{nn} = \\ &= -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \hat{V}_{HF} + \hat{V}_{nn} \end{aligned} \quad (2.14)$$

L'opérateur de potentiel de Hartree-Fock \hat{V}_{HF} effectue une moyenne des interactions électron-électron et comprend les termes de Coulomb \hat{J}_{ij} et les termes d'échange \hat{K}_{ij} .

$$\hat{V}_{HF} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}) \quad (2.15)$$

Le terme de Coulomb représente la répulsion statique des électrons en raison des distributions de charges résultante de ϕ_i^2 et ϕ_j^2 :

$$\hat{J}_J(\mathbf{r}_i)\phi_i(\mathbf{r}_i) = \int \frac{\phi_j(\mathbf{r}_j)\phi_j(\mathbf{r}_j)}{r_{ij}} d\mathbf{r}_j \phi_i(\mathbf{r}_i) \quad (2.16)$$

L'opérateur d'échange a la forme :

$$\hat{K}_J(\mathbf{r}_i)\phi_i(\mathbf{r}_i) = \int \frac{\phi_j(\mathbf{r}_j)\phi_i(\mathbf{r}_j)}{r_{ij}} d\mathbf{r}_j \phi_j(\mathbf{r}_i) \quad (2.17)$$

Comme l'opérateur \hat{V}_{HF} est une fonction de ses solutions $\phi_i(i)$, le problème doit être résolu de manière itérative (figure 2.2). Le schéma de résolution consiste à prendre une estimation initiale des orbitales pour résoudre l'équation de Hartree-Fock (2.13), puis à utiliser les solutions successives comme estimations pour le cycle suivant jusqu'à ce que la convergence soit atteinte (le minimum d'énergie est trouvé)⁴⁴.

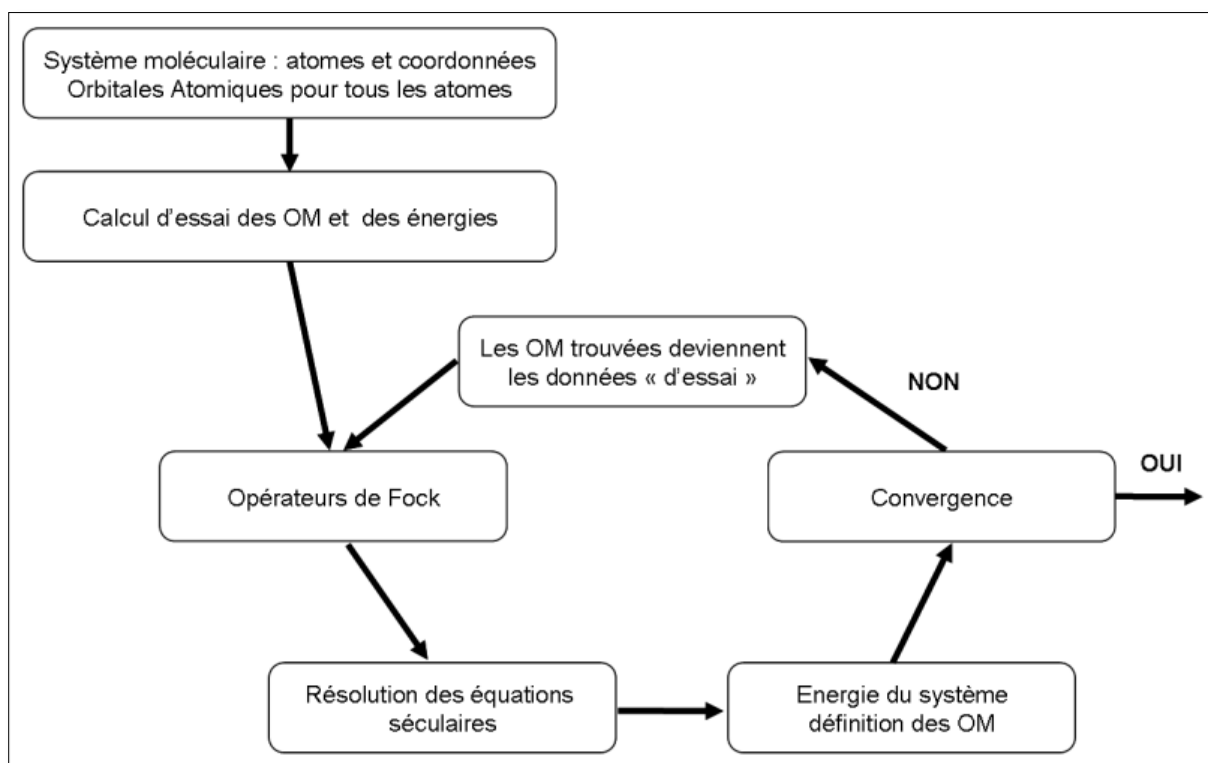


Figure 2.2 : Une représentation schématique de la méthode de HF

La solution de l'équation de HF de manière analytique est une tâche assez difficile. Roothaan⁴⁰ et Hall²⁷ ont proposé d'exprimer les orbitales moléculaires inconnues d'une manière de amalgame linéaire de fonctions de base connues χ_k (appelées orbitales atomiques) :

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^k C_{ki} \chi_k(\mathbf{r}) \quad (2.18)$$

Où les C_{ki} sont les coefficients variationnels. Cette simplification est désignée sous l'appellation de conjonction linéaire des orbitales atomiques (LCAO). Résoudre l'équation de Hartree-Fock consiste donc à rechercher les coefficients LCAO qui minimisent l'énergie électronique. En incorporant l'équation (2.18) dans l'expression de HF (2.13), on va obtenir un ensemble d'équations linéaires qui peut être exprimé en utilisant la conformation matricielle :

$$FC = SC_\epsilon \quad (2.19)$$

Où Les composants de la matrice de recouvrement S sont définis comme suit :

$$S_{pq} = \langle \chi_p | \chi_q \rangle \quad (2.20)$$

et Les composants de la matrice de Fock sont donnés par :

$$F_{pq} = \underbrace{\langle \chi_p | \hat{h} | \chi_q \rangle}_{\text{terme pour un électron}} + \underbrace{\sum_j^{occ} \langle \chi_p | \hat{J}_j - \hat{K}_j | \chi_q \rangle}_{\text{terme pour deux électrons}} \quad (2.21)$$

Le terme pour un électron comprend l'intégrale de l'énergie cinétique T_{pq} et l'intégrale de l'attraction entre l'électron et les protons $\langle A | pq \rangle$:

$$\langle \chi_p | \hat{h} | \chi_q \rangle \equiv T_{pq} + \langle A | pq \rangle \equiv \langle \chi_p | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} | \chi_q \rangle \quad (2.22)$$

Ou de manière équivalente :

$$T_{pq} \equiv \int \chi_p^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) \chi_q(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$\langle A | pq \rangle \equiv \int \chi_p^*(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{1A}} \chi_q(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (2.23)$$

Le terme à deux électrons comprend les intégrales de répulsion et d'échange de nuage électronique, s'exprime comme suit :

$$\langle \chi_p | \hat{J}_j - \hat{K}_j | \chi_q \rangle \equiv \left[\sum_{rs} D_{rs} \left\langle \chi_p^* \chi_r \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_q \chi_s^* \right\rangle - D_{rs}^{exch} \left\langle \chi_p^* \chi_r \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_q \chi_s^* \right\rangle \right] \quad (2.24)$$

Où :

$$\begin{aligned} \left\langle \chi_p^* \chi_r \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_q \chi_s^* \right\rangle &= \iiint \chi_p^*(r_1) \chi_q(r_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_r(r_2) \chi_s^*(r_2) dr_1 dr_2 \\ &\equiv \langle pq | rs \rangle \end{aligned} \quad (2.25)$$

Les éléments de la matrice de densité D dans (2.24) sont définis par :

$$\begin{aligned} D_{rs} &= \sum_i^j C_{ri} C_{si} \\ D_{rs}^{exch} &= \sum_i^n C_{ri} C_{si} \end{aligned} \quad (2.26)$$

La première somme couvre tous les orbitales spin-orbitales occupées, tandis que la deuxième somme couvre toutes les orbitales spin-orbitales occupées ayant le même spin. Les méthodes numériques dans lesquelles les intégrales (2.23, 2.25) impliquées dans l'opérateur hamiltonien sont calculées en utilisant la méthode ab initio. Elles s'opposent souvent à une autre classe de méthodes, connues sous le nom de "méthodes semi-empiriques", dans lesquelles une grande partie des intégrales est négligée et les intégrales restantes contiennent des paramètres ajustés à l'aide des données expérimentales.

L'énergie électronique totale peut ensuite être exprimée :

$$\begin{aligned} E &= \sum_p \sum_q D_{pq} \langle \chi_p | \hat{h} | \chi_q \rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_p \sum_q \sum_r \sum_s D_{pq} D_{rs} \left[\langle \chi_p \chi_r \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_s \chi_q \rangle \right. \\ &\quad \left. - \langle \chi_p \chi_r \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_s \chi_q \rangle \right] \end{aligned} \quad (2.27)$$

Le majeur inconvénient de la méthode de HF est que chaque électron ressent le champ électrostatique moyen dû aux autres électrons, ce qui signifie qu'elle néglige la corrélation entre les électrons.

2.6. La méthode de configurations des interactions (Configurations Interaction method)

La méthode de configurations des interactions (Configurations Interaction method) est une approche utilisée en chimie quantique Afin d'incorporer les effets de la corrélation

électronique. Elle consiste à inclure explicitement plusieurs configurations électroniques dans le calcul, en permettant aux électrons d'occuper différents orbitales et d'interagir entre eux ⁴⁷.

Dans cette méthode, un ensemble de configurations électroniques est construit en excitant les électrons en partant de l'état de base vers des états excités. L'interdépendance entre ces configurations sont ensuite prises en considération à l'aide d'opérateurs d'interaction appropriés ⁴⁵.

La méthode de configurations des interactions permet de mieux représenter la corrélation électronique par comparaison à la méthode de HF, car elle permet aux électrons d'interagir de manière plus réaliste. Cependant, elle est plus coûteuse sur le plan computationnel en raison du nombre important de configurations à considérer. Cette approche est largement utilisée pour décrire et analyser les systèmes chimiques complexes, tels que les réactions chimiques, les réactions de transfert d'électrons et les propriétés spectroscopiques des molécules mais nécessite également des ressources de calcul puissantes.

le point initial pour tenir compte du corrélation électronique est d'introduire une fonction d'onde multidéterminantes ⁴⁶, présentée sous la configuration de d'un mélange linéaire de la configuration de référence (HF) dans laquelle les électrons se situent dans les MOs de plus basse énergie, et des configurations excitées générées par la promotion d'un ou plusieurs électrons de l'OMs occupé à l'OMs (virtuel) inoccupé :

$$\Psi = \alpha_0 \Phi_{HF} + \sum_{i=1} \alpha_i \Phi_i \quad (2.28)$$

Le nombre de déterminants dans Ψ dépend du type d'excitations considérées (singulier (S), doublet (D), triplet (T), quadruplet (Q), etc.) et du nombre d'orbitales moléculaires occupées et virtuelles dans lesquelles ces excitations sont autorisées, appelées MOs actives. Dans les procédures habituelles de configurations d'interactions (CI), les coefficients des MOs restent fixes tout au long du calcul et sont issus des orbitales HF. Les coefficients d'expansion, notés α_i , sont déterminés variationnellement pour obtenir l'énergie minimale. Des raffinements supplémentaires consistent à réoptimiser les coefficients LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) dans chaque configuration excitée, ce qui donne lieu aux méthodes MC-SCF (Multi-Configuration-SCF). Parmi elles, les méthodes CAS-SCF

(Complete Active Space) prennent en compte toutes les excitations multiples possibles dans l'espace des MOs actives.

2.7. La méthode du cluster couplé

La méthode du CC (Coupled-Cluster method) est une approche exploitée en chimie quantique afin d'obtenir des calculs précis de l'énergie électronique et des propriétés des systèmes moléculaires. Cette approche est basée sur l'idée de transmettre la fonction d'onde électronique non moins qu'une série infinie d'opérateurs de la conception de particules, appelés opérateurs de cluster. Dans cette approche, la fonction d'onde est formulée en utilisant l'opérateur exponentiel de cluster, qui permet d'incorporer les corrélations électroniques de manière systématique. Plus précisément, le cluster couplé se construit en incluant des excitations de particules et de trous dans les orbitales électroniques.

Le cluster couplé peut être utilisé avec différentes approximations, telles que la méthode du cluster couplé à un niveau unique (CCSD), qui inclut les doubles excitations, ou la méthode du cluster couplé complet (CCSD(T)), qui inclut les corrections triples. Cette méthode est réputée pour sa précision et sa capacité à capturer les effets de corrélation électronique, en particulier pour les systèmes présentant une forte corrélation électronique. Cependant, elle est également plus coûteuse sur le plan computationnel que des méthodes plus simples, comme la méthode de HF.

À la différence de l'approche d'expansion linéaire des déterminants de Slater employée dans la méthode CI, la méthode du cluster couplé (CC) repose sur une expansion exponentielle d'une fonction de référence Φ_0 . Le déterminant de Hartree-Fock est généralement exprimé de la manière suivante :

$$\psi_{cc} = e^T \Phi_0 \quad (2.29)$$

Dans cette expression, T est l'opérateur de cluster, représenté comme une somme d'opérateurs d'excitation T_i :

$$T = T_1 + T_2 + T_3 \cdots + T_n \quad (2.30)$$

Où n est le nombre global d'électrons et les divers déterminants, T_i engendrent la totalité des déterminants envisageables avec i excitations. par rapport à l'état fondamental. Par exemple, les opérateurs d'excitation simple, double et triple T_1 , T_2 et T_3 sont exprimés comme suit

$$\begin{aligned}
 T_1\Phi_0 &= \sum_i^{occ} \sum_a^{virt} t_i^a \phi_i^a \\
 T_2\Phi_0 &= \sum_{i<j}^{occ} \sum_{a<b}^{virt} t_{ij}^{ab} \phi_{ij}^{ab}
 \end{aligned} \tag{2.31}$$

$$T_3\Phi_0 = \sum_{i,j,k}^{occ} \sum_{a,b,c}^{virt} t_{ijk}^{abc} \phi_{ijk}^{abc}$$

Les coefficients t , appelés amplitudes, sont déterminés en fonction de l'exigence que l'Équation (2.29) soit satisfaite. En appliquant l'expansion en série de la fonction exponentielle, l'opérateur exponentiel e^T peut être représenté comme suit :

$$\begin{aligned}
 e^T &= \mathbf{1} + T + \frac{1}{2}T^2 + \frac{1}{6}T^3 + \frac{1}{24}T^4 + \dots = \sum_{K=0}^{\infty} \frac{1}{K!} T^K \\
 &= \mathbf{1} + T_1 + \left(T_2 + \frac{1}{2}T_1^2\right) + \left(T_3 + T_2T_1 + \frac{1}{6}T_1^3\right) \\
 &\quad + \left(T_4 + T_3T_1 + \frac{1}{2}T_2^2 + \frac{1}{2}T_1^2T_2 + \frac{1}{24}T_1^4\right) + \dots
 \end{aligned} \tag{2.32}$$

En utilisant la fonction d'onde CC (2.29), la formule de Schrödinger devient :

$$\hat{H}e^T\phi_0 = E_{cc}e^T\phi_0 \tag{2.33}$$

et l'énergie CC est donnée par :

$$E_{cc} = \langle \phi_0 | \hat{H}e^T | \phi_0 \rangle \tag{2.34}$$

puisque l'opérateur Hamiltonien ne contient que des opérateurs à un et deux électrons, seuls les termes initiaux de la série exponentielle donnent des valeurs non nulles, et une simplification supplémentaire conduit à une expression d'énergie CC à partir des intégrales bivariées sur les orbitales moléculaires (MO) :

$$E_{cc} = E_0 + \sum_{i<j}^{occ} \sum_{a<b}^{virt} (t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_i^a t_j^b) \times (\langle \phi_i\phi_j | \phi_a\phi_b \rangle - \langle \phi_i\phi_j | \phi_b\phi_a \rangle) \tag{2.35}$$

CCSD est la seule méthode pure de CC qui peut être utilisée dans des applications courantes. Le traitement explicite des triples (CCSDT) est généralement trop coûteux. Cependant, la contribution des triples peut être estimée de manière perturbative dans la méthode CCSD(T), qui inclut un terme de couplage entre les excitations simples et triples proposé par Raghavachari et ses collaborateurs ⁴². En effet, le niveau CCSD(T) est devenu le niveau de référence pour les calculs mono-référentiels.

3. Théorie de la fonctionnelle de la densité

La DFT est une approche théorique utilisée en physique et en chimie pour étudier les propriétés électroniques des systèmes quantiques. Elle repose sur le concept de la densité électronique, qui décrit la répartition des électrons dans un système ^{16, 19,28,43}. Plutôt que de considérer les mouvements individuels des électrons, la DFT traite la densité électronique comme la variable principale pour caractériser l'état quantique du système. D'après la DFT, l'énergie globale d'un système peut être formulée en termes de la densité électronique. Cette fonctionnelle d'énergie est minimisée pour trouver la densité électronique qui correspond à l'état d'énergie minimale. En résolvant les équations de la DFT, on peut obtenir des informations sur les propriétés électroniques, telles que l'énergie d'ionisation, l'affinité électronique, la structure électronique et les réactions chimiques.

La DFT est largement utilisée dans plusieurs domaines, tels que la chimie quantique, la physique des matériaux et la modélisation des systèmes biologiques. Elle offre un compromis entre précision et coût computationnel par rapport à d'autres approches plus coûteuses, comme la méthode HF ou les méthodes de la théorie des perturbations ⁴⁸. Cependant, la DFT présente également des restrictions particulières, particulièrement en ce qui a trait les interactions électroniques fortement corrélées, qui nécessitent des approches plus avancées.

3.1. La densité électronique

La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est une mesure de la concentration d'électrons par unité de volume dans un état donné. En d'autres termes, elle représente la quantité d'électrons présents dans un espace spécifique. Cette notion est couramment utilisée pour caractériser la répartition des électrons autour des noyaux, dans ce contexte :

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (2.36)$$

Il s'agit d'une fonction simple non négative de trois variables, x, y et z, intégrant au nombre total d'électrons, N. Pour ce qui est des fonctions d'onde Ψ , elles sont généralement exprimées par la formule suivante :

$$\rho(\mathbf{r}_i) = N \int \cdots \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \cdots \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{s}_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N \quad (2.37)$$

La DFT en structure électronique offre la possibilité de substituer la complexe fonction d'onde à N électrons $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \cdots \mathbf{x}_N)$ ainsi que l'équation de Schrödinger correspondante par la densité électronique bien plus élémentaire et son schéma de calcul lié à cela. Pour un système à N électrons défini par l'opérateur Hamiltonien (l'équation 1.5), L'énergie de l'état fondamental et la fonction d'onde de l'état fondamental Sont établies par la réduction de la fonctionnelle d'énergie $E(\Psi)$ donnée dans l'équation (1.11). Ainsi, N (La quantité d'électrons) et V_{ne} (Le potentiel extérieur) déterminent toutes les propriétés de l'état fondamental.

3.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn ⁴³ légitiment l'utilisation de la densité électronique comme variable de base à la place de N et V_{ne} , et établissent le premier théorème de la DFT. Ce théorème énonce que, dans un système quantique d'électrons interagissant sous l'influence d'un potentiel externe (nucléaire), l'état fondamental du système est exactement décrit par la densité électronique (densité de probabilité électronique) et vice versa, à une constante additive triviale près. En d'autres termes, la théorie de Hohenberg-Kohn établit que la densité électronique (représentée par $\rho(\mathbf{r})$) contient toutes les informations nécessaires pour décrire complètement le système électronique et, par conséquent, le potentiel extérieur (V_{ne}) Peut être établi en se basant sur de cette densité électronique.

Pour prouver ce théorème, supposons qu'il existe deux potentiels externes différents $V(\mathbf{r})$ et $\tilde{V}(\mathbf{r})$ qui nous donnent la même densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Ainsi, nous devons avoir deux hamiltoniens différents H et \tilde{H} , qui nous donnent la même énergie E, mais des fonctions d'onde différentes Ψ et $\tilde{\Psi}$.

Si nous prenons $\tilde{\Psi}$ comme fonction d'essai pour le problème H, On a alors :

$$\begin{aligned} E_0 &< \langle \tilde{\Psi} | \hat{H}' | \tilde{\Psi} \rangle = \langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle + \langle \tilde{\Psi} | \hat{H}' - \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle \\ &= E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [V(\mathbf{r}) - V'(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.38)$$

Où E_0 et \hat{E}_0 sont les énergies de l'état fondamental pour \mathbf{H} et $\hat{\mathbf{H}}$, respectivement. De même, en prenant Ψ comme fonction d'essai pour le problème $\hat{\mathbf{H}}$.

$$\begin{aligned} E'_0 < \langle \Psi | \hat{\mathbf{H}}' | \Psi \rangle &= \langle \Psi | \hat{\mathbf{H}} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{\mathbf{H}}' - \hat{\mathbf{H}} | \Psi \rangle \\ &= E_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [V(\mathbf{r}) - V'(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.39)$$

En additionnant (2.3) et (2.4), nous obtenons $E_0 + \hat{E}_0 = \hat{E}_0 + E_0$, ce qui est une contradiction. Par conséquent, il ne peut pas exister deux potentiels externes différents \mathbf{V}_{ne} qui donnent la même densité électronique ρ pour leur état fondamental.

L'énergie électronique totale peut être exprimée en termes de densité électronique totale, comme suit :

$$\begin{aligned} E[\rho(\mathbf{r})] &= T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ne}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \\ &= \int \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \end{aligned} \quad (2.40)$$

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn ⁴³, connu sous le nom de théorème de la variation, établit que, de manière analogue à la théorie des orbitales moléculaires, la densité électronique suit un principe de variation. En conséquence, parmi différentes densités, celles qui conduisent à des énergies plus faibles se rapprochent davantage de la densité électronique exacte.

3.3. La méthodologie de Kohn et Sham

La méthodologie de champ auto-cohérent de Kohn, connue sous l'abréviation KS-SCF (Kohn-Sham Self-consistent Field), est un concept essentiel en théorie de la densité électronique. Elle repose sur l'idée de décomposer un système électronique en interaction en un ensemble d'électrons non interactifs, tout en maintenant la même densité électronique. Cette décomposition permet de simplifier la résolution des équations de Schrödinger électronique. Plus spécifiquement, dans la méthode de Kohn-Sham, on traite le système complexe d'électrons interagissant comme s'il s'agissait d'un ensemble d'électrons non interactifs évoluant dans un potentiel effectif, de telle sorte que leur densité électronique soit identique à celle du système réel (figure 2.3). Ce potentiel effectif est ajusté de manière itérative pour atteindre un état auto-cohérent, où la densité électronique calculée qui convient à la densité réelle du système. Cette approche est couramment utilisée dans le cadre de la méthode de la

densité fonctionnelle (DFT) pour simplifier le calcul des propriétés électroniques des systèmes atomiques et moléculaires, en fournissant une approche pratique pour résoudre les équations de Schrödinger électronique.

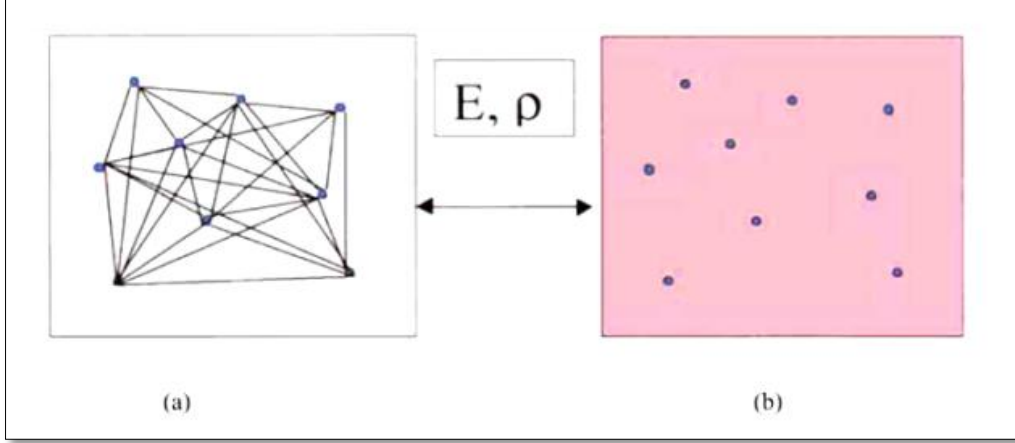


Figure 2.3 : (a) un ensemble d'électrons en interaction

(b) un ensemble d'électrons non interactifs possède la même densité électronique du système réel

Donc, la fonctionnelle d'énergie (2.40) peut être écrite comme suit :

$$\mathbf{E}[\boldsymbol{\rho}(\mathbf{r})] = \mathbf{T}_{ni}[\boldsymbol{\rho}(\mathbf{r})] + \mathbf{V}_{ne}[\boldsymbol{\rho}(\mathbf{r})] + \mathbf{V}_{ee}[\boldsymbol{\rho}(\mathbf{r})] + \underbrace{\Delta\mathbf{T}[\boldsymbol{\rho}(\mathbf{r})] + \Delta\mathbf{V}_{ee}[\boldsymbol{\rho}(\mathbf{r})]}_{\mathbf{E}_{xc}} \quad (2.41)$$

Où \mathbf{E}_{xc} est un terme désigné sous le nom "l'énergie, échange-corrélation", qui englobe non seulement les influences de l'échange et de la corrélation quantiques, mais également la correction de l'énergie de l'auto-interaction classique et de la disparité de l'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Pour illustrer la dépendance des trois premiers termes de (2.41) en fonction des orbitales χ :

$$\begin{aligned} \mathbf{E}[\boldsymbol{\rho}(\mathbf{r})] = & \sum_i^N \left[\left\langle \chi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \chi_i \right\rangle - \left\langle \chi_i \left| \sum_k^{nuclei} \frac{Z_k}{r_k} \right| \chi_i \right\rangle \right] \\ & + \sum_i^N \left\langle \chi_i \left| \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right| \chi_i \right\rangle + \mathbf{E}_{xc}[\boldsymbol{\rho}(\mathbf{r})] \end{aligned} \quad (2.42)$$

Si nous entreprenons de manière habituelle de trouver les orbitales qui minimisent E dans l'équation (2.42), nous découvrons qu'elles satisfont aux équations de pseudo-valeurs propres

$$\mathbf{h}_i^{KS} \chi_i = \varepsilon_i \quad (2.43)$$

Où l'opérateur à un électron de Kohn-Sham (KS) est défini comme suit :

$$\mathbf{h}_i^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_K^{nuclei} \frac{Z_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc} \quad (2.44)$$

Et

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (2.45)$$

V_{xc} est désigné sous le nom de dérivée fonctionnelle, Pour laquelle la valeur attendue du déterminant de Slater KS est E_{xe} . Pour un système à N électrons (2.43) devient :

$$\sum_i^N \mathbf{h}_i^{KS} |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N\rangle = \sum_i^N \varepsilon_i |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N\rangle \quad (2.46)$$

La résolution de cette équation est effectuée de manière similaire à la procédure de Hartree-Fock, à l'exception que les éléments de la matrice de Fock F_{pq} (2.21) sont remplacés par les éléments K_{pq} définis par :

$$K_{pq} = \langle \phi_p | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \phi_q \rangle - \sum_K^{nuclei} \frac{Z_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc} \quad (2.47)$$

Le défi principal de la DFT, réside dans la recherche d'une description approximative de E_{xe} en tant que fonction de ρ . Cette formule n'est pas calculée de manière explicite et elle subit des ajustements basés sur des paramètres empiriques.

3.4. Différents types d'estimation

3.4.1 .L'estimation de la densité locale (LDA)

Historiquement, la première estimation numérique utilisée en DFT pour le traitement de l'énergie d'échange-corrélation (E_{xc}) était « l'estimation de la densité locale » (LDA)⁵⁰. Dans cette estimation, la dépendance fonctionnelle de E_{xc} par rapport à la densité électronique se

présente sous la forme d'une interaction entre la densité électronique et une "densité d'énergie" ϵ_{xc} qui dépend de la densité électronique ⁴⁹ :

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}] \quad (2.48)$$

3.4.2 .Estimation de la densité locale de Slater(LSDA)

Le trou d'échange s'est avéré être de plus grande ampleur que le trou de corrélation. Pour clarifier, cela signifie que les ajustements liés à l'échange dans la répulsion électronique classique sont considérablement plus importants que les ajustements de corrélation ⁵⁰. C'est pourquoi Slater a avancé l'idée d'omettre ces derniers et a suggéré qu'il serait possible de représenter le trou d'échange autour de n'importe quel point comme une sphère de potentiel constant, dont le rayon varie en fonction de la densité électronique à cet endroit spécifique ⁵¹. Cet ensemble d'estimation est connu sous le nom "l'estimation de la densité locale de Slater ", L'énergie d'échange ϵ_x est déterminée de la manière suivante :

$$\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{9\alpha}{8} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{1/3}(\mathbf{r}) \quad (2.49)$$

3.4.3. Estimation du Gradient Généralisé (GGA)

Au sein d'un système moléculaire, Il convient de souligner que la fonction de corrélation ne dépend pas uniquement de la densité locale, ainsi que du gradient de cette densité ⁵². On utilise le terme "Estimation du gradient généralisé" (GGA) pour décrire les fonctionnelles qui tiennent en compte à la fois la densité et son gradient.En incorporant le gradient de densité, les fonctionnelles GGA visent à mieux rendre compte des effets de corrélation électronique et des interactions électron-électron.

Les fonctionnelles couramment corrigées par gradient sont élaborées en ajoutant une correction à la fonctionnelle LDA⁵³.

$$\epsilon_{x/c}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \epsilon_{x/c}^{LSDA}[\rho(\mathbf{r})] + \Delta\epsilon_{x/c} \left[\frac{\nabla\rho(\mathbf{r})}{\rho^{4/3}(\mathbf{r})} \right] \quad (2.50)$$

En règle générale, l'acronyme utilisé pour désigner une fonctionnelle de DFT spécifique est formé en combinant les acronymes des fonctionnelles d'échange et de corrélation. Par exemple, la fonctionnelle BLYP est le résultat de la combinaison de la fonctionnelle

d'échange GGA de Becke (B) ⁵⁴ avec la fonctionnelle de corrélation GGA de Lee, Yang et Parr (LYP) ⁵⁵.

Conclusion

Au cours de cette section, nous avons étudié les principes des différentes méthodes de la chimie quantique utilisées pour obtenir la structure géométrique et électronique des systèmes moléculaires. Ces méthodes peuvent être couplées à divers schémas de calcul afin d'évaluer les hyperpolarisabilités moléculaires.

Les aspects généralement importants peuvent être résumés comme suit :

- la méthode de HF est peu coûteuse du point de vue computationnel, mais elle ignore totalement des effets de corrélation électronique lors de la description de la densité électronique.
- La DFT incorpore une certaine corrélation électronique en incluant un terme d'échange-corrélation dans la formule de l'énergie, ce qui améliore la précision du calcul en comparaison avec la méthode Hartree-Fock (HF).

Référence:

[1] YOUNG, David. *Computational chemistry: a practical guide for applying techniques to real world problems*. John Wiley & Sons, 2004.

- [2] ROGERS, Donald W. *Computational Chemistry using the PC*. John Wiley & Sons, 2003.
- [3] JENSEN, Frank. *Introduction to computational chemistry*. John Wiley & Sons, 2017.
- [4] LEWARS, Errol G. *Computational chemistry. Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics*, 2011, vol. 318.
- [5] BACHRACH, Steven M. *Computational organic chemistry. Annual Reports Section "B" (Organic Chemistry)*, 2008, vol. 104, p. 394-426.
- [6] CLEMENTI, Enrico, ANDRÉ, Jean-Marie, et MCCAMMON, J. Andrew (ed.). *Theory and Applications in Computational Chemistry: The First Decade of the Second Millennium*. College Park, MD, USA : American Institute of Physics, 2012.
- [7] Hehre, W. J. (2003). *A guide to molecular mechanics and quantum chemical calculations* (Vol. 2). Irvine, CA: Wavefunction.
- [8] ATKINS, Peter W. et FRIEDMAN, Ronald S. *Molecular quantum mechanics*. Oxford university press, 2011.
- [9] LEACH, Andrew R. *Molecular modelling: principles and applications*. Pearson education, 2001.
- [10] MITCHELL, Erica. *Quantum chemical methods: Its history and future*. 2019.
- [11] SZABO, Attila et OSTLUND, Neil S. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Courier Corporation, 2012.
- [12] CAPELLE, Klaus. A bird's-eye view of density-functional theory. *Brazilian journal of physics*, 2006, vol. 36, p. 1318-1343.
- [13] STANTON, John F. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* By Wolfram Koch (German Chemical Society, Frankfurt am Main) and Max C. Holthausen (Humbolt University Berlin). Wiley-VCH: Weinheim. 2000. xiv+ 294 pp. ISBN 3-527-29918-1. 2001.
- [14] PERDEW, John P. et KURTH, Stefan. Density functionals for non-relativistic Coulomb systems in the new century. In : *A primer in density functional theory*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2003. p. 1-55.

- [15] STECKEL, Janice A. et SHOLL, D. Density Functional Theory. *Density Functional Theory, A John Wiley & Sons, Inc., Publication, Wiley*, 2009, p. 1-33.
- [16] DREIZLER, Reiner M. et GROSS, Eberhard KU. *Density functional theory: an approach to the quantum many-body problem*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [17] GEY, E. Density-functional theory of atoms and molecules. 1995.
- [18] BLANCHARD, Philippe, BRÜNING, Erwin, BLANCHARD, Philippe, *et al.* Density functional theory of atoms and molecules. *Mathematical Methods in Physics: Distributions, Hilbert Space Operators, Variational Methods, and Applications in Quantum Physics*, 2015, p. 563-573.
- [19] PATTERSON, James D. Density-functional theory of atoms and molecules: Robert G. Parr and Weitao Yang. Oxford University Press, New York, and Clarendon Press, Oxford (1989). US. 333 pages. 1989.
- [20] CRAMER, Christopher J., BICKELHAUPT, F. M., *et al.* Essentials of computational chemistry. *ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION IN ENGLISH-*, 2003, vol. 42, no 4, p. 381-381.
- [21] LEVINE, Ira N., BUSCH, Daryle H., et SHULL, Harrison. *Quantum chemistry*. Upper Saddle River, NJ : Pearson Prentice Hall, 2009.
- [22] LOWE, John P. et PETERSON, Kirk. *Quantum chemistry*. Elsevier, 2011.
- [23] MERZBACHER, Eugen. *Quantum mechanics*. John Wiley & Sons, 1998.
- [24] SABIN, John R. et BRÄNDAS, Erkki J. *Advances in quantum chemistry*. Academic Press, 2011.
- [25] COMBES, Jean-Michel, DUCLOS, Pierre, et SEILER, Ruedi. The born-oppenheimer approximation. *Rigorous atomic and molecular physics*, 1981, p. 185-213.
- [26] ROOTHAAN, Clemens Carel Johannes. New developments in molecular orbital theory. *Reviews of modern physics*, 1951, vol. 23, no 2, p. 69.
- [27] HALL, George G. The molecular orbital theory of chemical valency VIII. A method of calculating ionization potentials. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 1951, vol. 205, no 1083, p. 541-552.

- [28] KOHN, Walter. Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Reviews of Modern Physics*, 1999, vol. 71, no 5, p. 1253.
- [29] THIJSSSEN, Jos. *Computational physics*. Cambridge university press, 2007.
- [30] BORN, M. et OPPENHEIMER, R. Zur Quantentheorie der Molekeln *Annalen der Physik*, v. 84. 1927.
- [31] SCHAEFER III, Henry F. *Quantum chemistry: the development of ab initio methods in molecular electronic structure theory*. Courier Corporation, 2012.
- [32] BÖHM, M.-C. J. Sadlej: Semi-Empirical Methods of Quantum Chemistry, aus: Ellis Horwood Series in Chemical Science, John Wiley & Sons, New York, Brisbane, Chichester, Toronto 1985. 386 Seiten, 1986.
- [33] THIEL, Walter. Semiempirical quantum–chemical methods. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2014, vol. 4, no 2, p. 145-157.
- [34] ZERNER, Michael C. Semiempirical molecular orbital methods. *Reviews in computational chemistry*, 1991, vol. 2, p. 313-365.
- [35] GROTDORST, Johannes (ed.). *Modern methods and algorithms of quantum chemistry*. NIC, 2000.
- [36] CHIVIAN, Dylan, ROBERTSON, Timothy, BONNEAU, Richard, *et al.* Ab initio methods. *Structural bioinformatics*, 2003, vol. 44, p. 547-557.
- [37] HAMMOND, Brian L., LESTER JR, William A., et REYNOLDS, Peter James. *Monte Carlo methods in ab initio quantum chemistry*. 1994.
- [38] LAWLEY, Kenneth Patrick (ed.). *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry, Part I*. 1987.
- [39] POPLER, John A. et BEVERIDGE, David L. *Molecular orbital theory*. CO., NY, 1970.
- [40] Roothaan, Clemens Carel Johannes. New developments in molecular orbital theory. *Reviews of modern physics*, 1951, vol. 23, no 2, p. 69.
- [41] STREITWIESER, Andrew. Molecular orbital theory for organic chemists. In : *Pioneers of Quantum Chemistry*. American Chemical Society, 2013. p. 275-300.

- [42] RAGHAVACHARI, Krishnan, TRUCKS, Gary W., POPLE, John A., *et al.* A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories. *Chemical Physics Letters*, 1989, vol. 157, no 6, p. 479-483.
- [43] HOHENBERG, H. et KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* 1964.
- [44] PIELA, Lucjan. *Ideas of quantum chemistry*. Elsevier, 2013.
- [45] SHERRILL, C. David et SCHAEFER III, Henry F. The configuration interaction method: Advances in highly correlated approaches. In : *Advances in quantum chemistry*. Academic Press, 1999. p. 143-269.
- [46] KNOWLES, Peter J. et HANDY, Nicholas C. A new determinant-based full configuration interaction method. *Chemical physics letters*, 1984, vol. 111, no 4-5, p. 315-321.
- [47] SHAVITT, Isaiah. The method of configuration interaction. In : *Methods of electronic structure theory*. Boston, MA : Springer US, 1977. p. 189-275.
- [48] KELLY, Hugh P. Many-body perturbation theory applied to atoms. *Physical Review*, 1964, vol. 136, no 3B, p. B896.
- [49] LIMA, Neemias Alves de, SILVA, Marcelo Ferreira, OLIVEIRA, Luiz Nunes de, *et al.* Density functionals not based on the electron gas: Local-density approximation for a Luttinger liquid. *Physical review letters*, 2003, vol. 90, no 14, p. 146402.
- [50] DAHL, Jens Peder et AVERY, John. *Local density approximations in quantum chemistry and solid state physics*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [51] CALLAWAY, J. et MARCH, N. H. Density functional methods: theory and applications. *Solid State Physics*, 1984, vol. 38, p. 135-221.
- [51] CALLAWAY, J. et MARCH, N. H. Density functional methods: theory and applications. *Solid State Physics*, 1984, vol. 38, p. 135-221.

[52] LANGRETH, David C. et PERDEW, John P. Theory of nonuniform electronic systems. I. Analysis of the gradient approximation and a generalization that works. *Physical Review B*, 1980, vol. 21, no 12, p. 5469.

[53] WHITE, J. A. et BIRD, D. M. Implementation of gradient-corrected exchange-correlation potentials in Car-Parrinello total-energy calculations. *Physical Review B*, 1994, vol. 50, no 7, p. 4954.

[54] BECKE, Axel D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, 1988, vol. 38, no 6, p. 3098.

[55] LEE, Chengteh, YANG, Weitao, et PARR, Robert G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 1988, vol. 37, no 2, p. 785.

Chapitre III

Propriétés électroniques des bi-TTF-Ge

3.1. Introduction

Les TTF et ses dérivés présentent une excellente réponse nonlinéaire de deuxième et de troisième ordre, et occupent une place pertinente dans divers domaines d'applications en ONL, peu après sa première synthèse au début des années 1970 par Wudl et ses collaborateurs^{1, 2}. Cette propriété étant due à l'action des conjugaison- π et à la présence des atomes de soufre électronégatifs qui favorisent la modification de la structure électronique au sein de la molécule^{3, 4}.

La combinaison du groupe TTF avec des métaux de transition (MT) par liaison covalente ou par interaction électrostatique permet de développer de nouveaux complexe métalliques avec des ligands π -conjugués peut présenter une classe respectable de matériaux ONL ^{4,8,9} par exemple, en 2015 liu et ses collaborateurs ont étudié l'hyperpolarisabilité statique et dynamique HRS d'une série de dérivés de tétrathiofulvalène (TTF) et TTF avec cations métalliques (TM: Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+}) et ils ont constaté que les complexes MT contenant le groupement TTF redox-actif et le groupe pyridine pouvant présenter une hyperpolarisabilité moléculaire élevée ¹⁰. On outre, les réponses optiques non linéaires de plusieurs complexes TTF métalliques ^{11,12} ont été étudié théoriquement et expérimentalement, mettant en évidence le rôle crucial du ligand dans la perturbation de la distribution électronique dans ces complexes et son effet à la fois sur les états fondamentaux et excités, et donc sur les propriétés optiques linéaires et non linéaires ^{13, 14}.

Dans cette partie de notre étude, nous avons examiné les molécules de type π -conjugué, qui présentent la particularité d'avoir des électrons mobiles capables de se déplacer d'une partie de la molécule à une autre, entraînant ainsi un transfert de charge. Cette classe de chromophore est connue sous le terme "donneur-accepteur" ou "push-pull"⁵. Les molécules de type TTF- π -A, sont composées d'un groupe TTF et d'un groupe accepteur d'électrons raccordés par Un système conjugué de liaisons π , ce qui leur donne une forte non-linéarité optique. Les TTF- π -A, ont été largement étudiés dans de nombreuses recherches en raison de leur capacité à réaliser un transfert énergétique important (ICT) et d'un faible écart (gap) énergétique^{6, 7}.

3.2. Matériaux considéré

Au cours des années récentes, une attention considérable a été portée à l'exploration des composés TTF qui ont été substitués par l'introduction d'un atome de germanium. En raison de leur rôle dans le transfert de charge intramoléculaire à travers un système π conjugué.^{15, 16}

Ueda et al ¹⁷, ont considéré les molécules spiro bis(tetrathiafulvalenyldithio)- germanium, que nous symbolisons ici ,bis-TTF-Ge T36 (Figure3.1) comme composés asymétriques possèdent des propriétés pouvant être mises à profit en ONL.

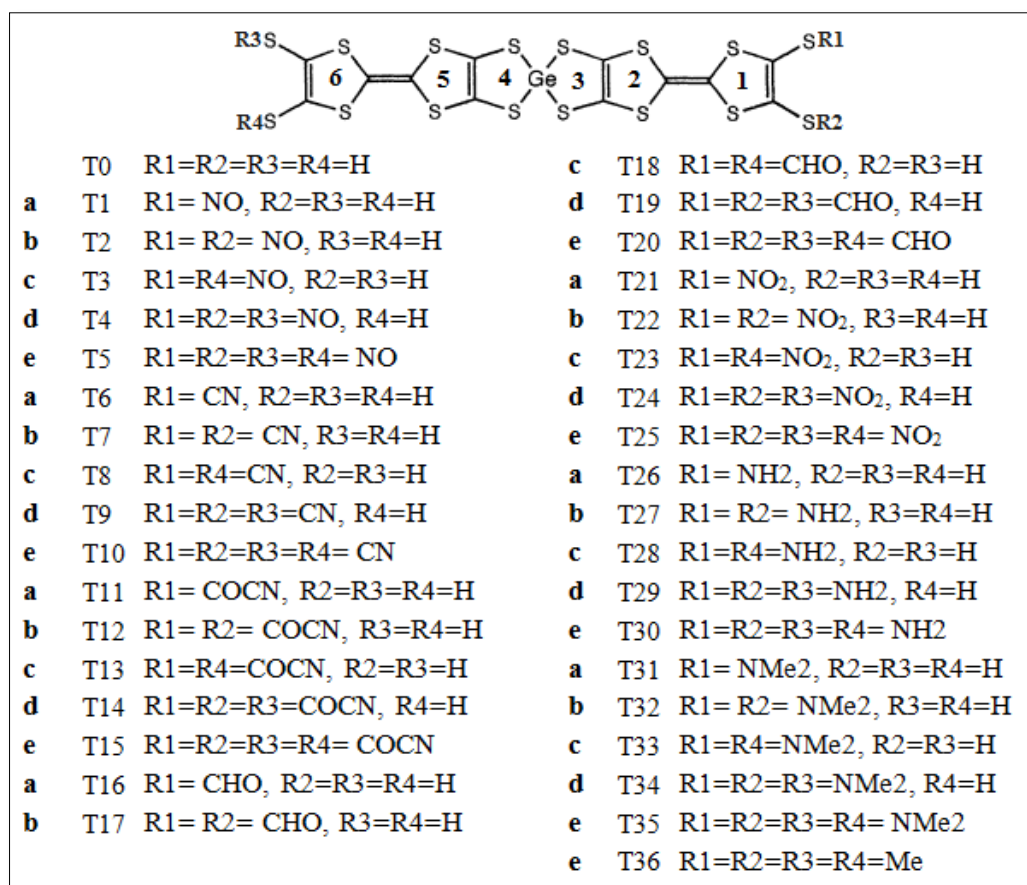


Figure 3.1: les structures chimiques de bis-TTF T0 à T36 (**a** : un seul substituant dans la position R1 ; **b** : deux substituants dans les positions R1 et R2 ; **c** : deux substituant dans les positions R1 et R4 et **d** : trois substituants dans les positions R1, R2 et R3 ; **e** : quatre substituants.

Notre but dans ce chapitre est d'étudier l'effet des substituants accepteurs/donneurs (NO, CN, COCN, CHO, NO₂, NH₂ et NMe₂) dans différentes positions (a, b, c, d et e; figure 3.1) sur l'indice de réactivité, les propriétés électroniques des composés bis-TTF-Ge.

En premier lieu, nous nous sommes intéressées par l'influence de la nature et le nombre des substituants, une série de groupements donneurs- accepteurs a été proposée, afin d'identifier le chromophore donnant la meilleure réactivité.

3.3 Aspects théoriques

La réactivité chimique tire avantage de la théorie de la fonctionnelle de la densité par le biais d'un développement de Taylor expansé d'énergie, qui introduit plusieurs descripteurs de réactivité à partir des dérivés énergétiques d'importance chimique¹⁸. Selon l'approximation de différence finie et le théorème de Koopmans^{19,20}, il est possible de déduire le potentiel chimique électronique (μ), ainsi que la dureté globale (η) en se basant sur les énergies des orbitales frontières HOMO et LUMO (ϵ_H et ϵ_L , respectivement).

Le potentiel chimique électronique (μ) désigne l'aptitude d'un atome ou d'une molécule à exercer une force d'attraction sur les électrons. Cette dernière s'exprime au moyen de l'équation suivante

$$\mu = \frac{1}{2}(\epsilon_H + \epsilon_L) = -\chi \quad (3.1)$$

La dureté chimique (η) exprime la capacité d'un système à maintenir sa quantité d'électrons inchangée est également calculé en utilisant la relation :

$$\eta = \epsilon_L - \epsilon_H \quad (3.2)$$

Il est important de noter que la dureté globale (η) mesure la stabilité d'un système en termes de résistance au transfert d'électrons et le potentiel chimique (μ) caractérise la tendance d'échappement des électrons d'un système à l'équilibre.

L'indice global d'électrophilie (ω), introduit par Parr et ses collaborateurs²¹, est calculé à partir de la dureté et du potentiel chimique :

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (3.3)$$

Cet indice représente la tendance d'une molécule à recevoir des électrons de son environnement.

En outre, pour étudier et comprendre la transition électronique et les propriétés optiques, les énergies d'excitation des électrons, les forces d'oscillateur, pour les composés étudiés nous

avons utilisé la fonctionnelle : TD-CAM-B3LYP. La fonctionnelle CAM-B3LYP a été adopté, car plusieurs travaux l'aient considéré comme assez pratique et raisonnable afin de s'approcher des résultats expérimentaux et s'est avéré efficace dans le calcul des réponses NLO statiques et dynamiques²²⁻²⁴. Les hyperpolarisations ont été calculées en analysant leur dépendance en fonction de la fréquence, en se basant sur l'utilisation d'une longueur d'onde incidente de 1064 nm.

Les cartes de différence de densité électronique (EDDM) pour les états excités cruciaux peuvent être évaluées de manière précise de la manière suivante :

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho_{ex}(\mathbf{r}) - \rho_{GS}(\mathbf{r}) \quad (3.4)$$

$\rho_{ex}(\mathbf{r})$ et $\rho_{GS}(\mathbf{r})$ sont définis comme les densités électroniques associées aux états excités et fondamentaux, respectivement.

Selon la procédure proposée par Bahers et ses collaborateurs²⁵, les états excités ont été examinés à l'aide de l'indices de transfert de charge (CT) y compris la distance de transfert des charges (\mathbf{d}^{CT}). le produit de ces deux quantités \mathbf{d}^{CT} and q^{CT} (charge transférée) donne l'écart du moment dipolaire entre l'état fondamentale et les états excités ($\Delta\mu_{0 \rightarrow n} = q^{CT} \times \mathbf{d}^{CT}$).

D'autre part, la distribution de chevauchement entre le trou et l'électron peut être exprimée comme suit :

$$\mathbf{S}_r(\mathbf{r}) = \sqrt{\rho^{\text{hole}}(\mathbf{r})\rho^{\text{ele}}(\mathbf{r})} \quad (3.5)$$

Pour caractériser l'étendue de chevauchement du trou et de l'électron, l'indice \mathbf{S}_r est défini comme suit:

$$\mathbf{S}_r(\text{index}) = \int \mathbf{S}_r(\mathbf{r})d\mathbf{r} \equiv \int \sqrt{\rho^{\text{hole}}(\mathbf{r})\rho^{\text{ele}}(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \quad (3.6)$$

Dans notre travail, les fonctions d'onde des états excités cruciaux ont été obtenues à l'aide des orbitales de transition naturelles (NTOs) en termes de "particule excitée" vers "trou vide" de la matrice de densité de transition électronique. Les indices CT ont été déterminés avec le programme MULTIWFN²⁶.

3.4. Détail de calcul

Toutes les calculs effectués dans ce chapitre ont été réalisés à l'aide du logiciel Gaussian09, accompagné du programme de visualisation GaussView^{23,24}.

Les géométries des dérivés bis-TTF-Ge ont été entièrement optimisées en utilisant la méthode d'atténuation échange-corrélation de Coulomb de la DFT, CAM-B3LYP²⁷ avec la base 311g (d,p)^{28,29}

Les calculs de la chimie quantique ont été achevés en utilisant le programme Gaussian 09 avec une convergence SCF TIGHT et une grille d'intégration ultra fine^{30,31}. Aucune contrainte de symétrie n'a été appliquée, et les minima locaux ont été confirmés sur la surface d'énergie potentielle par des calculs de fréquence de l'état fondamental pour les composés bis-TTF-Ge au même niveau.

3.5. Résultats et discussion

3.5.1 .l'optimisation des géométries

Les géométries optimisées des composés bis-TTF liés par un atome de germanium noté Ti (i=0 à 36), obtenues à partir de calculs chimiques quantiques DFT, sont présentées dans la figure 2.3, accompagnées des schémas de numérotation des atomes.

La figure 2.3 montre que la structure optimisée du bis-TTF-Ge est tétraédrique, avec une longueur moyenne Ge-S (où S représente S1, S2, S3 et S4) de 2,259 Å. Les angles $\angle S3-Ge-S4$ et $\angle S1-Ge-S2$ sont d'environ 97°, tandis que les angles $\angle S1-Ge-S3$ et $\angle S2-Ge-S4$ sont d'environ 115°. D'autre part, les groupes TTF s'écartent légèrement de la géométrie planaire parfaite par 10°, montrant une géométrie légèrement déformée. Cette distorsion peut être attribuée en partie à la répulsion stérique entre les atomes de soufre et les orbitales d de l'atome de germanium.

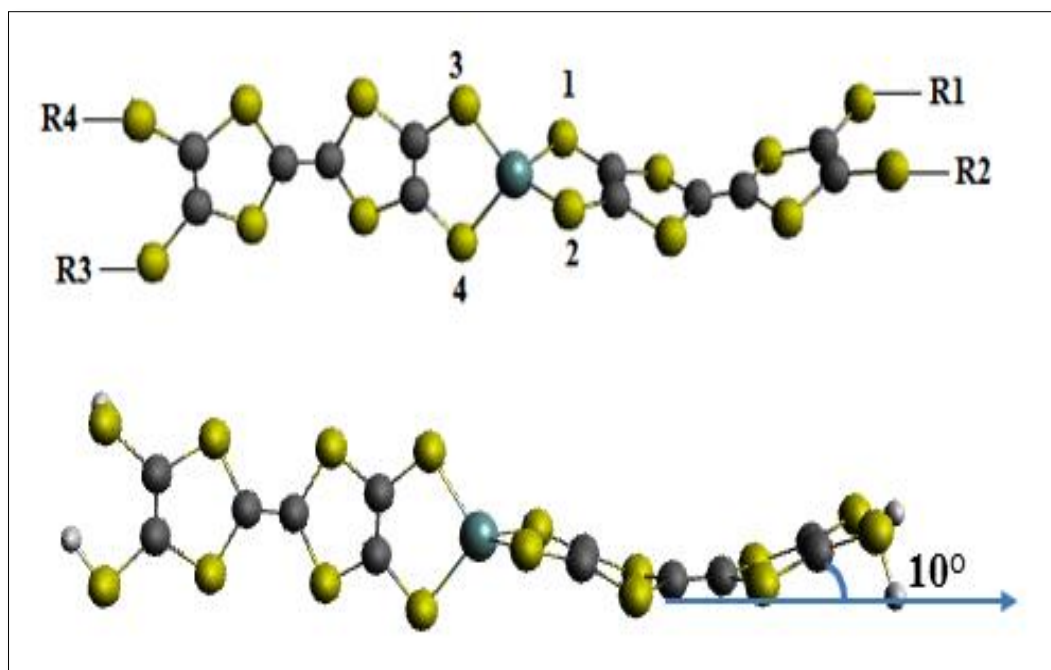


Figure 2.3. L'optimisation de la géométrie moléculaire des composés bis-TTF-Ge

D'autre part, on peut observer que les fragments TTF dans les composés étudiés adoptent une forme de bateau³², comme illustré dans la figure 2.3. Cette configuration est cohérente avec les études disponibles. À titre d'exemple, les travaux de Demiralp et ses collaborateurs, sur des donneurs organiques (X) contenant le groupe TTF ont révélé que X^+ présente toujours une région TTF plane, tandis que la forme neutre adopte une configuration déformée en forme de bateau. Ils ont suggéré que la géométrie non plane est causée par une contrainte de cycle, qui se développe lorsque les atomes d'hydrogène du TTF sont substitués par des ligands volumineux³³. En outre, les recherches de Linker et al. sur l'éthylènedioxy-TTF (EDO-TTF) ont révélé que le dérivé neutre adopte une conformation en forme de bateau, tandis que l'EDO-TTF chargé positivement présente une conformation plane³⁴.

3.5.2. La réactivité chimique

Les valeurs des énergies pour les orbitales frontières HOMO and LUMO (E_{HOMO} et E_{LUMO} , respectivement), l'électronégativité (χ), la dureté chimique (η) et l'indice de l'électrophile (ω) calculés pour chaque composé bis-TTF-Ge sont reportés dans le tableau 1.3.

Tableau 1.3 : Les valeurs des énergies pour les orbitales frontières HOMO and LUMO (E_{HOMO} et E_{LUMO} , respectivement) , l'électronégativité (χ), la dureté chimique (η) et l'indice de l'électrophile (ω) calculés pour chaque composé bis-TTF-Ge

| | Ti | E_{HOMO} | E_{LUMO} | η | χ | ω |
|----------|-----|------------|------------|--------|--------|----------|
| | T0 | -5.311 | -2.577 | 2.733 | 3.944 | 2.845 |
| a | T1 | -5.329 | -3.495 | 1.834 | 4.412 | 5.307 |
| b | T2 | -5.341 | -3.776 | 1.564 | 4.558 | 6.644 |
| c | T3 | -5.361 | -3.505 | 1.855 | 4.433 | 5.296 |
| d | T4 | -5.374 | -3.790 | 1.583 | 4.582 | 6.631 |
| e | T5 | -5.430 | -3.798 | 1.631 | 4.614 | 6.523 |
| a | T6 | -5.388 | -2.708 | 2.680 | 4.048 | 3.057 |
| b | T7 | -5.429 | -2.786 | 2.642 | 4.107 | 3.192 |
| c | T8 | -5.670 | -2.838 | 2.832 | 4.254 | 3.195 |
| d | T9 | -5.710 | -2.914 | 2.795 | 4.312 | 3.326 |
| e | T10 | -5.860 | -2.985 | 2.874 | 4.423 | 3.402 |
| a | T11 | -5.377 | -2.957 | 2.419 | 4.167 | 3.589 |
| b | T12 | -5.429 | -3.374 | 2.054 | 4.401 | 4.715 |
| c | T13 | -5.600 | -3.000 | 2.600 | 4.300 | 3.555 |
| d | T14 | -5.701 | -3.416 | 2.284 | 4.559 | 4.548 |
| e | T15 | -5.855 | -3.437 | 2.418 | 4.646 | 4.463 |
| a | T16 | -5.361 | -2.657 | 2.703 | 4.009 | 2.973 |
| b | T17 | -5.400 | -2.728 | 2.672 | 4.064 | 3.091 |
| c | T18 | -5.527 | -2.738 | 2.788 | 4.132 | 3.062 |
| d | T19 | -5.528 | -2.746 | 2.782 | 4.137 | 3.076 |
| e | T20 | -5.710 | -2.878 | 2.831 | 4.294 | 3.256 |
| a | T21 | -5.382 | -3.009 | 2.373 | 4.195 | 3.708 |
| b | T22 | -5.412 | -3.790 | 1.622 | 4.601 | 6.523 |
| c | T23 | -5.624 | -3.054 | 2.570 | 4.339 | 3.663 |
| d | T24 | -5.653 | -3.834 | 1.819 | 4.744 | 6.184 |
| e | T25 | -5.838 | -3.798 | 2.039 | 4.818 | 5.691 |
| a | T26 | -5.247 | -2.576 | 2.671 | 3.912 | 2.864 |
| b | T27 | -5.019 | -2.450 | 2.569 | 3.734 | 2.714 |
| c | T28 | -5.199 | -2.502 | 2.697 | 3.851 | 2.749 |
| d | T29 | -4.996 | -2.413 | 2.583 | 3.704 | 2.656 |
| e | T30 | -4.971 | -2.363 | 2.607 | 3.667 | 2.578 |
| a | T31 | -5.203 | -2.536 | 2.667 | 3.870 | 2.807 |

| | | | | | | |
|----------|-----|--------|--------|-------|-------|-------|
| b | T32 | -5.031 | -2.451 | 2.579 | 3.741 | 2.713 |
| c | T33 | -5.179 | -2.495 | 2.684 | 3.837 | 2.743 |
| d | T34 | -4.989 | -2.409 | 2.580 | 3.699 | 2.651 |
| e | T35 | -4.964 | -2.323 | 2.641 | 3.644 | 2.513 |
| e | T36 | -5.291 | -2.715 | 4.003 | 2.575 | 3.111 |

Nous avons observé une augmentation de l'électronégativité ($\chi = -\mu$) des bis-TTF-Ge de T1 à T25, qui sont substitués par un groupe accepteur, en fonction du nombre croissant de groupes accepteurs présents dans les composés mentionnés. Ces résultats soulignent une augmentation de la propension des électrons à quitter les systèmes à l'équilibre, par rapport à un seul accepteur (**a**). Pour les bis-TTF-Ge avec des donneurs d'électrons R (NH₂ et NMe₂), une tendance inverse est observée. Ainsi, on peut conclure que les bis-TTF-Ge avec quatre donneurs d'électrons (**e**) présentent la plus grande propension à céder des électrons, suivis respectivement par **d**, **b**, **c** et **a**. D'autre part, nous constatons que la position du substituant et le nombre de substitutions jouent un rôle important dans la stabilité des bis-TTF-Ge étudiés.

Dans chaque groupe avec le même substituant, la position du substituant **b** a une dureté inférieure à celle de la position du substituant d, e, a et c.

Les substituants CHO et CN dans les composés de bis-TTF-Ge présentent une diminution selon l'ordre suivant : **a**, **d**, **c** et **e**. L'ordre de la dureté chimique à la position **a** est le suivant : T16 (COH) > T6 (CN) > T26 (NH₂) > T31 (NMe₂) > T11 (COCN) > T21 (NO₂) > T1 (NO).

Les valeurs les plus faibles de η sont obtenues pour les substituants accepteurs et des tendances similaires pour les positions **b**, **c**, **d** et **e**. Par conséquent, la dureté du bis-TTF-Ge peut être efficacement réduite lorsque celui-ci est substitué par un groupe accepteur. Selon l'échelle théorique d'électrophile proposée par Domingo et ses collaborateurs³⁵. La puissance électrophile globale (ω) pour les composés étudiés peuvent être assignés à une classe électrophile forte (2.51 à 6.70 eV).

3.5.3. Les transitions électroniques

Nous avons utilisé la théorie TD-DFT (**Time-dependent density-functional theory**) pour calculer les paramètres de spectre d'absorption, comme " l'énergie d'excitation" (ΔE), "la longueur d'onde" d'absorption (λ) et "la force de l'oscillateur" correspondante (f). Les paramètres de transfert de charge (q^{CT} , d^{CT} , et $\Delta\mu_{0\rightarrow i}$) et l'indice S_r ont été estimés en utilisant la fonctionnelle "CAM-B3LYP/6-311g(d,p)". Les résultats de cette théorie sont résumés dans le [tableau S1](#) (informations supplémentaires).

Les spectres simulés et les cartes de différence de densité électronique (EDDMs) sont présentés dans la [figure 3.3](#) et les [figures S1-S2](#) (informations supplémentaires) respectivement. En général, les spectres d'absorption des composés étudiés se caractérisent par une bande intense (B3) à 267 nm, deux bandes faibles (B1 et B2) et deux bandes d'absorption modérée (S1 et S2).

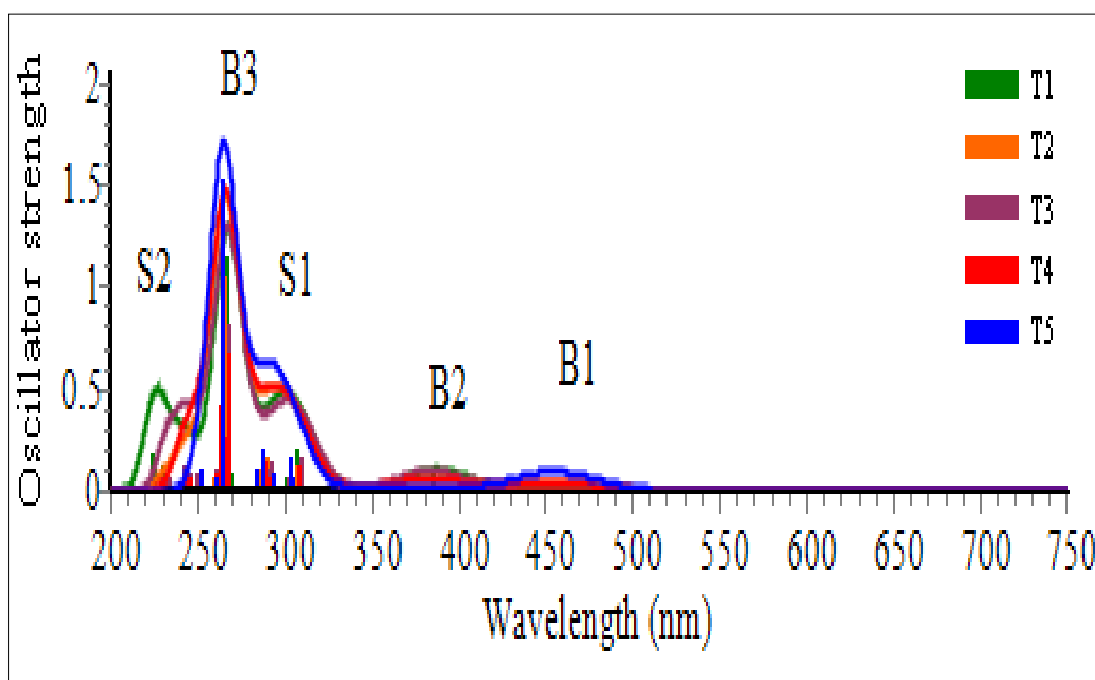


Figure 3.3 : Spectres d'absorption UV-vis calculés des composés bis-TTF-Ge T1-T5.

Les bis-TTF-Ge substitués par les groupements accepteurs d'électrons **NO**, présentent cinq bandes d'absorption, et leur plage de la longueurs d'onde d'absorption s'étend jusqu'à 750 nm.

Les composés T1, T2 et T3 présentent des délocalisations (transitions) électroniques respectives à 727 nm, 680-637 nm et 654 nm, avec une force d'oscillateur faible ($f \leq 0,001$), principalement attribuées au délocalisation électronique à partir des fragments TTF 1, 2 et 3 vers le groupement NO, ainsi que à partir des fragments TTF 1-3 vers le groupe NO (aux positions R1 et R2) et à partir des fragments TTF 5 et 6 vers le groupement NO (à la position R3), respectivement. Les excitations HOMO \rightarrow LUMO de T1, T2 et T3 se situent respectivement à 307 nm, 456 nm et 418 nm, principalement attribuées à un transfert de charge (CT) de nature $\pi \rightarrow \pi^*$. La transition électronique de T5 est attribuée à un transfert de charge, à partir des fragments 1, 2, 5 et 6 vers les quatre groupes NO (677 nm, 637 nm et 455 nm) et à partir des fragments de TTF 1, 2, 5 et 6 vers l'unité 4S-Ge (à 400 nm et 289 nm). Pour T4, la transition électronique se produit à 676 nm, 455 nm et 316 nm à partir des fragments de TTF, 1-2 vers le groupe NO (aux positions R1 et R2) et à partir des fragments 5-6 vers l'unité S-NO (aux positions R1 et R2) avec un transfert de charge de nature $\pi \rightarrow \pi^*$, également de la transition électronique à 290 nm ($f = 0,132$) à partir fragments 5-6 vers le groupement NO (à la position R3) et vers l'unité 4S-Ge.

Pour les composés T6 à T10, la transition HOMO \rightarrow LUMO à environ 399 nm correspond à un transfert de charge à partir des fragments TTF 6 et 5 vers l'unité 4S-Ge. Le bis-TTF-Ge T6 est également attribué au même caractère de transfert de charge à 292 nm ($f= 0,141$). Pour le composé T8, les bandes d'absorption situées à 304 et 243 nm, avec une grande force d'oscillation, proviennent principalement de la délocalisation électronique à partir des fragments 1 et 2 vers l'unité 4S-Ge et le groupement CN (à la position R3). Pour bis-TTF-Ge T10, Il existe trois variations de transfert de charge à 363, 279 et 241 nm provenant de la transition électronique à partir des fragments 1 à 3 vers les unités C-S-COCN attachées au cycle TTF 1, ainsi que à partir des fragments TTF vers le 4S-Ge ($f=0,198$) et du cycle 6 au 5 à C-S-COCN (aux positions R1 et R2) et aux atomes C3-C4 attachés au fragment TTF 6 ($f=0,129$), respectivement.

Pour les composés T7 et T9, l'absorption à 276 nm ($f= 0.234$ et 0.191 , respectivement) présente un caractère mixte de transfert de charge à partir des cycles 5 et 6 vers les unités S-CN aux positions R1 et R2, de type $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$. Pour les composés T14 et T15, la transition électronique à 374 nm et 351 nm, respectivement, est principalement attribuée au caractère mixte $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$ du transfert de charge à partir des fragments 4, 5 et 6 vers l'unité S-COCN à la position R3. La transition à 400 nm de T14 et T15 provient principalement de la délocalisation électronique à partir des fragments 1-3 vers l'unité S-

COCN (aux positions R1 et R2). La transition électronique de T13 à 398 nm et 359 nm provient respectivement du transfert de charge à partir des fragments 5 et 6 vers le 4S-Ge ainsi que à partir des fragments 1, 2, 5 et 6 vers les deux unités COCN.

Pour les composés T16, T17 et T19, la transition (HOMO→LUMO) à environ 401 nm est un transfert de charge à partir des fragments 6 et 5 vers l'unité 4S-Ge. Pour les composés T16 et T19, les excitations HOMO-2→LUMO et HOMO-1→LUMO+4 sont des transferts de charge respectivement à partir des fragments 1 et 2 vers l'unité 4S-Ge ainsi que, des cycles 1-3 vers les cycles 4-6, respectivement (voir Tableau S1 et Figure S2, information supplémentaires). Le composé Bis-TTF-Ge T18 présente une absorption à 398 nm (HOMO→LUMO) avec un transfert de charge à partir des fragments 1, 2, 5 et 6 vers l'unité 4S-Ge. Le composé T20 présente trois bandes d'absorption à 397, 304 et 278 nm avec un caractère de transfert de charge respectivement, à partir des fragments 6 et 5 vers l'unité 4S-Ge, ainsi que à partir des fragments 6 et 5 vers les quatre unités S-CHO, aussi bien que, à partir fragments 1, 2, 5 et 6 vers l'unité 4S-Ge.

Le bis-TTF-Ge avec des donneurs d'électrons NH₂ et NMe₂ présente trois bandes d'absorption principales. La bande d'absorption la plus intense pour Ti (i=26 à 35) se situe à 269 nm, avec la plus grande force d'oscillation, provenant principalement d'un transfert de charge type, intramoléculaire (ICT). la bande d'absorption à environ 404 nm est formée par un transfert de charge à partir des fragments 1 et 2 vers l'unité 4S-Ge entre HOMO→LUMO. La bande d'absorption à environ 310 nm indique que les transitions électroniques ont un caractère mixte de transfert de charge à partir des fragments 1-3 vers les fragments 4-6, de type n→π* et π→π*.

Pour le composé T21, la transition électronique à 434 nm et 295 nm est attribuée à un transfert de charge à partir des fragments 1 et 2 vers S-NO₂ ainsi que, à partir des fragments 5 et 6 vers S-NO₂, respectivement. Pour le composé T23, il y a un transfert de charge à partir des fragments 1, 2, 5 et 6 vers S-NO₂ (à la position R4) et vers l'unité 4S-Ge.

Pour le composé T25, il est intéressant de constater qu'il y a un transfert de charge à partir des fragments 2 et 3 vers les deux unités C-S-NO₂ (aux positions R1 et R2) aussi bien que, à partir des fragments 1-2 et 5-6 vers l'unité 4S-Ge, et à partir des fragments 4-6 vers l'unité C-S-NO₂ (aux positions R1 et R2) à 524 nm, 394 nm et 325 nm respectivement. De plus, il y a un mélange de transfert de charge de nature : n, π→π* à partir des fragments 1-3 vers les

fragments 4-6 et à partir des fragments 2-3 et 5-6 vers l'unité C-S-NO₂ (au niveau du fragment 6). Pour le composé T22, la transition électronique provient à partir des fragments 1-2 vers S-NO₂ ainsi que, à partir des fragments 4-6 vers S-NO₂ (aux positions R1 et R2) de plus, des fragments 5-6 vers l'unité 4S-Ge, et à partir des fragments 1-2 vers l'unité 4S-Ge. Pour le bis-TTF-Ge T24, la transition électronique est principalement attribuée à un caractère mixte de transfert de charge n, $\pi \rightarrow \pi^*$ à partir des fragments 2-3 vers S-NO₂ (aux positions R1 et R2), ainsi que à partir des fragments 4-6 vers S-NO₂ (aux positions R1 et R2) et à partir des fragments 4-6 vers S-NO₂ à la position R3.

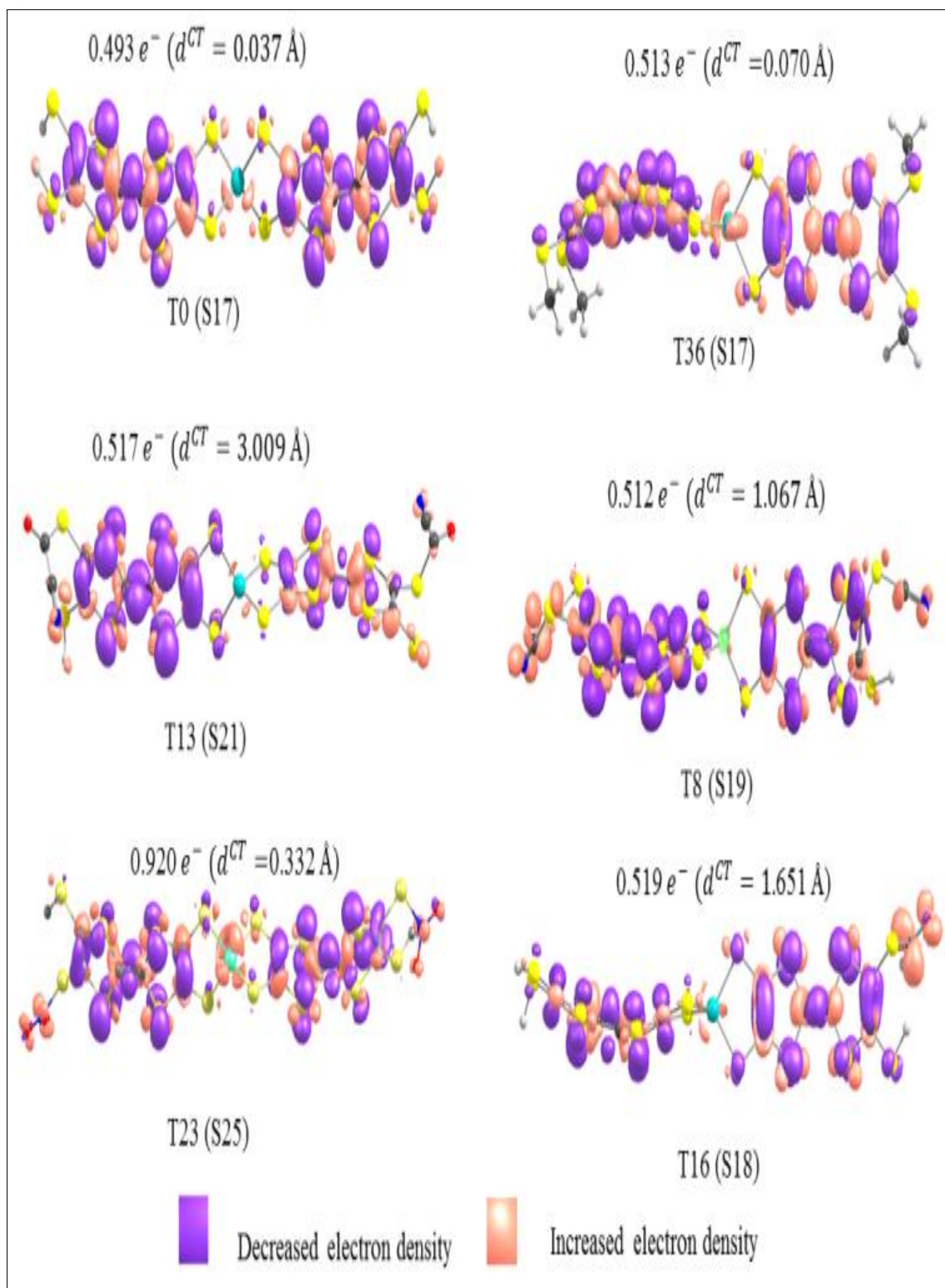


Figure 3.4 : Cartes de différence de densité électronique des composés T0, T36, T13, T8, T23 et T16 de l'état fondamental à l'état excité crucial $S0 \rightarrow S_n$ (respectivement S17, S17, S2, S19, S25 et S18), tracées avec des isovaleurs de 0,008 ua.

3.6 .Conclusion

Le calcul TD-DFT sur les composés bis-TTF-Ge T0-T36 montre que la longueur d'onde de la plus grande force d'oscillateur située à environ 266 nm est due à une transition électronique intra-TTF de type mixte : $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$ (voir Tableau S1 et Figure S1, informatins supplémentaires). De plus, ces excitations présentent un d^{CT} relativement faible et un indice S_r élevé, ce qui indique que le trou et l'électron sont très proches. Par exemple, pour les composés T0, T36, T13, T18, T23 et T16, les cartes de différence de densité électronique (EDDM) de cette transition, illustrées dans la Figure 3.4 , révèlent une CT intramoléculaire (ICT) significative.

D'autre part, les résultats TD-DFT montrent que la transition électronique HOMO \rightarrow LUMO pour les composés T2, T4, T11, T12, T21, T22 et T24 (R = NO, COCN et NO₂ ; position a, b et d) est une excitation non-locale intense, comme l'indique l'indice de chevauchement entre le trou et l'électron, qui est nul ($S_r = 0$, Tableau S1, information supplémentaires).

De manière générale, les composés T22, T24 et T25 montrent une absorption à une longueur d'onde décalée vers le rouge par rapport aux composés T23 et T12. En revanche, les composés T6 à T10 présentent des longueurs d'onde d'absorption proches de celles des composés T16 à T20. De plus, cette étude démontre que le bis-TTF-Ge avec des substituants accepteurs d'électrons (NO₂ et NO) présente une absorption à une longueur d'onde décalée vers le rouge par rapport au Ti avec des substituants donneurs d'électrons. En conclusion, ces calculs permettent d'affirmer que les caractéristiques de transition électronique et la longueur d'onde d'absorption des composés Ti peuvent être ajustées en introduisant des substituants donneurs ou accepteurs d'électrons à différentes positions.

Références

- [1] WUDL, F., SMITH, G. M., et HUFNAGEL, E. J. Bis-1, 3-dithiolium chloride: an unusually stable organic radical cation. *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications*, 1970, no 21, p. 1453-1454.
- [2] WUDL, Fred, WOBSCHALL, Darold, et HUFNAGEL, Earl J. Electrical conductivity by the bis (1, 3-dithiole)-bis (1, 3-dithiolium) system. *Journal of the American Chemical Society*, 1972, vol. 94, no 2, p. 670-672.
- [3] MARCOVICZ, Crislaine, FERREIRA, Rudson C., SANTOS, Arthur BS, *et al.* Nonlinear optical behavior of two tetrathiafulvalene derivatives in the picosecond regime. *Chemical Physics Letters*, 2018, vol. 702, p. 16-20.
- [4] LIU, Chun-Guang, GUAN, Wei, SONG, Ping, *et al.* Redox-switchable second-order nonlinear optical responses of Push–pull monotetrathiafulvalene metalloporphyrins. *Inorganic chemistry*, 2009, vol. 48, no 14, p. 6548-6554.
- [5] Erich Kleinpeter , Bistra A. Stamboliyska, Tetrahe.2009.65.9211.
- [6] AYADI, Awatef, SZUKALSKI, Adam, EL-GHAYOURY, Abdelkrim, *et al.* TTF based donor-pi-acceptor dyads synthesized for NLO applications. *Dyes and Pigments*, 2017, vol. 138, p. 255-266.
- [7] MUHAMMAD, Shabbir. Second-order nonlinear optical properties of dithienophenazine and TTF derivatives: a butterfly effect of dimalononitrile substitutions. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 2015, vol. 59, p. 14-20.
- [8] BOULMIER, Amandine, VACHER, Antoine, ZANG, Dejin, *et al.* Anderson-type polyoxometalates functionalized by tetrathiafulvalene groups: synthesis, electrochemical studies, and NLO properties. *Inorganic Chemistry*, 2018, vol. 57, no 7, p. 3742-3752.
- [9] GOZE, Christine, LEIGGENER, Claudia, LIU, Shi-Xia, *et al.* Fused Donor–Acceptor Ligands in RuII Chemistry: Synthesis, Electrochemistry and Spectroscopy of [Ru (bpy) 3– n (TTF-dppz) n](PF6) 2. *ChemPhysChem*, 2007, vol. 8, no 10, p. 1504-1512.
- [10] LIU, Chun-Guang, GAO, Ming-Li, LIU, Shuang, *et al.* Tetrathiafulvalene derivatives as cation sensor: density functional theory investigation of the hyper-Rayleigh scattering first hyperpolarizability. *RSC Advances*, 2015, vol. 5, no 53, p. 42311-42321.

- [11] TANAKA, Hajime. Bond orientational order in liquids: Towards a unified description of water-like anomalies, liquid-liquid transition, glass transition, and crystallization: Bond orientational order in liquids. *The European Physical Journal E*, 2012, vol. 35, p. 1-84.
- [12] VALADE, L., LEGROS, J. P., BOUSSEAU, M., *et al.* J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1985.
- [13] MIWA, K., IKUTA, H., HINODE, H., *et al.* Synthesis and physical properties of M_nxNbS_2 . *Journal of Solid State Chemistry*, 1996, vol. 125, no 2, p. 178-181.
- [14] AVRAMOPOULOS, Aggelos, OTERO, Nicolás, REIS, Heribert, *et al.* A computational study of photonic materials based on Ni bis (dithiolene) fused with benzene, possessing gigantic second hyperpolarizabilities. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, vol. 6, no 1, p. 91-110.
- [15] AHSIN, Atazaz, SHAH, Ahmed Bilal, et AYUB, Khurshid. Germanium-based superatom clusters as excess electron compounds with significant static and dynamic NLO response; a DFT study. *RSC advances*, 2022, vol. 12, no 1, p. 365-377.
- [16] LIU, Chunhua, GUO, Jing, YAN, Xiaoqing, *et al.* Antimicrobial nanomaterials against biofilms: an alternative strategy. *Environmental Reviews*, 2017, vol. 25, no 2, p. 225-244.
- [17] UEDA, Kazumasa, YAMANOHA, Masaru, SUGIMOTO, Toyonari, *et al.* New spiro donor molecules: Bis (tetrathiafulvalenyldithio)-methane and-germane. *Chemistry letters*, 1997, vol. 26, no 5, p. 461-462.
- [18] CHERMETTE, Henry. Chemical reactivity indexes in density functional theory. *Journal of computational chemistry*, 1999, vol. 20, no 1, p. 129-154.
- [19] CHATTARAJ, Pratim K. et PARR, Robert G. Density functional theory of chemical hardness. *Chemical hardness*, 2005, p. 11-25.
- [20] GEERLINGS, Paul, DE PROFT, Frank, et LANGENAEKER, Wilfried. Conceptual density functional theory. *Chemical reviews*, 2003, vol. 103, no 5, p. 1793-1874.
- [21] PARR, Robert G., SZENTPÁLY, László v, et LIU, Shubin. Electrophilicity index. *Journal of the American Chemical Society*, 1999, vol. 121, no 9, p. 1922-1924.

- [22] Y. Y. Liang, B. Li, X. Xu, F. Long Gu and C. Zhu, *J. Comput. Chem.*, 2019, **40**, 971–979.
- [23] SUN, Wei-Ming, FAN, Li-Tao, LI, Ying, *et al.* On the potential application of superalkali clusters in designing novel alkalides with large nonlinear optical properties. *Inorganic chemistry*, 2014, vol. 53, no 12, p. 6170-6178.
- [24] L. M. G. Abegaõ, R. D. Fonseca, F. A. Santos, J. J. Rodrigues, K. Kamada, C. R. Mendonca, S. Piguel and L. De Boni, *RSC Adv.*, 2019, 9, 26476–26482.
- [25] T. Le Bahers, C. Adamo and I. Ciofini, *J. Chem. Theory Comput.*, 2011, 7, 2498–2506.
- [26] T. Lu and F. Chen, *J. Comput. Chem.*, 2012, 33, 580–592.
- [27] YANAI, Takeshi, TEW, David P., et HANDY, Nicholas C. A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chemical physics letters*, 2004, vol. 393, no 1-3, p. 51-57.
- [28] PETERSSON, aGA, BENNETT, Andrew, TENSFELDT, Thomas G., *et al.* A complete basis set model chemistry. I. The total energies of closed-shell atoms and hydrides of the first-row elements. *The Journal of chemical physics*, 1988, vol. 89, no 4, p. 2193-2218.
- [29] G. A. Petersson, A. Bennett, T. G. Tensfeldt, M. A. Al-Laham, W. A. Shirley and J. Man
- [29] G. A. Petersson, A. Bennett, T. G. Tensfeldt, M. A. Al-Laham, W. A. Shirley and J. Mantzaris, *J. Chem. Phys.*, 1988, **89**, 2193–2218.
- [30] FRISCH, M. J., TRUCKS, G. W., SCHLEGEL, H. B., *et al.* Gaussian 09, revision B. 01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009 Search PubMed;(b) NM O'Boyle, AL Tenderholt and KM Langner. *J. Comput. Chem*, 2008, vol. 29, p. 839.
- [31] LEE, Chengteh, YANG, Weitao, et PARR, Robert G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 1988, vol. 37, no 2, p. 785.
- [32] DEMIRALP, Ersan et GODDARD, William A. Structures and energetics study of tetrathiafulvalene-based donors of organic superconductors. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1997, vol. 101, no 43, p. 8128-8131.

[33] AVRAMOPOULOS, Aggelos, REIS, Heribert, MOUSDIS, George A., *et al.* Ni Dithiolenes—A Theoretical Study on Structure—Property Relationships. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, vol. 2013, no 27, p. 4839-4850.

[34] LINKER, Gerrit-Jan, VAN DUIJNEN, Piet Th, VAN LOOSDRECHT, Paul HM, *et al.* Off-planar geometry and structural instability of EDO-TTF explained by using the extended Debye polarizability model for bond angles. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2012, vol. 116, no 26, p. 7219-7227.

[35] DOMINGO, Luis R., AURELL, M. José, PÉREZ, Patricia, *et al.* Quantitative characterization of the global electrophilicity power of common diene/dienophile pairs in Diels—Alder reactions. *Tetrahedron*, 2002, vol. 58, no 22, p. 4417-4423.

Chapitre IV

*Propriétés optiques linéaires
et non linéaires des bi-TTF-
Ge*

4.1. Introduction

Ce chapitre de thèse vise à détailler les résultats de la caractérisation optique non linéaire de deuxième ordre des composés bi-TTF, effectuée à l'aide de la méthode d'analyse des modèles à deux niveaux pour l'hyperpolarisabilité. Cette approche examine la réponse optique non linéaire des matériaux, en se concentrant sur deux états électroniques distincts : l'état fondamental et l'état excité. Le terme "deux niveaux" fait référence à ces deux états.

Les analyses consistent à appliquer un formalisme mathématique pour décrire l'interaction entre l'état fondamental et l'état excité. Cela permet de comprendre comment les transitions électroniques entre ces deux états influent sur l'hyperpolarisabilité du matériau.

En utilisant des modèles à deux niveaux, nous avons pu analyser et prédire les propriétés optiques non linéaires, telles que la génération de second harmonique et d'autres processus de mélange de fréquences. Ces résultats revêtent une importance significative dans divers domaines de la recherche, notamment l'optique quantique, l'optoélectronique et la photonique.

4.2. Principes fondamentaux et bases théoriques

L'énergie d'un système peut être exprimée comme une expansion de Taylor par rapport à un champ électrique externe uniforme \mathbf{F} .

$$\begin{aligned}
 E(\mathbf{F}) &= E(\mathbf{0}) + \left. \frac{\partial E}{\partial \mathbf{F}} \right|_{\mathbf{F}=0} \mathbf{F} + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 E}{\partial \mathbf{F}^2} \right|_{\mathbf{F}=0} \mathbf{F}^2 + \frac{1}{6} \left. \frac{\partial^3 E}{\partial \mathbf{F}^3} \right|_{\mathbf{F}=0} \mathbf{F}^3 + \frac{1}{24} \left. \frac{\partial^4 E}{\partial \mathbf{F}^4} \right|_{\mathbf{F}=0} \mathbf{F}^4 + \dots \\
 &\equiv E(\mathbf{0}) - \mu_0 \mathbf{F} - \frac{1}{2} \boldsymbol{\alpha} \mathbf{F}^2 - \frac{1}{6} \boldsymbol{\beta} \mathbf{F}^3 - \frac{1}{24} \boldsymbol{\gamma} \mathbf{F}^4 - \frac{1}{120} \boldsymbol{\delta} \mathbf{F}^5 - \frac{1}{170} \boldsymbol{\epsilon} \mathbf{F}^6 \dots \\
 \mu_0 &= \left. \frac{\partial E}{\partial \mathbf{F}} \right|_{\mathbf{F}=0}, \quad \boldsymbol{\alpha} = - \left. \frac{\partial^2 E}{\partial \mathbf{F}^2} \right|_{\mathbf{F}=0}, \quad \boldsymbol{\beta} = - \left. \frac{\partial^3 E}{\partial \mathbf{F}^3} \right|_{\mathbf{F}=0}, \quad \boldsymbol{\gamma} = - \left. \frac{\partial^4 E}{\partial \mathbf{F}^4} \right|_{\mathbf{F}=0} \quad (4.1)
 \end{aligned}$$

Où μ_0 est le moment dipolaire permanent, qui est un vecteur ; $\boldsymbol{\alpha}$ est la polarisabilité, qui est une matrice (tenseur d'ordre 2) ; $\boldsymbol{\beta}$ est la première hyperpolarisabilité. Qui est un tenseur d'ordre trois et connu sous le nom de coefficient de réponse optique non linéaire (ONL) du second ordre ; $\boldsymbol{\gamma}$ est la deuxième hyperpolarisabilité, Il s'agit d'un tenseur de quatrième ordre, également désigné comme le coefficient ONL de troisième ordre. Les tenseurs de l'hyperpolarisabilité sont directement corrélés à la fréquence du champ externe \mathbf{F} .

Si \mathbf{F} a une fréquence nulle (champ électrique statique), alors les (hyper)polarisabilités sont connues sous le nom de polarisabilités statiques ou indépendantes de la fréquence. Les hyperpolarisabilités dynamiques ou dépendantes de la fréquence correspondent à celles associées à des champs électromagnétiques externes ayant une fréquence non nulle.

4.2.1. Polarisabilité (α)

Le moment dipolaire d'un système dans un champ électrique uniforme peut être écrit comme suit :

$$\boldsymbol{\mu} = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{F}} = \boldsymbol{\mu}_0 + \underbrace{\boldsymbol{\alpha}\mathbf{F}}_{\boldsymbol{\mu}_1} + \underbrace{(1/2)\boldsymbol{\beta}\mathbf{F}^2}_{\boldsymbol{\mu}_2} + \underbrace{(1/6)\boldsymbol{\gamma}\mathbf{F}^3}_{\boldsymbol{\mu}_3} + \dots \quad (4.2)$$

La réponse linéaire du moment dipolaire par rapport à \mathbf{F} , c'est-à-dire le terme $\boldsymbol{\mu}_1$, peut être explicitement écrit comme suit :

$$\boldsymbol{\mu}_1 = \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{F} \Rightarrow \begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} F_x \\ F_y \\ F_z \end{bmatrix} \quad (4.3)$$

La polarisabilité $\boldsymbol{\alpha}$ est une matrice symétrique plutôt qu'un scalaire, ce qui implique une différence de polarisabilité dans différentes directions. Afin de faciliter la comparaison de la polarisabilité globale entre différents systèmes, il est pratique de définir la polarisabilité moyenne isotrope⁴ :

$$\langle \alpha \rangle = \text{Tr}(\boldsymbol{\alpha})/3 = (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})/3 \quad (4.4)$$

L'anisotropie de la polarisabilité peut être définie de différentes manières¹ :

Définition1 :

$$\Delta\alpha = \sqrt{\left[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{xx} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{xz}^2 + \alpha_{yz}^2) \right]} / 2 \quad (4.5)$$

Définition2 : Cette définition est la plus couramment utilisée :

$$\Delta\alpha = \sqrt{\left[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + ((\alpha_{xx} - \alpha_{zz}))^2 + ((\alpha_{yy} - \alpha_{zz}))^2 \right]} / 2 \quad (4.6)$$

Définition3 : $\{\varepsilon\}$ représente les valeurs propres de α , classées du plus petit au plus grand.

$$\Delta\alpha = \varepsilon_3 - (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) / 2 \quad (4.7)$$

La valeur α suivant les trois axes cartésiens peut être définie comme suite :

$$\begin{cases} \alpha_x = \alpha_{xx} + \alpha_{xy} + \alpha_{xz} \\ \alpha_y = \alpha_{yx} + \alpha_{yy} + \alpha_{yz} \\ \alpha_z = \alpha_{zx} + \alpha_{zy} + \alpha_{zz} \end{cases} \quad (4.8)$$

4.2.2. Hyperpolarisabilité du premier ordre (β)

La première hyperpolarisabilité β est un tenseur de troisième ordre qui peut être décrit par une matrice de dimensions $3 \times 3 \times 3$.

$$\beta = \begin{bmatrix} \beta_{xxx} & \beta_{xyy} & \beta_{xzz} & \beta_{xyz} & \beta_{xzy} & \beta_{xzx} & \beta_{xxz} & \beta_{xxy} & \beta_{xyx} \\ \beta_{yxx} & \beta_{yyy} & \beta_{yzz} & \beta_{yyz} & \beta_{yzy} & \beta_{yzx} & \beta_{yxz} & \beta_{yxy} & \beta_{yyx} \\ \beta_{zxx} & \beta_{zyy} & \beta_{zzz} & \beta_{zyz} & \beta_{zzy} & \beta_{zzx} & \beta_{zxx} & \beta_{zxy} & \beta_{zyx} \end{bmatrix} \quad (4.9)$$

Gaussian est capable de calculer à la fois β statique et dynamique. Pour l'hyperpolarisabilité du premier ordre, $\beta(\mathbf{0}; \mathbf{0}, \mathbf{0})$, $\beta(-\omega; \omega, \mathbf{0})$, $\beta(\mathbf{0}; \omega, -\omega)$ et $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ présentent les réponses statique, effet de Pockels, la rectification optique, et la génération harmonique de deuxième ordre, respectivement (tableau 4.1).

Tableau.4.1 : Processus optiques de premier ordre

| Le processus | Mélange de fréquences |
|--|--|
| statique | $(\mathbf{0}; \mathbf{0}, \mathbf{0})$ |
| EOPE- effet de Pockels électro-optique | $(-\omega; \omega, \mathbf{0})$ |
| La rectification optique | $(\mathbf{0}; \omega, -\omega)$ |
| SHG-La génération de deuxième harmonique | $(-2\omega; \omega, \omega)$ |

Pour $\beta_{i,j,k}(-2\omega;\omega,\omega)$, les composantes de tenseurs β peuvent être soumis à la permutation suivante : $\beta_{ijk}=\beta_{ikj}$.

Par conséquent, le nombre de composantes indépendantes de β peut être réduit de 27 à 18 :

$$\beta = \begin{bmatrix} \beta_{xxx} & \beta_{xyy} & \beta_{xzz} & \beta_{xyz} & \beta_{xxz} & \beta_{xxy} \\ \beta_{yxx} & \beta_{yyy} & \beta_{yzz} & \beta_{yyz} & \beta_{yxz} & \beta_{yxy} \\ \beta_{zxx} & \beta_{zyy} & \beta_{zzz} & \beta_{zyz} & \beta_{zxx} & \beta_{zxy} \end{bmatrix} \quad (4.10)$$

Dans le processus statique, $\beta(\mathbf{0};\mathbf{0},\mathbf{0})$, la symétrie de permutation globale peut être appliquée aux composantes cartésiennes du tenseur d'hyperpolarisabilité, sans aucun changement de leurs valeurs: $\beta_{kji}=\beta_{ijk}$. Cette propriété est connue sous le nom de symétrie de retournement temporel et a été introduite pour la première fois par Kleinman².

Et le nombre de composantes indépendantes (non nulles) dans le tenseur β est réduit à 10. La symétrie de Kleinman est appliquée approximativement seulement dans le cas d'un champ externe de basse fréquence.

$$\beta = \begin{bmatrix} \beta_{xxx} & \beta_{xyy} & \beta_{xzz} \\ \beta_{yxx} & \beta_{yyy} & \beta_{yzz} \\ \beta_{zxx} & \beta_{zyy} & \beta_{zzz} \end{bmatrix} + [\beta_{xyz}] \quad (4.11)$$

On peut calculer le coefficient β dans l'un des trois axes cartésiens au moyen de l'équation générale⁴ :

$$\beta_i = (1/3) \sum_j (\beta_{ijj} + \beta_{jji} + \beta_{jij}) \quad i, j = \{x, y, z\} \quad (4.12)$$

La magnitude de β est définie comme :

$$\beta_{tot} = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2} \quad (4.13)$$

β_{prj} (également connu sous le nom de β_{vec}) est la projection de β sur le vecteur du moment dipolaire μ , sa mesure expérimentale peut être effectuée par la technique de La génération de seconde harmonique induite par un champ électrique (EFISHG). $\beta_{||}$ est la composante β dans la direction de μ .

$$\beta_{prj} = \sum_i \frac{\mu_i \beta_i}{|\mu|} \quad (4.14)$$

$$\beta_{\parallel} = (3/5)\beta_{prj} \quad (4.15)$$

Les composantes perpendiculaire et parallèle de β par rapport à l'axe Z. Elles sont définies respectivement comme suit :

$$\beta_{\perp(z)} = (1/5) \sum_j (2\beta_{zjj} - 3\beta_{jzj} + 2\beta_{jjz}) \quad (4.16)$$

$$\beta_{\parallel(z)} = (3/5)\beta_z \quad (4.17)$$

Pour le cas statique, on peut écrire explicitement β dans les directions x, y et z de la manière suivante:

$$\begin{cases} \beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz} \\ \beta_y = \beta_{yxx} + \beta_{yyy} + \beta_{yzz} \\ \beta_z = \beta_{zxx} + \beta_{zyy} + \beta_{zzz} \end{cases} \quad (4.18)$$

Avec :

$$\beta_{\perp(z)} = (1/5)\beta_z \quad (4.19)$$

4.2.3. Hyperpolarisabilité du deuxième ordre (γ)

Pour l'hyperpolarisabilité du deuxième ordre γ , Gaussian peut calculer sa forme statique $\gamma(\mathbf{0}; \mathbf{0}, \mathbf{0}, \mathbf{0})$; tandis que pour les cas dynamiques, Gaussian est capable de calculer sa forme EOKE (Electro-optic Kerr effect) $\gamma(-\omega; \omega, \mathbf{0}, \mathbf{0})$ et sa forme ESHGSHG (Electric field-induced second harmonic generation) $\gamma(-2\omega; \omega, \omega, \mathbf{0})$ (tableau 4.2).

Tableau.4.2 : Processus optiques de deuxième ordre

| Le processus | Mélange de fréquences |
|--|--|
| statique | $(\mathbf{0}; \mathbf{0}, \mathbf{0}, \mathbf{0})$ |
| EOKE- Effet Kerr électro-optique | $(-\omega; \omega, \mathbf{0}, \mathbf{0})$ |
| ESHG- La génération de deuxième harmonique induite par le champ électrique | $(-2\omega; \omega, \omega, \mathbf{0})$ |

Les composantes i de γ sont définies comme^{3,4}

$$\gamma_i = (1/15) \sum_j (\gamma_{ijji} + \gamma_{ijij} + \gamma_{iijj}) \quad i, j = \{x, y, z\} \quad (4.20)$$

L'amplitude totale de γ est calculée comme suit

$$\gamma_{tot} = \sqrt{\gamma_x^2 + \gamma_y^2 + \gamma_z^2} \quad (4.21)$$

Il existe deux définitions de la moyenne de γ , comme indiqué ci-dessous. La définition 1 est plus courante et elle est équivalente à $\gamma_{||}$.

Définition1 :

$$\langle \gamma \rangle = \gamma_x + \gamma_y + \gamma_z \quad (4.22)$$

Définition2 :

$$\langle \gamma \rangle = (1/5)(\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + \gamma_{xxyy} + \gamma_{xxzz} + \gamma_{yyzz} + \gamma_{yyxx} + \gamma_{zzxx} + \gamma_{zzyy}) \quad (4.23)$$

γ_{\perp} est défini comme

$$\gamma_{\perp} = (1/15) \sum_i \sum_j (2\gamma_{ijji} - \gamma_{iijj}) \quad i, j = \{x, y, z\} \quad (4.24)$$

4.2.4. Diffusion hyper Rayleigh (HRS) et le rapport de dépolarisation DR

La technique de diffusion hyper-Rayleigh (HRS) a été développée comme méthode alternative à EFISHG pour la mesure des hyperpolarisabilités moléculaires. L'HRS peut être utilisée pour mesurer directement β de toutes les molécules, y compris les molécules non polaires, qui ne peuvent pas être étudiées par EFISHG²¹.

La technique de diffusion hyper-Rayleigh (HRS) consiste à détecter la génération du second harmonique de diffusion incohérente à la fréquence 2ω à partir d'un laser avec une fréquence

d'incidence ω . Grâce à la HRS, il est possible d'évaluer la première hyperpolarisabilité β_{HRS} ainsi que ses rapports de dépolarisation DR , en utilisant les relations (4.25 et 4.26) ²²⁻²⁴.

$$\langle \beta_{\text{HRS}} \rangle = \sqrt{\{\langle \beta_{\text{ZZZ}}^2 \rangle + \langle \beta_{\text{XZZ}}^2 \rangle\}} \quad (4.25)$$

$$\text{DR} = \frac{\langle \beta_{\text{ZZZ}}^2 \rangle}{\langle \beta_{\text{XZZ}}^2 \rangle} \quad (4.26)$$

Où, $\langle \beta_{\text{ZZZ}}^2 \rangle$ et $\langle \beta_{\text{XZZ}}^2 \rangle$ sont les moyennes d'orientation des tenseurs de β sans prendre en compte les conditions de Kleinman.

$$\begin{aligned} \langle \beta_{\text{ZZZ}}^2 \rangle = & \frac{1}{7} \sum_i^{x,y,z} \beta_{iii}^2 + \frac{4}{35} \sum_{i \neq j}^{x,y,z} \beta_{ijj}^2 + \frac{2}{35} \sum_{i \neq j}^{x,y,z} \beta_{iii} \beta_{ijj} + \frac{4}{35} \sum_{i \neq j}^{x,y,z} \beta_{jii} \beta_{ijj} + \frac{4}{35} \sum_{i \neq j}^{x,y,z} \beta_{iii} \beta_{jji} \\ & + \frac{1}{35} \sum_{i \neq j}^{x,y,z} \beta_{jii}^2 + \frac{4}{105} \sum_{i \neq j \neq k}^{x,y,z} \beta_{ijj} \beta_{jkk} + \frac{1}{105} \sum_{i \neq j \neq k}^{x,y,z} \beta_{jii} \beta_{jkk} \\ & + \frac{4}{105} \sum_{i \neq j \neq k}^{x,y,z} \beta_{ijj} \beta_{kkj} + \frac{2}{105} \sum_{i \neq j \neq k}^{x,y,z} \beta_{ijk}^2 + \frac{4}{105} \sum_{i \neq j \neq k}^{x,y,z} \beta_{ijk} \beta_{jik} \end{aligned} \quad (4.27)$$

$$\begin{aligned} \langle \beta_{\text{XZZ}}^2 \rangle = & \frac{1}{35} \sum_i^{x,y,z} \beta_{iii}^2 + \frac{4}{105} \sum_{i \neq j}^{x,y,z} \beta_{iii} \beta_{ijj} - \frac{2}{35} \sum_{i \neq j}^{x,y,z} \beta_{iii} \beta_{jji} + \frac{8}{105} \sum_{i \neq j}^{x,y,z} \beta_{ijj}^2 + \frac{3}{35} \sum_{i \neq j}^{x,y,z} \beta_{ijj}^2 \\ & - \frac{2}{35} \sum_{i \neq j}^{x,y,z} \beta_{ijj} \beta_{jii} + \frac{1}{35} \sum_{i \neq j \neq k}^{x,y,z} \beta_{ijj} \beta_{ikk} - \frac{2}{105} \sum_{i \neq j \neq k}^{x,y,z} \beta_{iik} \beta_{jjk} + \frac{2}{35} \sum_{i \neq j \neq k}^{x,y,z} \beta_{ijk}^2 \\ & - \frac{2}{105} \sum_{i \neq j \neq k}^{x,y,z} \beta_{ijj} \beta_{jkk} - \frac{2}{105} \sum_{i \neq j \neq k}^{x,y,z} \beta_{ijk} \beta_{jik} \end{aligned} \quad (4.28)$$

Les β_{ZZZ}^2 et β_{XZZ}^2 peuvent être considérés comme provenant de deux composantes : une composante dipolaire (J=1) et une composante octupolaire (J=3).

$$\begin{aligned}\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle &= \frac{9}{45} |\beta_{j=1}|^2 + \frac{6}{105} |\beta_{j=3}|^2 \\ \langle \beta_{XZZ}^2 \rangle &= \frac{1}{45} |\beta_{j=1}|^2 + \frac{4}{105} |\beta_{j=3}|^2\end{aligned}\quad (4.29)$$

Il est possible d'évaluer clairement les deux composantes de la manière suivante :

$$\begin{aligned}|\beta_{j=1}| &= \sqrt{6\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle - 9\langle \beta_{XZZ}^2 \rangle} \\ |\beta_{j=3}| &= \sqrt{\frac{1}{2}(-7\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle + 63\langle \beta_{XZZ}^2 \rangle)}\end{aligned}\quad (4.30)$$

4.3. Etude de l'hyperpolarisabilité par la méthode SOS (sum-over-states)

La méthode (SOS) est l'une des méthodes les plus répandues pour l'estimation théorique de la polarisabilité, les hyperpolarisabilités statique et dynamique de premier, deuxième et troisième ordre^{5, 6}. La méthode SOS (Sum-Over-States) de l'hyperpolarisabilité est une approche utilisée pour évaluer la polarisabilité d'un système. Elle repose sur le principe de la somme de tous les états excités du système, en tenant compte de leur contribution respective. Cette somme permet de considérer les effets des transitions électroniques entre les différents états et d'obtenir une estimation de la polarisabilité totale.

4.3.1. Calcul de l'hyperpolarisabilité

Les équations SOS explicites pour évaluer la polarisabilité et les hyperpolarisabilités de 1ère/2ème/3ème ordre peuvent être trouvées dans l'article J. Chem. Phys., 99, 3738 (1993)⁷. L'idée a été initialement proposée par Orr et Ward dans Mol. Phys., 20, 512 (1971)⁸.

Les équations de la polarisabilité α et hyperpolarisabilité du premier ordre β sont les suivantes (toutes les unités sont en u. a.) :

$$\alpha_{AB}(-\omega; \omega) = \sum_{i \neq 0} \left[\frac{\mu_{0i}^A \mu_{i0}^B}{\Delta_i - \omega} + \frac{\mu_{0i}^B \mu_{i0}^A}{\Delta_i + \omega} \right] = \hat{P}[A(-\omega), B(\omega)] \sum_{i \neq 0} \frac{\mu_{0i}^A \mu_{i0}^B}{\Delta_i - \omega} \quad (4.31)$$

$$\beta_{ABC}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2) = \widehat{P}[A(-\omega_\sigma), B(\omega_1), C(\omega_2)] \sum_{i \neq 0} \sum_{j \neq 0} \frac{\mu_{0i}^A \overline{\mu_{ij}^B} \mu_{j0}^C}{(\Delta_i - \omega_\sigma)(\Delta_j - \omega_2)} \quad (4.32)$$

Où

$$\begin{aligned} \mu_{ij}^A &= \langle i | \widehat{\mu}^A | j \rangle \overline{\mu_{ij}^A} = \mu_{ij}^A - \mu_{00}^A \delta_{ij} \\ \omega_\sigma &= \sum_i \omega_i \end{aligned}$$

Les lettres **A**, **B**, **C**... désignent l'une des directions {x, y, z} ; ω représente l'énergie des champs externes, $\omega = 0$ correspond au champ électrique statique ; Δ_i représente l'énergie d'excitation de l'état i par rapport à l'état fondamental 0 ; \widehat{P} est l'opérateur de permutation qui agit sur les indices xyz des composantes β , μ_{ij}^A est la composante A du moment dipolaire de transition entre les états i et j ; Lorsque $i=j$, le terme correspond simplement au moment dipolaire électrique de l'état i , $\widehat{\mu}$ est l'opérateur du moment dipolaire, par exemple, $\widehat{\mu}^x \equiv -x$.

L'équation SOS pour l'hyperpolarisabilité de deuxième ordre γ est la suivante :

$$\gamma_{ABCD}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = \widehat{P}[A(-\omega_\sigma), B(\omega_1), C(\omega_2), D(\omega_3)](\gamma^I - \gamma^{II}) \quad (4.33)$$

$$\gamma^I = \sum_{i \neq 0} \sum_{j \neq 0} \sum_{k \neq 0} \frac{\mu_{0i}^A \overline{\mu_{ij}^B} \mu_{jk}^C \mu_{k0}^D}{(\Delta_i - \omega_\sigma)(\Delta_j - \omega_2 - \omega_3)(\Delta_k - \omega_3)} \quad (4.34)$$

$$\gamma^{II} = \sum_{i \neq 0} \sum_{j \neq 0} \frac{\mu_{0i}^A \mu_{i0}^B \mu_{0j}^C \mu_{j0}^D}{(\Delta_i - \omega_\sigma)(\Delta_i - \omega_1)(\Delta_j - \omega_3)} \quad (4.35)$$

L'équation SOS pour l'hyperpolarisabilité de troisième ordre δ est :

$$\begin{aligned} &\delta_{ABCDE}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4) \\ &= \widehat{P}[A(-\omega_\sigma), B(\omega_1), C(\omega_2), D(\omega_3), E(\omega_4)](\delta^I - \delta^{II} - \delta^{III}) \end{aligned} \quad (4.36)$$

$$\delta^I = \sum_{\substack{i,j,k,l \\ (\neq 0)}} \frac{\mu_{0i}^A \overline{\mu_{ij}^B} \mu_{jk}^C \overline{\mu_{kl}^D} \mu_{i0}^E}{(\Delta_i - \omega_\sigma)(\Delta_i - \omega_\sigma + \omega_1)(\Delta_k - \omega_3 - \omega_4)(\Delta_l - \omega_4)} \quad (4.37)$$

$$\delta^{II} = (1/2) \sum_{\substack{i,j,k \\ (\neq 0)}} \frac{\mu_{0i}^A \mu_{i0}^B \mu_{0j}^C \overline{\mu_{jk}^D} \mu_{k0}^E}{(\Delta_j + \omega_2)(\Delta_k - \omega_4)} \left(\frac{1}{\Delta_j - \omega_\sigma} + \frac{1}{\Delta_i - \omega_1} \right) \left(\frac{1}{\Delta_j - \omega_3 - \omega_4} + \frac{1}{\Delta_k + \omega_2 + \omega_3} \right) \quad (4.38)$$

$$\delta^{III} = (1/2) \sum_{\substack{i,j,k \\ (\neq 0)}} \frac{\mu_{0i}^A \mu_{i0}^B \mu_{0j}^C \overline{\mu_{jk}^D} \mu_{k0}^E}{(\Delta_i - \omega_\sigma)(\Delta_i - \omega_1)} \left[\frac{1}{(\Delta_j - \omega_3 - \omega_4)(\Delta_k - \omega_4)} + \frac{1}{(\Delta_j + \omega_2)(\Delta_k + \omega_2 + \omega_3)} \right] \quad (4.39)$$

4.3.2. Analyses des modèles à deux et trois niveaux pour la théorie de l'hyperpolarisabilité

À partir de l'expression SOS de β , il est clair que l'amplitude de β est entièrement déterminée par la nature des états excités. La forme complète de la formule SOS de la composante ABC de l'hyperpolarisabilité est définie comme suit⁹ :

$$\beta_{ABC}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2) = \widehat{P}[A(-\omega_\sigma), B(\omega_1), C(\omega_2)] \sum_{i \neq 0} \sum_{j \neq 0} \frac{\mu_{0i}^A \overline{\mu_{ij}^B} \mu_{j0}^C}{(\Delta_i - \omega_\sigma)(\Delta_j - \omega_2)} \quad (4.40)$$

Supposons que seule la composante ZZZ nous intéresse et que nous nous concentrons uniquement sur le cas de la limite statique ($\omega=0$), l'équation se simplifie en :

$$\beta_{ZZZ}^{SOS} = 6 \sum_{i \neq 0} \sum_{j \neq 0} \frac{\mu_{0i}^Z \overline{\mu_{ij}^Z} \mu_{j0}^Z}{\Delta_i \Delta_j} \quad (4.41)$$

Vu que $\overline{\mu_{ij}^A} = \mu_{ij}^A - \mu_{00}^A \delta_{ij}$ lorsque $i=j$, ce terme correspond à la variation du moment dipolaire entre l'état excité i et l'état fondamental, c'est-à-dire $\overline{\mu_{ij}^A} = \mu_{ii}^A - \mu_{00}^A = \Delta \mu_i^A$; tandis que si $i \neq j$, Ce terme $\overline{\mu_{ij}^A} = \mu_{ij}^A$ correspond au moment dipolaire de transition entre l'état excité i et j .

Par le fait que $\mu_{ij}^A = \mu_{ji}^A$, Le β_{ZZZ}^{SOS} indiqué ci-dessus peut être écrit comme la somme des contributions des états excités individuels et de la contribution des termes croisés entre différents états excités :

$$\beta_{ZZZ}^{SOS} = \sum_i 6 \frac{(\mu_{0i}^Z)^2 \Delta \mu_i^Z}{\Delta_i^2} + \sum_i \sum_{j>i} 12 \frac{\mu_{0i}^Z \mu_{0j}^Z \mu_{ij}^Z}{\Delta_i \Delta_j} \quad (4.42)$$

Le concept de modèle à deux niveaux est très répandu, il suppose que β_{ZZZ} est dominé par l'état fondamental et un seul état excité

$$\beta_{ZZZ}^{SOS} \approx 6 \frac{(\mu_{0i}^Z)^2 \Delta \mu_i^Z}{\Delta_i^2} \quad (4.43)$$

Souvent, le modèle à deux niveaux est exprimé de manière équivalente en termes d'intensité d'oscillation :

$$\beta_{ZZZ}^{SOS} = 9 \Delta \mu_i^Z f_i^Z / \Delta_i^3 \quad (4.44)$$

Où : $f_i^Z = (2/3) \Delta_i (\mu_{0i}^Z)^2$ correspond à la composante Z de l'intensité d'oscillation. De plus, en supposant que seule la composante Z du moment dipolaire de transition et la variation du moment dipolaire sont relativement prédominantes, nous avons $\beta_{ZZZ}^{SOS} \propto \frac{\Delta \mu_i f_i}{\Delta_i^3}$.

Parfois, il n'y a pas d'état crucial bien défini. Par exemple, à la fois le premier et le deuxième état excité ont de grandes valeurs de $\Delta \mu_i^Z$, dans ce cas, nous ne devrions pas simplement ignorer l'un ou l'autre, les deux états excités devraient être pris en compte simultanément. Ce modèle est connu sous le nom de modèle à trois niveaux.

$$\beta_{ZZZ}^{SOS} = 6 \frac{(\mu_{0i}^Z)^2 \Delta \mu_i^Z}{\Delta_i^2} + 12 \frac{\mu_{0i}^Z \mu_{0j}^Z \mu_{ij}^Z}{\Delta_i \Delta_j} + 6 \frac{(\mu_{0j}^Z)^2 \Delta \mu_j^Z}{\Delta_j^2} \quad (4.45)$$

4.4. Résultats et discussion

4.4.1. Propriétés optiques non linéaires.

Au cours des années récentes, les calculs de la chimie quantiques ont gagné une reconnaissance considérable en tant que méthode largement utilisée pour la prédiction de

nouveaux matériaux ONL^{10,11}. Dans le cadre du calcul ONL, nous avons réalisé un test sur les 37 composés bi-TTF-Ge en utilisant les bases 6-311++G et 6-311G(d,p), cependant, aucune différence significative n'a été observée. (Figure S3- Informations complémentaires). La constatation de l'absence de différences significatives n'est pas surprenante compte tenu de la forme quasi linéaire des molécules et du fait que la base 6-311G(d,p) est bien adaptée pour les composés étudiés. D'autre part, nous avons calculé les hyperpolarisabilités dynamiques à $\lambda = 1064\text{nm}$ ($\omega = 0.04282$ u a), qui est suffisamment éloigné de l'énergie d'absorption la plus basse observée pour les composés étudiés (les valeurs de λ_{Max} se situent dans la plage de 250 à 270 nm).

Il est reconnu que la comparaison entre les premières hyperpolarisabilités dynamiques calculées et les données expérimentales mesurées dans des conditions de résonance est complexe¹². Avec cela, la similarité entre les valeurs expérimentales et théoriques est frappante¹³.

De plus, nous avons observé que les hyperpolarisabilités expérimentales sont supérieures aux hyperpolarisabilités dynamiques, qui sont elles-mêmes supérieures aux hyperpolarisabilités statiques. Notre calcul montre également cette même tendance : les hyperpolarisabilités dynamiques sont supérieures aux hyperpolarisabilités statiques.

Dans le [Tableau 4.3](#), vous trouverez un résumé des réponses non linéaires du second ordre pour les 37 dérivées, calculées à la fois en régime statique ($\lambda=\infty$) et en régime dynamique ($\lambda=1064$ nm). Les résultats comprennent les hyperpolarisabilités de diffusion hyper-Rayleigh (β_{HRS}) ainsi que le rapport de dépolarisation associé (DR).

Tableau 4.3 : Hyperpolarisabilité du premier ordre (β_{HRS} , ua) et le rapport de dépolarisation (DR) en régime statique ($\lambda=\infty$) et dynamique ($\lambda=1064$ nm), ainsi que le moment dipolaire μ exprimé en D (Debye), calculés au niveau CAM-B3LYP/6-311g(d,p) pour les composés Ti ($i=0$ à 36).

| | Ti | μ | $DR^{\lambda=\infty}$ | $\beta_{HRS}^{\lambda=\infty}$ | $DR^{\lambda=1064}$ | $\beta_{HRS}^{\lambda=1064}$ |
|----------|-----|-------|-----------------------|--------------------------------|---------------------|------------------------------|
| | T0 | 2.048 | 1.503 | 75 | 1.407 | 137 |
| a | T1 | 0,797 | 3.817 | 440 | 4.629 | 1266 |
| b | T2 | 0.955 | 5.247 | 782 | 7.147 | 3397 |
| c | T3 | 0.014 | 1.862 | 314 | 1.720 | 1015 |
| d | T4 | 0.702 | 3.505 | 464 | 5.108 | 2469 |
| e | T5 | 1.005 | 2.34 | 317 | 1.541 | 1140 |
| a | T6 | 4.492 | 3.679 | 263 | 4.278 | 501 |
| b | T7 | 7.508 | 5.729 | 416 | 6.576 | 742 |
| c | T8 | 1.436 | 2.053 | 152 | 1.812 | 246 |
| d | T9 | 4.290 | 3.907 | 231 | 3.067 | 383 |
| e | T10 | 5.674 | 1.781 | 173 | 1.407 | 390 |
| a | T11 | 4.271 | 4.731 | 644 | 5.215 | 1566 |
| b | T12 | 6.626 | 5.387 | 627 | 7.022 | 1374 |
| c | T13 | 1.070 | 2.316 | 371 | 2.322 | 858 |
| d | T14 | 3.643 | 1.915 | 324 | 1.859 | 807 |
| e | T15 | 3.440 | 2.739 | 234 | 1.845 | 629 |
| a | T16 | 3.294 | 2.693 | 180 | 3.256 | 360 |
| b | T17 | 5.625 | 3.913 | 265 | 5.131 | 576 |
| c | T18 | 1.829 | 1.688 | 116 | 1.676 | 206 |
| d | T19 | 2.623 | 2.633 | 150 | 3.137 | 331 |
| e | T20 | 1.501 | 1.633 | 104 | 1.326 | 271 |
| a | T21 | 4.106 | 3.92 | 713 | 4.27 | 2859 |
| b | T22 | 6.091 | 4.499 | 800 | 1.145 | 9638 |
| c | T23 | 2.939 | 2.378 | 709 | 1.902 | 2726 |
| d | T24 | 2.583 | 2.527 | 829 | 1.754 | 12600 |
| e | T25 | 2.836 | 1.952 | 761 | 0.749 | 19810 |
| a | T26 | 4.838 | 2.447 | 103 | 1.942 | 185 |
| b | T27 | 3.384 | 4.077 | 327 | 3.741 | 602 |
| c | T28 | 1.694 | 2.793 | 118 | 1.914 | 194 |
| d | T29 | 2.717 | 4.596 | 295 | 4.054 | 581 |
| e | T30 | 4.024 | 1.538 | 115 | 1.422 | 183 |
| a | T31 | 4.919 | 2.813 | 110 | 2.158 | 189 |

| | | | | | | |
|----------|-----|-------|-------|-----|-------|-----|
| b | T32 | 2.567 | 4.724 | 192 | 4.061 | 369 |
| c | T33 | 0.912 | 4.829 | 110 | 2.265 | 173 |
| d | T34 | 2.014 | 6.843 | 185 | 5.122 | 364 |
| e | T35 | 1.388 | 3.059 | 111 | 2.779 | 158 |
| e | T36 | 4.024 | 1.538 | 116 | 1.422 | 183 |

Pour les composés bis-TTF-Ge T26, T28 et T30, leurs valeurs $\beta_{HRS}^{\lambda=\infty}$ sont proches de celle de T31, T33 et T35 (~111 ua), ce qui indique que lorsque le groupe NH₂ (aux positions a, c et e) est remplacé par un groupe NMe₂, l'effet sur la valeur de β_{HRS} n'est pas significatif. En sus, la valeur $\beta_{HRS}^{\lambda=\infty}$ calculée pour T26, T28, T30-T31, T33 et T35 est relativement proche de celle de T0 (75 ua).

On peut observer que le régime dynamique présente le même comportement que le régime statique pour les groupes donneurs NH₂ et NMe₂. D'ailleurs, l'hyperpolarisabilité β_{HRS}^{λ} ($\lambda=\infty$, 1064 nm) de T27 et T29 est trois fois plus élevée que celle de T26, T28 et T30. Pour T32 et T34, les valeurs β_{HRS}^{λ} sont environ deux fois plus élevées que celles de T31, T33 et T35. On peut observer que l'introduction de substituants donneurs (NH₂ et NMe₂) aux positions b et d peut augmenter l'hyperpolarisabilité des bis-TTF-Ge. Pour T1-T5 (unité accepteur NO), la valeur β_{HRS}^{λ} (statique et dynamique) de T2 est environ deux fois plus élevée que celle de T1, T3, T4 et T5.

Pour les composés bis-TTF-Ge T11-T12, les valeurs de β_{HRS}^{λ} sont plus élevées que celles de T13, T14 et T15, respectivement. En comparant les valeurs de $\beta_{HRS}^{\lambda=1064}$ de T11-T12 et T0, on peut voir que les valeurs de T11-T12 sont environ 11 fois plus grandes que celle de T0. Les substitutions aux positions b et a des bis-TTF-Ge par l'unité CN et CHO montrent des valeurs β_{HRS}^{λ} (statique et dynamique) plus élevées par rapport aux substitutions aux positions d, c et e. Dans les composés T6-T10, T11-T15 et T16-T20, nous remarquons que les valeurs $\beta_{HRS}^{\lambda=\infty}$ et $\beta_{HRS}^{\lambda=1064}$ des bis-TTF-Ge substitués par le groupe accepteur COCN sont supérieures à celles des bis-TTF-Ge substitués par les groupes CN et COH au même emplacement de substitution.

Les composés T21-T25 exhibent des valeurs d'hyperpolarisabilité plus élevées que les autres composés bis-TTF-Ge, que ce soit en régime statique ou dynamique. Cette observation démontre que l'ajout du groupe accepteur NO₂ peut effectivement améliorer les valeurs de β_{HRS}^{λ} . Cette constatation est en accord avec l'étude menée par Gong et ses collaborateurs sur

les hélicènes¹⁴ et les composés linéaires [3]spirobifluorénylène¹⁵. D'autre part, la valeur de $\beta_{HRS}^{\lambda=\infty}$ diminue légèrement de T29 \approx T27, à T25, T21 et T23, respectivement. Cela indique que la position (numéro) des substitutions NO₂ dans les composés bis-TTF-Ge a peu d'effet sur les valeurs de $\beta_{HRS}^{\lambda=\infty}$. En revanche, les valeurs de $\beta_{HRS}^{\lambda=\infty}$ diminuent dans l'ordre suivant : T25 > T24 > T22 > T21 \approx T23, ce qui suggère que la valeur de $\beta_{HRS}^{\lambda=\infty}$ augmente avec le nombre de groupes NO₂ présents dans le composé bis-TTF-Ge (voir Figure 4.1).

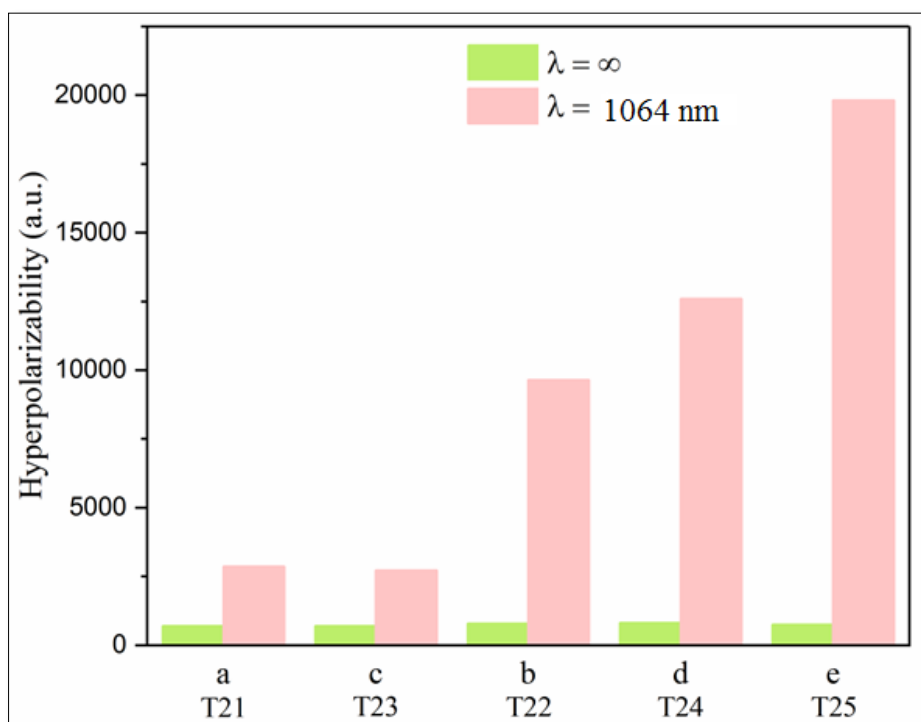


Figure 4.1 : Valeurs de l'hyperpolarisabilité statique et dynamique pour T21-T25 calculées au niveau de la CAM-B3LYP/6-311g(d,p).

La valeur de $\beta_{HRS}^{\lambda=1064}$ de T25 est environ 7 fois plus grande que celle de T23. De plus, la valeur de $\beta_{HRS}^{\lambda=\infty}$ calculée pour T0 (et T36) est environ 11 fois plus petite que celle de T21-T25, et $\beta_{HRS}^{\lambda=1064}$ de T25, T24, T22 et T21 est respectivement 145, 92, 70 et 20 fois plus grande que celle de T0.

À partir de cette étude, nous avons observé que la position de substitution **b** a un effet plus marqué sur l'amélioration de la valeur de β_{HRS}^{λ} que les positions de la substitution **a**, **c**, **d** et **e**. En comparant T0 et le bis-TTF-Ge avec une substitution à la position b, on constate que les valeurs de $\beta_{HRS}^{\lambda=\infty}$ de T2, T12, T7, T17, T27 et T32 sont respectivement environ 10, 8, 6, 4, 4 et 3 fois plus grandes que celle de T0, et la valeur de $\beta_{HRS}^{\lambda=1064}$ de ces composés est environ 25, 10, 5, 4, 4 et 3 fois plus grande que celle de T0. Nous concluons que la plus grande valeur d'hyperpolarisabilité peut être obtenue en introduisant des groupes accepteurs NO₂, NO ou COCN à la position **b** du bis-TTF-Ge.

L'étude expérimentale de Bao et ses collaborateurs ¹⁶ montre que les différents nombres (mono-, di-, tri-, et tétra-) d'un ester substitué ainsi que leur position (trans et cis) ont une influence significative sur les propriétés ONL des tétraphénylporphyrines. Ils indiquent que les composés substitués avec quatre groupes présentent de petites valeurs d'hyperpolarisabilité. Dans le régime statique, les mêmes résultats sont observés pour les composés étudiés, à l'exception du bis-TTF-Ge substitué par le groupe NO₂ (voir Figure 4.1 et Tableau 4.3).

En général, dans le régime dynamique, l'hyperpolarisabilité est de 2 à 5 fois plus grande que dans le régime statique, à l'exception de T22, T24 et T25, où $\beta_{HRS}^{\lambda=1064}$ est environ 26, 15 et 12 fois plus grand que $\beta_{HRS}^{\lambda=\infty}$, respectivement. L'hyperpolarisabilité statique de T1 à T35 est d'environ 2 à 11 fois plus grande que celle de T0.

D'autre part, les résultats de TD-DFT de T22, T24 et T25 montrent que la transition $\lambda_{0 \rightarrow 1}$ (entre 524 et 554 nm) correspond à une résonance à deux photons (1048 ~ 1108 nm). La proximité de cette valeur avec la longueur d'onde de résonance (1064 nm) entraîne une résonance significative.. La valeur de résonance à deux photons de T25 est de 1048 nm et celle de T22 et T24 est de 1108 et 1096 nm, respectivement. La valeur de résonance de T25 est la plus proche de la longueur d'onde de la résonance de 1064 nm, et celle de T22 et T24 est la plus éloignée de la longueur d'onde de la résonance. C'est la raison pour laquelle la valeur de $\beta_{HRS}^{\lambda=1064}$ de T25 est plus grande que la valeur de $\beta_{HRS}^{\lambda=1064}$ de T24 et T22,

respectivement. En conséquence, la longueur d'onde de résonance est l'une des raisons pour lesquelles la valeur de $\beta_{HRS}^{\lambda=1064}$ est beaucoup plus grande que $\beta_{HRS}^{\lambda=\infty}$. D'autre part, la molécule d'urée est l'un des composés prototypiques utilisés dans l'étude de la réponse NLO de second ordre des molécules. Par conséquent, elle est fréquemment utilisée comme valeur seuil à des fins de comparaison^{17,18}. L'hyperpolarisabilité HRS de l'urée a été calculée en utilisant la même théorie. À partir de nos résultats, nous observons que tous les dérivés du bis-TTF-Ge présentent des valeurs d'hyperpolarisabilité HRS statiques et dynamiques supérieures à celles de T0 ($\beta_{HRS}^{\lambda=\infty} = 75$ ua) et ($\beta_{HRS}^{\lambda=1064} = 137$ ua) et de l'urée ($\beta_{HRS}^{\lambda=\infty} = 38$ ua) et $\beta_{HRS}^{\lambda=1064} = 40$ ua).

4.4.2. Le rapport de dépolarisation

Le rapport de dépolarisation (DR) joue un rôle crucial en permettant de visualiser la contribution de la réponse de diffusion hyper-Rayleigh. Comme le montrent les valeurs statiques et dynamiques de DR recueillies dans le Tableau 4.3, les réponses NLO des composés T1, T2, T4, T6, T7, T9, T11, T12, T17, T21, T22, T27, T29, T32, T33 et T34 présentent un caractère dipolaire dominant, à l'exception des composés T9 et T33 ($\lambda=1064$ nm) dominés par leur composante octupolaire. D'autre part, dans nos composés étudiés bis-TTF-Ge T3, T5, T8, T10, T13, T15, T18, T20, T23, T24, T25, T26, T28, T30, T31, T35 et T36, la composante octupolaire est dominante. Cette étude a révélé que les valeurs de DR (statiques et dynamiques) sont plus sensibles aux positions de substitution qu'à la nature du substituant (donneur et accepteur). Cette constatation met en évidence que les positions de substitution a, b et d entraînent une prédominance de la nature dipolaire dans la réponse ONL ; Les positions de substitution b présentent des valeurs de DR plus élevées à la fois dans le régime statique et dynamique. En revanche, les composés étudiés avec des positions de substitution c et e se révèlent être des molécules octupolaires. Pour les positions de substitution e, la valeur de DR ($\lambda = \infty, 1064$ nm), proche de 1,5 (T10, T18, T20, T30, T36 et T0), caractérise des systèmes typiquement octupolaires. De plus, nous avons observé que la valeur de DR à $\lambda = 1064$ nm de T0, T10, T20, T22, T25, T30 et T36 est inférieure à 1,5, indiquant que ces composés sont proches de la résonance.

D'autre part, nous avons étudié la corrélation entre les gaps d'énergie (la dureté) des composés étudiés et leur hyperpolarisabilité dans le régime statique. Les résultats montrent que les valeurs de β_{HRS}^{∞} augmentent avec la diminution de gap énergétique de bis-TTF-Ge (le facteur

de corrélation étant de 0,832, voir la [figure S4](#), informations supplémentaires). Prenons l'exemple de T24, le gap énergétique de T24 est le plus petit (1,819 eV), mais sa valeur d'hyperpolarisabilité est la plus grande ($\beta_{HRS}^{\infty} = 829$ au), ce qui est en bon accord avec la littérature [19,20](#).

4.4.3. L'origine de l'optiques non linéaires des composés étudiés

Afin de comprendre l'origines de la non linéarité des composés étudiés, l'énergie d'excitation ($\Delta E_{0 \rightarrow n}$) et la longueur d'onde ($\Delta \lambda_{0 \rightarrow n}$), les forces d'oscillateurs ($f_{0 \rightarrow n}$), les distance de transfert de charge (d^{CT}), le transfert de charge (q^{CT}) et la transition du moment dipolaire ($\Delta \mu_{0 \rightarrow n}$) calculés pour les états excités singulets cruciaux sont résumés dans le [Tableau 4.4](#), avec plus de détails dans le [Tableau S1](#)(informations supplémentaires), et les cartes de différence de densité électronique (EDDMs) correspondantes sont montrées dans [la Figure S2](#) (informations supplémentaires).

Tableau 4.4 : Énergie de transition verticale ($\Delta E_{0 \rightarrow n}$, eV) et longueur d'onde ($\Delta \lambda_{0 \rightarrow n}$, nm), forces d'oscillateur ($f_{0 \rightarrow n}$, adimensionnelles), transfert de charge (q^{CT} , |e|), distance de transfert de charge (d^{CT} , Å), et variation du moment dipolaire ($\Delta \mu_{0 \rightarrow n}$, D) associés à la transition $S_0 \rightarrow S_n$ ($S_{0 \rightarrow n}$), calculés à l'aide de la méthode CAM-B3LYP/6-311g(d,p) pour les composés Ti ($i=0$ à 36).

| Ti | $S_{0 \rightarrow n}$ | $\Delta E_{0 \rightarrow n}$ | $\Delta \lambda_{0 \rightarrow n}$ | $f_{0 \rightarrow n}$ | q^{CT} | d^{CT} | $\Delta \mu_{0 \rightarrow n}$ |
|------------|------------------------|------------------------------|------------------------------------|-----------------------|----------|----------|--------------------------------|
| T0 | $S_{0 \rightarrow 1}$ | 3.096 | 400 | 0.003 | 0.821 | 0.035 | 0.054 |
| T1 | $S_{0 \rightarrow 1}$ | 1.706 | 727 | 0.001 | 0.891 | 8.636 | 36.946 |
| | $S_{0 \rightarrow 7}$ | 3.218 | 385 | 0.079 | 0.707 | 9.586 | 32.559 |
| T2 | $S_{0 \rightarrow 13}$ | 3.892 | 318 | <0.001 | 0.999 | 16.977 | 81.427 |
| | $S_{0 \rightarrow 16}$ | 4.303 | 307 | 0.126 | 0.618 | 6.649 | 19.741 |
| T3 | $S_{0 \rightarrow 1}$ | 1.896 | 654 | 0.001 | 0.888 | 11.586 | 49.439 |
| | $S_{0 \rightarrow 13}$ | 3.999 | 310 | 0.162 | 0.508 | 2.906 | 7.095 |
| T4 | $S_{0 \rightarrow 17}$ | 3.921 | 316 | <0.001 | 0.997 | 17.038 | 81.612 |
| | $S_{0 \rightarrow 20}$ | 4.010 | 309 | 0.125 | 0.576 | 6.199 | 17.151 |
| T5 | $S_{0 \rightarrow 1}$ | 1.831 | 677 | <0.001 | 0.805 | 6.489 | 25.050 |
| | $S_{0 \rightarrow 5}$ | 2.725 | 455 | 0.046 | 0.794 | 1.452 | 5.526 |
| T6 | $S_{0 \rightarrow 1}$ | 3.070 | 404 | 0.003 | 0.872 | 6.729 | 28.067 |
| | $S_{0 \rightarrow 7}$ | 4.003 | 307 | 0.167 | 0.631 | 7.18 | 20.478 |
| T7 | $S_{0 \rightarrow 1}$ | 3.051 | 406 | 0.002 | 0.871 | 6.634 | 27.747 |
| | $S_{0 \rightarrow 7}$ | 4.028 | 308 | 0.163 | 0.623 | 5.961 | 17.829 |
| T8 | $S_{0 \rightarrow 1}$ | 3.132 | 396 | 0.004 | 0.792 | 1.963 | 7.467 |
| | $S_{0 \rightarrow 7}$ | 4.074 | 304 | 0.429 | 0.513 | 0.320 | 0.784 |
| T9 | $S_{0 \rightarrow 5}$ | 3.421 | 362 | 0.042 | 0.781 | 4.721 | 17.702 |
| | $S_{0 \rightarrow 12}$ | 4.304 | 288 | 0.178 | 0.593 | 3.380 | 9.545 |
| T10 | $S_{0 \rightarrow 1}$ | 3.086 | 402 | 0.005 | 0.747 | 6.418 | 23.035 |
| | $S_{0 \rightarrow 13}$ | 4.305 | 288 | 0.204 | 0.594 | 4.507 | 12.859 |
| T11 | $S_{0 \rightarrow 13}$ | 4.238 | 293 | 0.141 | 0.601 | 4.082 | 11.783 |

| | | | | | | | |
|------------|------------------------|-------|-----|--------|-------|--------|--------|
| T12 | $S_{0 \rightarrow 20}$ | 4.200 | 295 | 0.205 | 0.708 | 7.483 | 25.392 |
| T13 | $S_{0 \rightarrow 17}$ | 4.309 | 288 | 0.764 | 0.575 | 1.699 | 4.684 |
| T14 | $S_{0 \rightarrow 9}$ | 3.790 | 327 | 0.100 | 0.752 | 4.598 | 16.609 |
| T15 | $S_{0 \rightarrow 8}$ | 3.528 | 351 | 0.041 | 0.912 | 6.937 | 30.399 |
| T16 | $S_{0 \rightarrow 1}$ | 3.082 | 402 | 0.003 | 0.838 | 6.540 | 26.862 |
| | $S_{0 \rightarrow 7}$ | 4.020 | 308 | 0.221 | 0.610 | 3.628 | 10.635 |
| T17 | $S_{0 \rightarrow 1}$ | 3.065 | 404 | 0.003 | 0.869 | 6.778 | 28.212 |
| | $S_{0 \rightarrow 7}$ | 4.032 | 307 | 0.173 | 0.650 | 8.709 | 27.195 |
| T18 | $S_{0 \rightarrow 1}$ | 3.119 | 398 | 0.003 | 0.800 | 1.281 | 4.946 |
| | $S_{0 \rightarrow 7}$ | 4.018 | 309 | 0.295 | 0.558 | 0.723 | 1.945 |
| T19 | $S_{0 \rightarrow 1}$ | 3.117 | 398 | 0.004 | 0.831 | 5.726 | 22.867 |
| | $S_{0 \rightarrow 8}$ | 4.091 | 303 | 0.172 | 0.669 | 5.704 | 18.314 |
| T20 | $S_{0 \rightarrow 1}$ | 3.125 | 397 | 0.004 | 0.786 | 3.243 | 4.816 |
| | $S_{0 \rightarrow 7}$ | 4.074 | 304 | 0.386 | 0.581 | 0.315 | 0.879 |
| T21 | $S_{0 \rightarrow 1}$ | 2.854 | 434 | 0.083 | 0.831 | 5.372 | 21.438 |
| | $S_{0 \rightarrow 14}$ | 4.207 | 295 | <0.001 | 0.999 | 15.939 | 76.256 |
| T22 | $S_{0 \rightarrow 6}$ | 3.421 | 362 | <0.001 | 0.969 | 15.746 | 73.084 |
| | $S_{0 \rightarrow 11}$ | 3.971 | 312 | 0.113 | 0.883 | 6.229 | 26.408 |
| T23 | $S_{0 \rightarrow 1}$ | 2.867 | 432 | 0.123 | 0.829 | 3.650 | 14.512 |
| T24 | $S_{0 \rightarrow 2}$ | 2.869 | 432 | 0.034 | 0.828 | 5.318 | 22.476 |
| | $S_{0 \rightarrow 8}$ | 3.603 | 344 | <0.001 | 0.999 | 15.685 | 75.300 |
| T25 | $S_{0 \rightarrow 2}$ | 2.366 | 524 | 0.036 | 0.383 | 7.626 | 30.538 |
| | $S_{0 \rightarrow 9}$ | 3.811 | 325 | <0.001 | 0.916 | 13.204 | 58.126 |
| T26 | $S_{0 \rightarrow 1}$ | 3.083 | 402 | 0.003 | 0.875 | 6.448 | 26.428 |
| | $S_{0 \rightarrow 7}$ | 4.030 | 308 | 0.332 | 0.536 | 4.420 | 11.286 |
| T27 | $S_{0 \rightarrow 1}$ | 3.020 | 411 | 0.002 | 0.877 | 6.741 | 28.401 |
| | $S_{0 \rightarrow 7}$ | 3.993 | 311 | 0.135 | 0.744 | 8.137 | 29.066 |
| T28 | $S_{0 \rightarrow 1}$ | 3.050 | 406 | 0.002 | 0.852 | 6.211 | 25.277 |
| T29 | $S_{0 \rightarrow 1}$ | 3.026 | 410 | 0.002 | 0.874 | 6.746 | 28.277 |

| | | | | | | | |
|------------|-----------------------|-------|-----|-------|-------|-------|--------|
| | $S_{0 \rightarrow 7}$ | 4.002 | 309 | 0.151 | 0.738 | 8.838 | 31.299 |
| T30 | $S_{0 \rightarrow 1}$ | 3.039 | 408 | 0.002 | 0.873 | 6.537 | 27.177 |
| | $S_{0 \rightarrow 7}$ | 4.016 | 309 | 0.146 | 0.734 | 6.854 | 24.012 |
| T31 | $S_{0 \rightarrow 1}$ | 3.081 | 402 | 0.003 | 0.870 | 6.972 | 29.120 |
| | $S_{0 \rightarrow 7}$ | 4.023 | 308 | 0.319 | 0.593 | 7.924 | 22.565 |
| T32 | $S_{0 \rightarrow 1}$ | 3.027 | 410 | 0.002 | 0.893 | 7.276 | 31.218 |
| | $S_{0 \rightarrow 7}$ | 3.998 | 310 | 0.201 | 0.749 | 9.054 | 32.562 |
| T33 | $S_{0 \rightarrow 1}$ | 3.089 | 401 | 0.003 | 0.843 | 4.628 | 18.658 |
| | $S_{0 \rightarrow 7}$ | 4.021 | 308 | 0.420 | 0.522 | 3.447 | 8.593 |
| T34 | $S_{0 \rightarrow 1}$ | 3.026 | 410 | 0.003 | 0.896 | 7.178 | 30.898 |
| | $S_{0 \rightarrow 7}$ | 3.981 | 311 | 0.219 | 0.689 | 8.247 | 27.285 |
| T35 | $S_{0 \rightarrow 1}$ | 3.055 | 406 | 0.003 | 0.869 | 5.083 | 21.208 |
| | $S_{0 \rightarrow 7}$ | 3.989 | 311 | 0.315 | 0.568 | 2.059 | 5.619 |
| T36 | $S_{0 \rightarrow 1}$ | 3.083 | 401 | 0.003 | 0.843 | 4.578 | 18.492 |

Le transfert de charge implique à la fois des transitions $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$, le facteur principal étant la conjugaison des électrons p à travers le domaine de délocalisation.

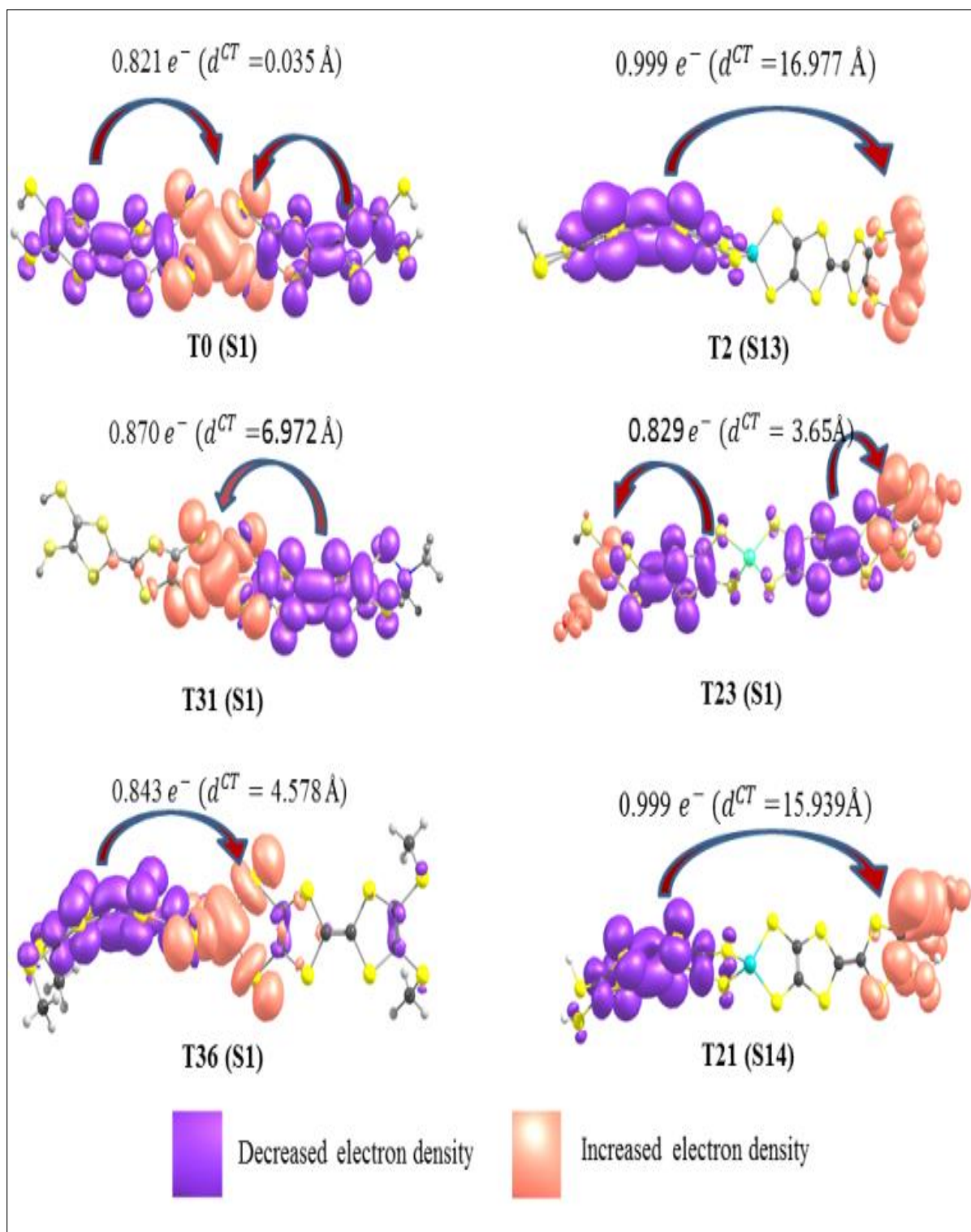


Figure 4.2 : Cartes de différence de densité électronique des composés T0, T2, T21, T22, T31 et T36 de l'état fondamental à l'état excité crucial $S0 \rightarrow S_n$ (S1, S13, S1, S1, S1 et S14, respectivement), représentées avec des isovaleurs de 0,008 ua.

À partir des cartes de différence de densité électronique (EDDM) des dérivés de bis-TTF-Ge substitués par des groupes accepteurs (T1-T5 (R: NO), T11-T15 (R: COCN) et T21-T25 (R: NO₂)), il est possible d'observer un transfert de charge évident du fragment TTF vers les groupes substitués (R) sur l'autre fragment TTF. Ces transitions sont principalement dues à une excitation électronique de l'orbitale HOMO vers l'orbitale LUMO et présentent des paramètres de transfert de charge élevés (q^{CT} , d^{CT} et $\Delta\mu_{0\rightarrow n}$), ce qui est une condition nécessaire pour obtenir une forte réponse NLO. En revanche, les caractéristiques de transfert de charge des composés T6-T10, T16-T20 et T26-T36 vont du fragment TTF à l'unité 4S-Ge, et ces transitions sont également associées à une excitation HOMO→LUMO avec des paramètres de transfert de charge moins importants que les autres composés (voir Figure S-2, Tableau 4.4 et Tableau S-1). Par exemple, la variation du moment dipolaire de T21 (76,26 D) est due à un transfert de charge excité : $q^{CT} = 0.999 |e|$ et une distance de transfert de charge CT associée plus grande ($d^{CT} = 15.94 \text{ \AA}$, $S_r = 0$) que celle de T31 ($q^{CT} = 0.87 |e|$, $d^{CT} = 6.97 \text{ \AA}$; $S_r = 0.367$ et $\Delta\mu_{0\rightarrow 1} = 29.12 \text{ D}$). Les valeurs relativement faibles de d^{CT} et $\Delta\mu_{0\rightarrow n}$ sont obtenues pour le bis-TTF-Ge avec le donneur ou l'accepteur de substitution à la position **c**. Cela peut être attribué au transfert de charge du TTF vers le groupe substitué sur le même fragment, comme par exemple pour T23 dans la Figure 6. En revanche, T0 subit une excitation de transfert de charge modérée ($q^{CT} = 0.821 |e|$) avec une faible distance de transfert de charge et une faible variation du moment dipolaire ($d^{CT} = 0.035 \text{ \AA}$ et $\Delta\mu_{0\rightarrow 1} = 0.054 \text{ D}$) (voir Figure 4.2). De plus, les composés étudiés présentent une bonne corrélation entre l'hyperpolarisabilité HRS et la plus grande variation du moment dipolaire (Figure 4.3). Il existe également une bonne corrélation entre $\beta_{HRS}^{\lambda=\infty}$ et $\beta_{HRS}^{\lambda=1064}$, à l'exception de T2, T4 et T5 (Figure 4.4).

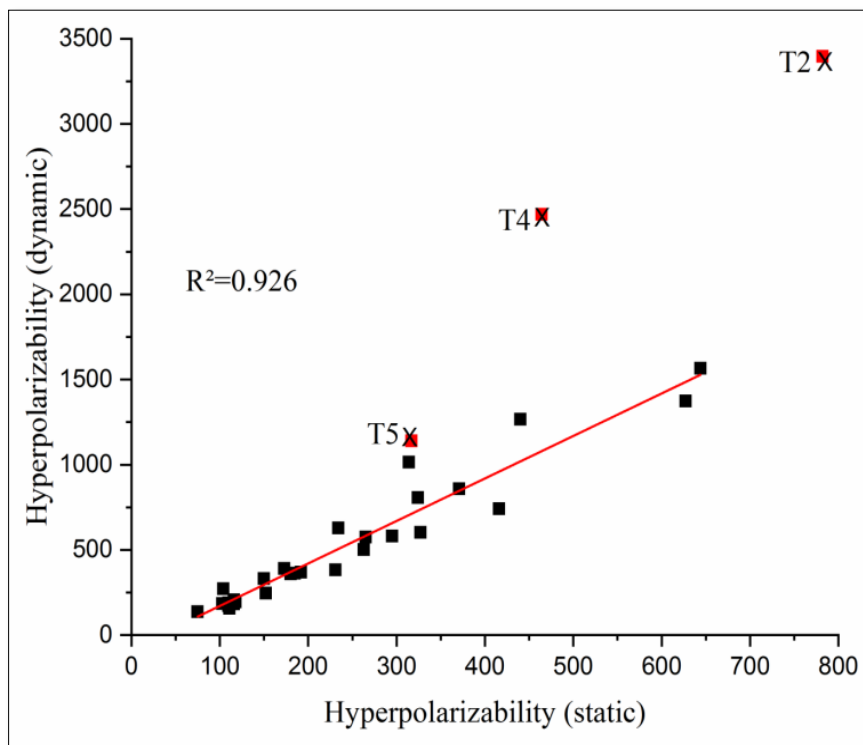


Figure 4.3 : Corrélation entre l'hyperpolarisabilité statique et dynamique, à l'exception de T2, T4 et T5.

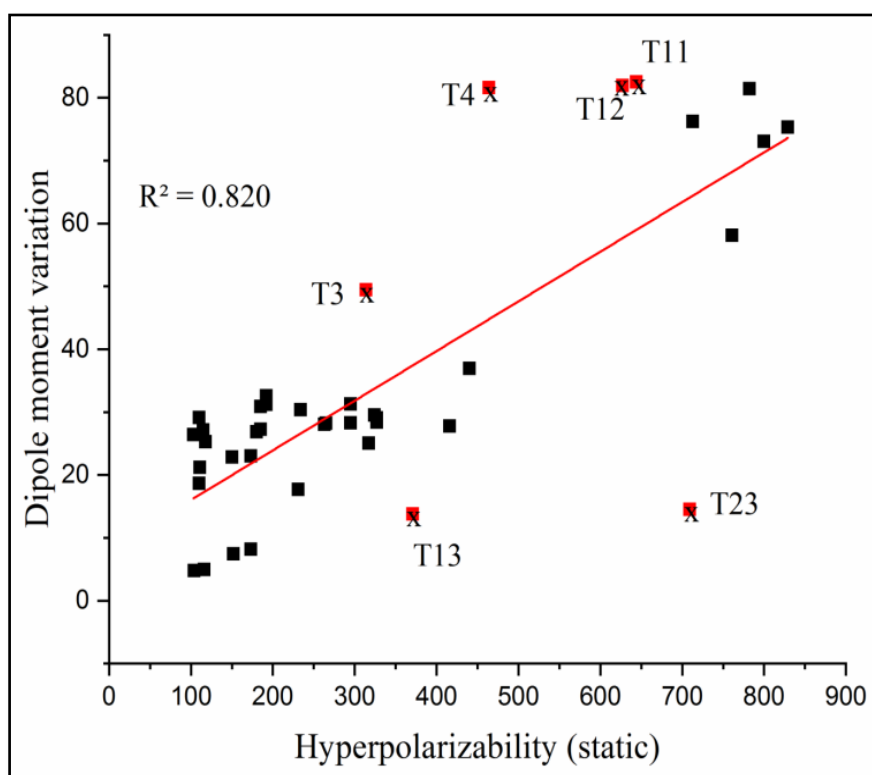


Figure 4.4 : Corrélation entre l'hyperpolarisabilité HRS ($\beta_{HRS}^{\lambda=\infty}$) et la variation du moment dipolaire ($\Delta\mu_{0 \rightarrow i}$), à l'exception de T3, T4, T11, T13 et T23.

4.4.5. Analyses de modèles à deux niveaux pour l'hyperpolarisabilité.

Il est bien connu que les propriétés ONL moléculaires calculées par la méthode SOS sont étroitement liées au nombre d'états excités ²⁵. Par conséquent, dans notre étude, nous avons illustré la relation entre la première hyperpolarisabilité β^{SOS} et le nombre des états excités (Figures 4.5- 4.11). En général, ces graphiques démontrent que 100 états excités sont suffisants pour la convergence de la valeur de β^{SOS} .

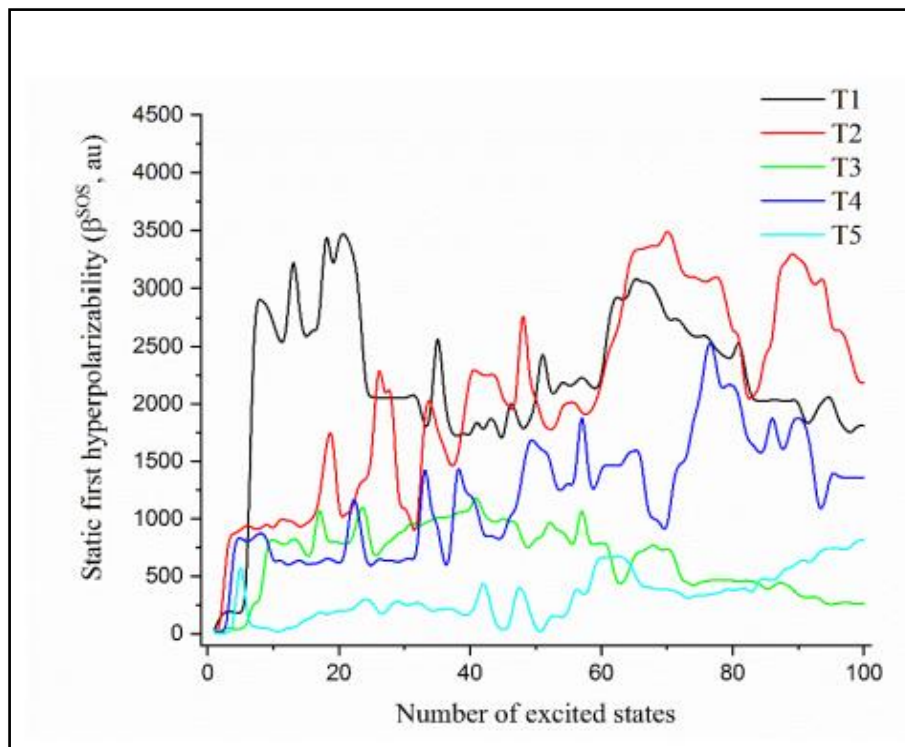


Figure 4.5: Hyperpolarisabilité statique du premier ordre de T1 à T5 en fonction du nombre des états excités

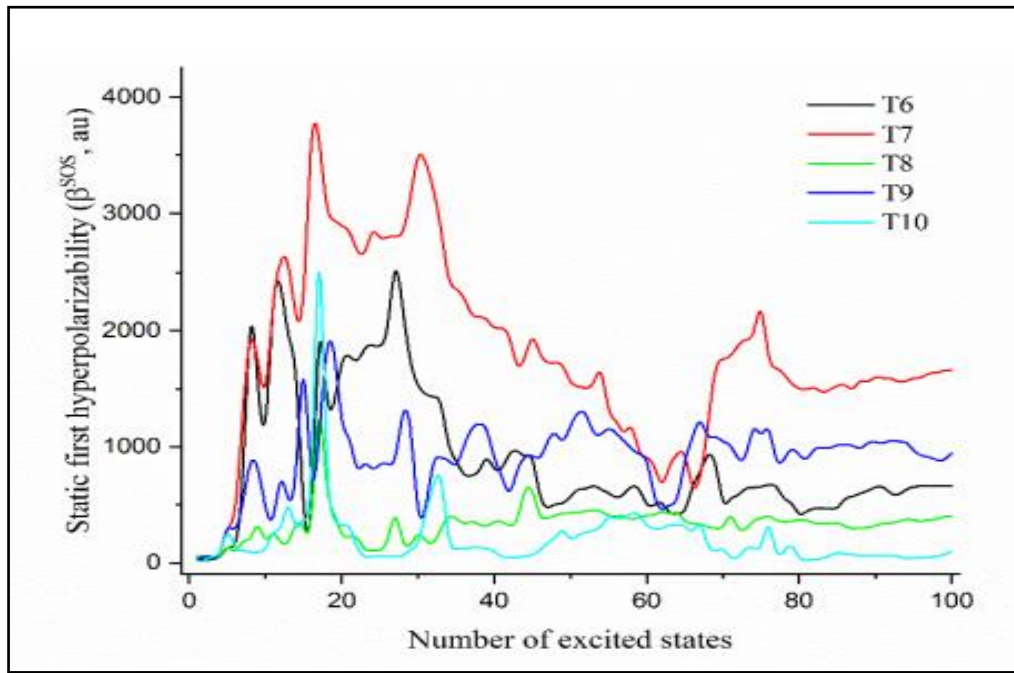


Figure 4.6: Hyperpolarisabilité statique du premier ordre de T6 à T10 en fonction du nombre des états excités

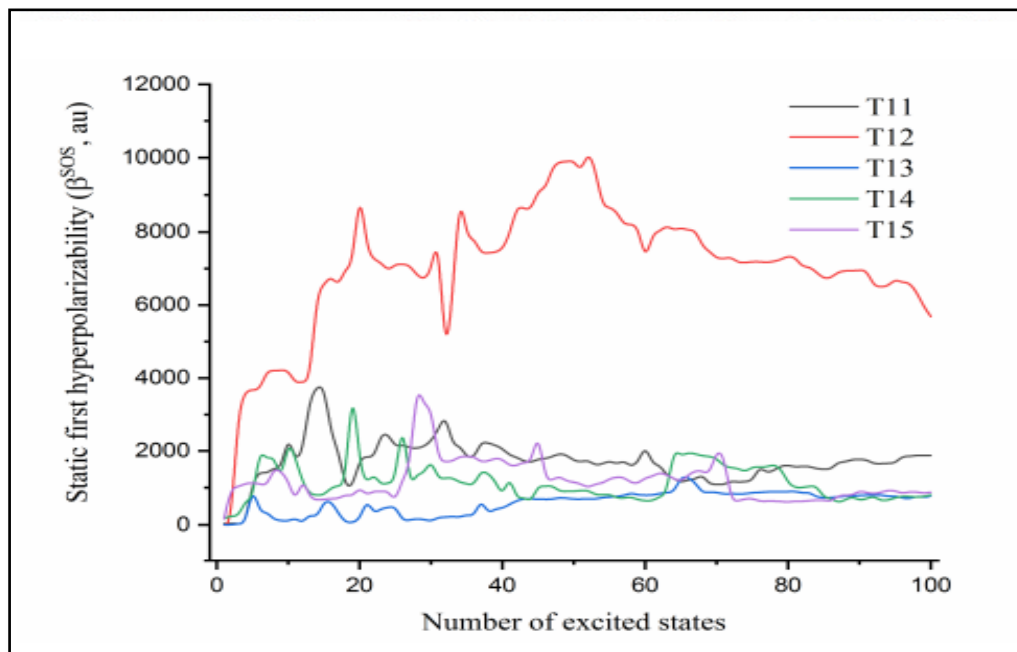


Figure 4.7: Hyperpolarisabilité statique du premier ordre de T11 à T15 en fonction du nombre des états excités

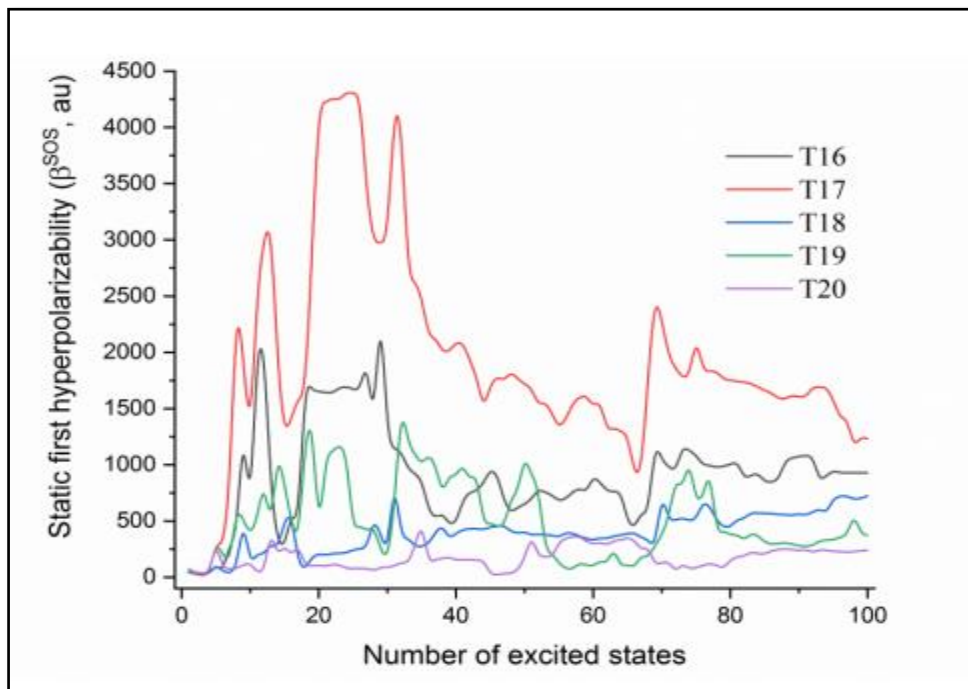


Figure 4.8: Hyperpolarisabilité statique du premier ordre de T16 à T20 en fonction du nombre des états excités

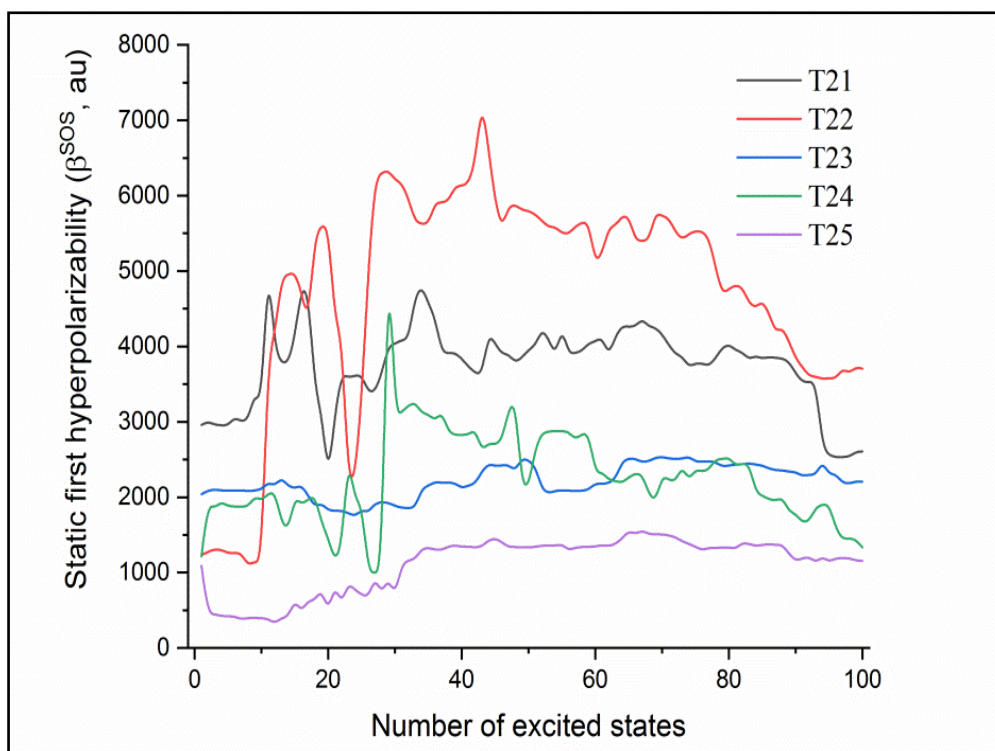


Figure 4.9: Hyperpolarisabilité statique du premier ordre de T21 à T25 en fonction du nombre des états excités

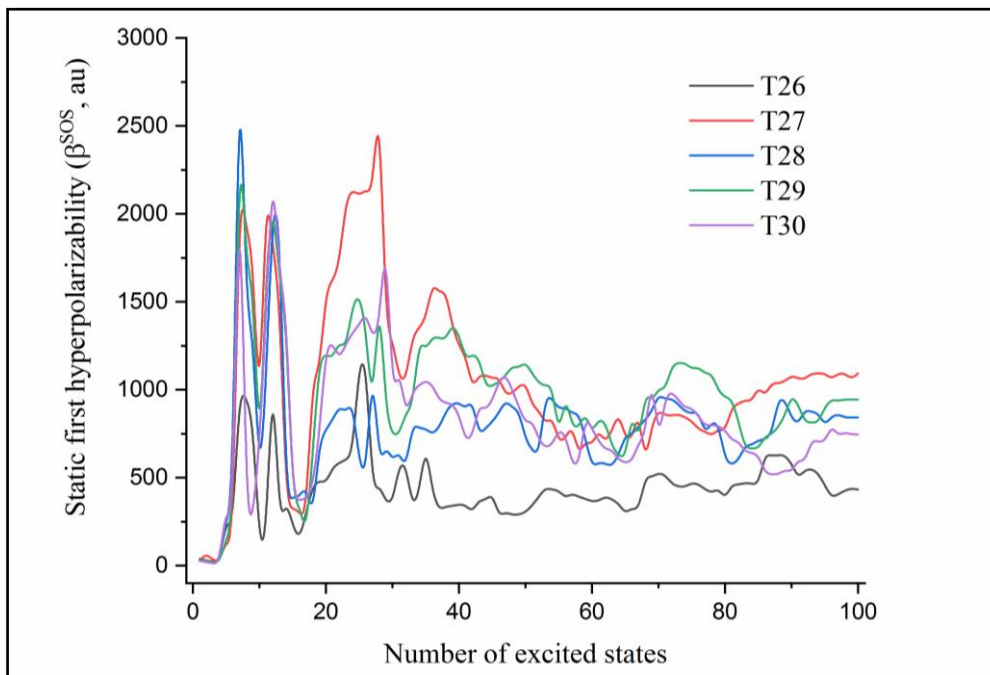


Figure 4.10 : Hyperpolarisabilité statique du premier ordre de T26 à T30 en fonction du nombre des états excités

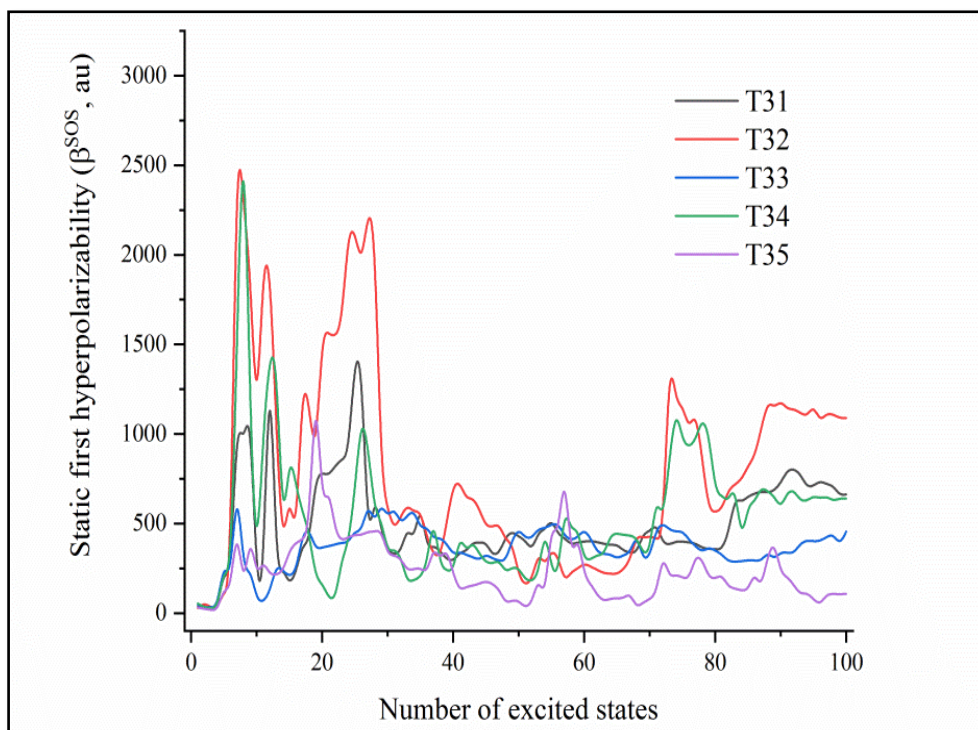


Figure 4.11 : Hyperpolarisabilité statique du premier ordre de T31 à T35 en fonction du nombre des états excités

Comme le montre le Tableau S2 et les Figures (4.5-4.11), l'introduction du groupe substituant en position **b** peut augmenter les valeurs de l'hyperpolarisabilité plus que dans les autres positions, et les groupes accepteurs NO₂, NO et COCN conduisent aux valeurs les plus élevées. Cette prédiction est en accord avec l'hyperpolarisabilité calculée par la méthode CAM-B3LYP/6-311g(d,p).

De plus, l'analyse à deux niveaux révèle que l'état excité (S7) contribue de manière dominante à la valeur d'hyperpolarisabilité des composés T6, T7, T8, T16-T18, T20 et T26-T35 ; les états excités cruciaux (S12, S13, S12, S13, S20 et S17) avec la plus grande hyperpolarisabilité dans les composés T9, T10, T19, T11, T12, T13 et respectivement, ces transitions peuvent être attribuées à la CT du fragment TTF à l'unité 4S-Ge (voir Tableaux S1 et S2, informations supplémentaires).

Pour les systèmes T1-T5, la contribution dominante aux valeurs d'hyperpolarisabilité peut être attribuée à S7, S18, S23, S22 et S5, respectivement, et est principalement constituée de CT du fragment TTF aux groupes NO de l'autre fragment TTF. Pour les composés T21 à T25, les états excités S1, S11, S1, S2 et S2, respectivement, avec CT du fragment TTF aux groupes NO₂, contribuent de manière significative à la valeur d'hyperpolarisabilité. Pour les composés T14 à T15, l'état excité crucial est S9 et S8 respectivement, avec CT du fragment TTF aux groupes COCN (voir Tableau S1, S2 et Figure S2, informations supplémentaires). D'autre part, les calculs SOS montrent que la transition d'excitation locale à ~266 nm des composés considérés (indiquée en italique dans le Tableau S2, informations supplémentaires) présente une faible valeur d'hyperpolarisabilité et une grande variation du moment dipolaire. Ces résultats concordent bien avec le caractère de la transition électronique que nous avons noté précédemment (dans la section des propriétés optiques non linéaires et dans le Tableau 4.4)

Comme on peut le voir dans le Tableau S2 (informations supplémentaires) et la Figure 4.5, dans l'ensemble, les valeurs d'hyperpolarisabilité β_{HRS}^{SOS} et le rapport DR^{SOS} (le DR^{SOS} calculé et β_{HRS}^{SOS} basés sur les tenseurs d'hyperpolarisabilité dérivés par la formule SOS) reproduisent qualitativement la tendance générale d'hyperpolarisabilité et du caractère DR (Tableau 4.3) avec quelques exceptions dues aux limitations de la méthode SOS. D'autre part, il convient de souligner que la méthode SOS surestime manifestement l'hyperpolarisabilité et la valeur de DR des composés Ti (figure 4.12).

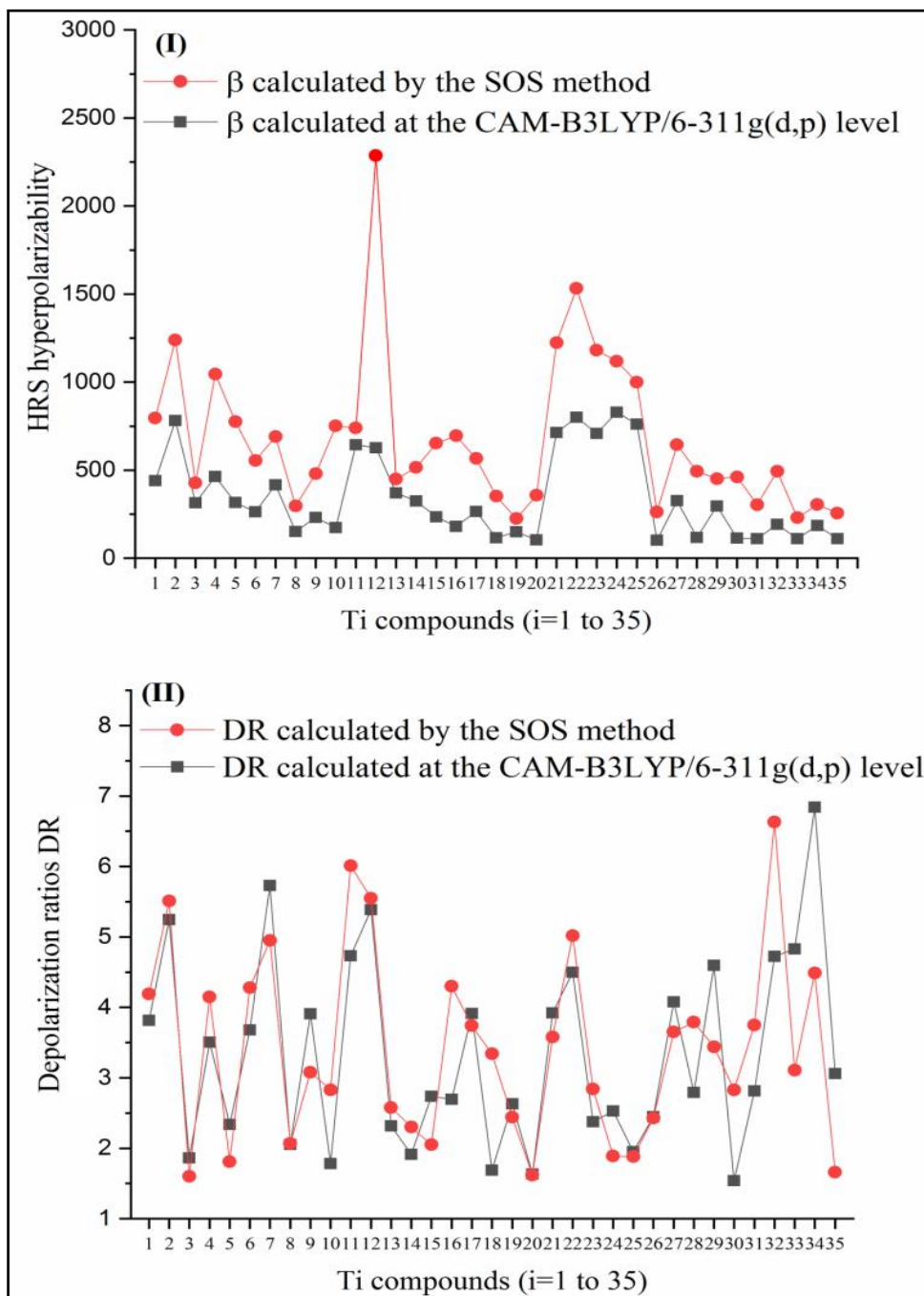


Figure 4.12 : I : Hyperpolarisabilités statiques calculées des composés Ti par la méthode SOS ; II : Rapports de dépolarisation (DR) des composés Ti calculés par la méthode SOS.

De plus, le facteur de dispersion de fréquence (FDF) entre le statique et le dynamique à une longueur d'onde définie $\lambda=1064\text{nm}$, représenté par le rapport $\beta^{1064}/\beta^{\infty}$, nommé FDF_{HRS} et $\text{FDF}_{\text{HRS,SOS}}$, sont calculés à partir des résultats des tableaux 4.3 et S2 (informations supplémentaires), respectivement, et sont présentés dans la figure 4.13. À partir de cette figure

4.13, comme prévu, à la fois FDF_{HRS} et $FDF_{HRS,SOS}$ suivent la même tendance. Ainsi que, les valeurs de FDF_{HRS} sont assez proches des valeurs de $FDF_{HRS,SOS}$, à l'exception de T2, T4, T12, T22 et T25.

D'autre part, nous pouvons observer que la dispersion de la non-linéarité optique de T24, T25 et T22 présente un facteur de dispersion de fréquence maximal à $\lambda = 1064,8$ nm, confirmant ainsi leurs excellentes propriétés optiques non linéaires, contrairement aux autres composés (facteur de dispersion de ~ 1 à 5,5).

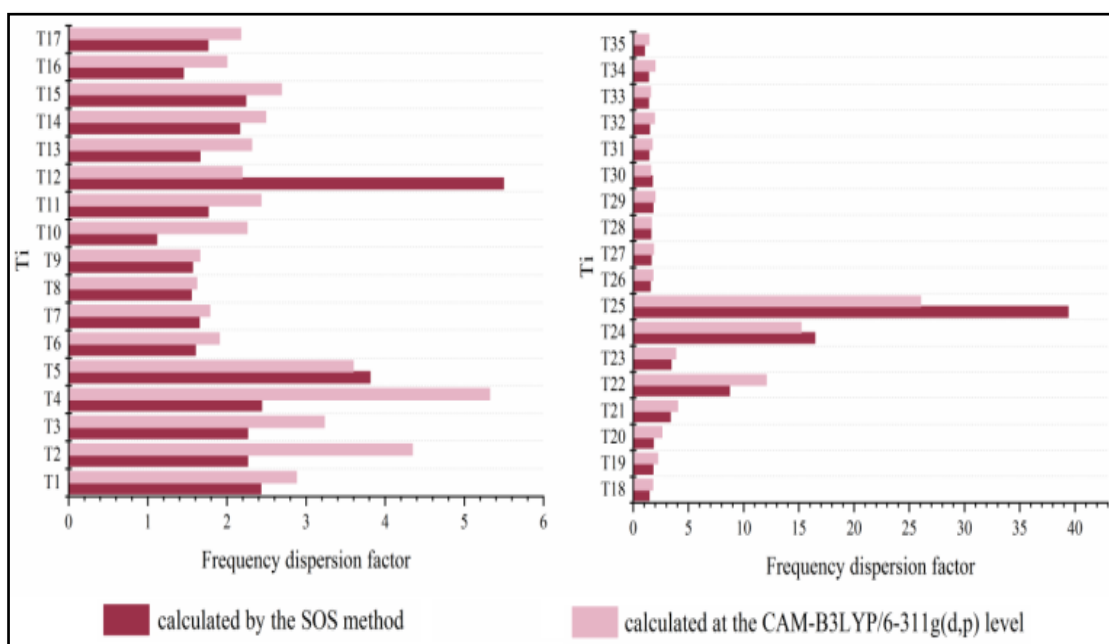


Figure 4.13 : Variation du facteur de dispersion de fréquence des dérivés de bis-TTF-Ge calculé par la méthode SOS et au niveau CAM-B3LYP/6-311g(d,p).

Conclusion

En résumé, les grandes hyperpolarisabilités HRS des dérivés de bis-TTF-Ge substitués par des groupes accepteurs proviennent du transfert de charge (CT) du fragment TTF vers le groupe accepteur situé sur la deuxième unité TTF. Dans le même temps, les valeurs de la CT du TTF vers le groupe accepteur situé sur le même fragment TTF sont faibles, tandis que l'origine NLO du bis-TTF-Ge substitué par un donneur provient d'une CT du fragment TTF vers l'unité 4S-Ge.

Il est important de souligner que la méthode SOS produit de manière cohérente de grandes hyperpolarisabilités et de faibles valeurs de FDF pour les composés bis-TTF-Ge. En effet,

tous les composés contenant des substituants NO₂ (et, dans une moindre mesure, des substituants NO) sont beaucoup plus hyperpolarisables à une fréquence de 1064 nm que dans le régime statique, tandis qu'avec d'autres substituants, la différence n'est pas significative. Cela peut être lié aux doublets d'électrons de NO₂, qui peuvent être plus mobiles à travers les systèmes moléculaires.

Références

- [1] ALPARONE, Andrea. Linear and nonlinear optical properties of nucleic acid bases. *Chemical Physics*, 2013, vol. 410, p. 90-98.
- [2] KLEINMAN, David A. Nonlinear dielectric polarization in optical media. *Physical Review*, 1962, vol. 126, no 6, p. 1977.
- [3] Hatting C, Christiansen O, Jorgensen P, *Chem. Phys. Lett.* 282 (1998) 139– 146.
- [4] MAHALAKSHMI, G. et BALACHANDRAN, V. FT-IR and FT-Raman spectra, normal coordinate analysis and ab initio computations of Trimesic acid. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014, vol. 124, p. 535-547.
- [5] CHAMPAGNE, Benoît et KIRTMAN, Bernard. Evaluation of alternative sum-over-states expressions for the first hyperpolarizability of push-pull π -conjugated systems. *The Journal of chemical physics*, 2006, vol. 125, no 2, p. 024101.
- [6] LIU, Yidan, YUAN, Yizhong, TIAN, Xiaohui, *et al.* Theoretical investigation on reverse intersystem crossing from upper triplet to lowest singlet: A “hot exciton” path for blue fluorescent OLEDs. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2020, vol. 120, no 23, p. e26399.
- [7] SASAGANE, Kotoku, AIGA, Fumihiko, et ITOH, Reikichi. Higher-order response theory based on the quasienergy derivatives: The derivation of the frequency-dependent polarizabilities and hyperpolarizabilities. *The Journal of chemical physics*, 1993, vol. 99, no 5, p. 3738-3778.
- [8] ORR, B. J. et WARD, J. F. Perturbation theory of the non-linear optical polarization of an isolated system. *Molecular Physics*, 1971, vol. 20, no 3, p. 513-526.
- [9] LIN, Zhifeng, LU, Tian, et DING, Xun-Lei. A theoretical investigation on doping superalkali for triggering considerable nonlinear optical properties of Si₁₂C₁₂ nanostructure. *Journal of computational chemistry*, 2017, vol. 38, no 18, p. 1574-1582.
- [10] HANNACHI, Douniazed, HAROUN, Mohamed Fahim, KHIREDDINE, Ahlem, *et al.* Optical and nonlinear optical properties of Ln (Tp)₂, where Ln= La,..., Lu and Tp= tris

(pyrazolyl) borate: a DFT+ TD-DFT study. *New Journal of Chemistry*, 2019, vol. 43, no 36, p. 14377-14389.

[11] ZAIDI, Meriem, HANNACHI, Douniazed, et CHERMETTE, Henry. Correlation between second ionization potential and nonlinear optical properties of bivalent transition-metal complexes: a quantum chemical study. *Inorganic Chemistry*, 2021, vol. 60, no 9, p. 6616-6632.

[12] LESCOS, Laurie, SITKIEWICZ, Sebastian P., BEAUJEAN, Pierre, *et al.* Performance of DFT functionals for calculating the second-order nonlinear optical properties of dipolar merocyanines. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, vol. 22, no 29, p. 16579-16594.

[13] ABEGAO, Luis MG, FONSECA, Ruben D., SANTOS, Francisco A., *et al.* First molecular electronic hyperpolarizability of series of π -conjugated oxazole dyes in solution: An experimental and theoretical study. *RSC advances*, 2019, vol. 9, no 45, p. 26476-26482.

[14] GONG, Li-jing, LIU, Chun-yu, MA, Cheng, *et al.* Theoretical study on the electronic structure and second-order nonlinear optical properties of benzannulated or selenophene-annulated expanded helicenes. *RSC advances*, 2019, vol. 9, no 30, p. 17382-17390.

[15] GONG, Li-jing, MA, Cheng, LI, Chun-ping, *et al.* Electronic structure and second-order nonlinear optical properties of linear [3] spirobifluorenylene compounds. *New Journal of Chemistry*, 2020, vol. 44, no 25, p. 10484-10491.

[16] BAO, Changjiang, LI, Yanwei, LI, Yanhui, *et al.* A series of asymmetric and symmetric porphyrin derivatives: one-pot synthesis, nonlinear optical and optical limiting properties. *New Journal of Chemistry*, 2021, vol. 45, no 35, p. 16030-16038.

[17] GHICHI, Nadir, DJEDOUANI, Amel, HANNACHI, Douniazed, *et al.* The Crystal Structure, Hirshfeld Surface interactions, optical/Nonlinear Optical properties and evaluation of the antioxidant activity of 8-(3-chloropropanamido) quinolin-1-ium chloride: Experimental and theoretical studies. *Journal of Molecular Structure*, 2023, vol. 1271, p. 134014.

[18] YAHIAOUI, Ahmed Abderrahim, GHICHI, Nadir, HANNACHI, Douniazed, *et al.* Synthesis, XRD/HSA-interactions, biological activity, optical and nonlinear optical responses studies of new pyran derivative. *Journal of Molecular Structure*, 2022, vol. 1263, p. 133161.

- [19] THANTHIRIWATTE, Kanchana S. et DE SILVA, KM Nalin. Non-linear optical properties of novel fluorenyl derivatives—ab initio quantum chemical calculations. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2002, vol. 617, no 1-3, p. 169-175.
- [20] YOU, Chuangang, LI, Qiong, WANG, Xingang, *et al.* Silver nanoparticle loaded collagen/chitosan scaffolds promote wound healing via regulating fibroblast migration and macrophage activation. *Scientific reports*, 2017, vol. 7, no 1, p. 10489.
- [21] HENDRICKX, Eric, CLAYS, Koen, et PERSOONS, André. Hyper-Rayleigh scattering in isotropic solution. *Accounts of Chemical Research*, 1998, vol. 31, no 10, p. 675-683.
- [22] PLAQUET, Aurélie, GUILLAUME, Maxime, CHAMPAGNE, Benoît, *et al.* In silico optimization of merocyanine-spiropyran compounds as second-order nonlinear optical molecular switches. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, vol. 10, no 41, p. 6223-6232.
- [23] KODIKARA, Mahesh S., STRANGER, Robert, et HUMPHREY, Mark G. Computational studies of the nonlinear optical properties of organometallic complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 2018, vol. 375, p. 389-409.
- [24] POLAND, Douglas et SCHERAGA, Harold A. Occurrence of a phase transition in nucleic acid models. *The Journal of chemical physics*, 1966, vol. 45, no 5, p. 1464-1469.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les propriétés structurales, les paramètres de réactivité, les propriétés optiques linéaires et non linéaires de 37 dérivés de bis-TTF-Ge par plusieurs substitution donneur et accepteur sur le fragment TTF ont été étudiées en utilisant des calculs DFT et TD-DFT. Ces calculs ont été effectués au niveau de la fonctionnelle CAM-B3LYP/6-311g(d,p) et en utilisant l'approche "sum-over-states" (SOS) à la fois dans les régimes statique et dynamique.

Nos résultats indiquent que la dureté du bis-TTF-Ge peut être efficacement réduite lorsque les positions des substituants sont supplantées par le groupe accepteur (NO, NO₂, COCN). De plus, la substitution à la position **b** conduit à une dureté plus faible que les positions **d**, **e**, **a** et **c**. La propriété d'excitation électronique des composés étudiés peut être décrite comme une transition mixte de transfert de charge intra-TTF (ICT) et de transfert de charge (CT) à partir des fragments TTF vers l'unité 4S-Ge et à partir de TTF vers un autre TTF. Par exemple, la transition électronique à 266 nm est une excitation locale avec un d^{ct} relativement faible et de grands indices S_r . La transition HOMO→LUMO du bis-TTF-Ge avec le substituant accepteur (R = NO, COCN et NO₂) aux positions **a**, **b** et **d** est une excitation non locale avec une grande variation du moment dipolaire et un petit indice S_r ($S_r \sim 0$). Dans le cas du bis-TTF-Ge avec le substituant donneur (R: NH₂ et NMe₂) aux positions **a**, **b** et **d**, la transition HOMO→LUMO du fragment TTF vers 4S-Ge présente des valeurs modérées du moment dipolaire de transition et des indices S_r ($S_r \sim 0.3$) en comparaison avec les résultats du substituant accepteur.

Tous les dérivés du bis-TTF-Ge ont montré des valeurs de l'hyperpolarisabilité statique et dynamique HRS plus élevées que celles du **T0**.

Les calculs chimiques quantiques indiquent que la position et la nature (donneur/accepteur) du substituant ont des effets importants sur les réponses NLO. L'introduction d'un groupe substituant à la position **b** induit une augmentation plus importante de la première hyperpolarisabilité, et les groupes accepteurs NO₂, NO et COCN montrent une grande valeur d'hyperpolarisabilité HRS, ce qui indique que le groupe accepteur a un effet plus fort sur le NLO du deuxième ordre que le groupe donneur. D'autre part, les composés avec des positions de substitution **c** et **e** sont des molécules octupolaires, et les positions de substitution **a**, **b** et **d** conduisent à une nature dipolaire dominante de la réponse NLO.

L'origine de la grande première hyperpolarisabilité provient de la CT du fragment TTF vers le groupe accepteur situé sur la deuxième unité TTF. D'autre part, les valeurs $\beta_{HRS}^{\lambda=1064}$ des

composés T21-T25 sont élevées et relativement proches, ce qui indique que l'introduction du groupe accepteur NO₂ à n'importe quelle position de substitution peut efficacement améliorer la première hyperpolarisabilité. De manière intéressante, la valeur $\beta_{HRS}^{\lambda=1064}$ du bis-TTF-Ge substitué par le groupe NO₂ augmente avec le nombre de groupes NO₂ dans le fragment TTF.

Par ailleurs, il est pertinent de souligner que la géométrie intrinsèquement asymétrique du bis-TTF-Ge peut ajuster la réponse NLO du deuxième ordre selon la nature et de la position et le nombre de substituants sur le fragment TTF, ainsi qu'en fonction de l'indice S_r .

D'autre part, notre étude suggère que ces composés peuvent être utilisés comme nouveaux matériaux pour le développement de dispositifs photoniques non linéaires du deuxième ordre. Enfin, les composés de bis-TTF-Ge substitués par le groupe NO₂ pourraient devenir d'excellents candidats pour des matériaux NLO du deuxième ordre, ce qui favorisera également l'évolution des applications technologiques de pointe.

Références

KAMLI, Dalila, HANNACHI, Douniazed, SAM SAR, Djamila, *et al.* Bis-TTF-Ge derivatives: promising linear and nonlinear optical properties, a theoretical investigation. *New Journal of Chemistry*, 2023.

Publication


 Cite this: *New J. Chem.*, 2023, 47, 1234

Bis-TTF-Ge derivatives: promising linear and nonlinear optical properties, a theoretical investigation†

 Dalila Kamli,^{ab} Douniazed Hannachi,^{id}*^{ac} Djamila Samsar^d and Henry Chermette^{id}*^e

In this work, based on bis(tetrathiafulvalenyldithio)-germane (bis-TTF-Ge), 37 compounds (denoted T0–T36) are designed by the introduction of donor and acceptor groups at different substituent positions. The ground state electronic structures, reactivity indices, electronic transition, charge transfer properties (charge, distance and dipole moment), hyper-Rayleigh scattering and depolarization ratios (static and dynamic) of these compounds are fully investigated using DFT and TD-DFT calculations. The quantum calculations were performed at the CAM-B3LYP/6-311g(d,p) level and using the sum-over-states (SOS) approach in both static and dynamic cases. The chemical hardness (η) of the two substituted bis-TTF-Ge derivatives at the **b** position has a smaller value than those with the same substituent at positions **d**, **e**, **a** and **c**. In both static and dynamic regimes the investigations show that the bis-TTF-Ge derivatives substituted with donor or acceptor groups have larger first hyperpolarizability than T0. Our work predicts that the introduction of the substituent group at the **b** position can increase the hyperpolarizability values more than those at the other positions, and the NO₂, NO and COCN acceptor groups lead to the largest values. For example, the dynamic $\beta_{\text{HRS}}^{\lambda=1064}$ value of T25 is about 145 times larger than that of T0 and about 11 times that in the static regime. Interestingly, the $\beta_{\text{HRS}}^{\lambda=1064}$ of bis-TTF-Ge substituted with the NO₂ group increases with the number of NO₂ in the TTF fragment. The large nonlinear optical (NLO) origin of bis-TTF-Ge substituted with NO₂, NO and COCN is attributed to charge transfer from the TTF to the acceptor group at the second TTF fragment (overlap S , index = 0). The studied bis-TTF-Ge substituted with NO₂ compounds exhibits the possibility of being an excellent second-order NLO material.

 Received 25th July 2022,
Accepted 2nd December 2022

DOI: 10.1039/d2nj03671a

rsc.li/njc

Introduction

Nonlinear optics (NLO) is the study of the interaction of high intensity light with matter. In linear optics the relation between polarization (P) and electric field (E) is linear and the frequency is kept. For an intense laser light, this linearity no longer holds

and one gets different kinds of frequencies; this frequency transformation has been observed experimentally by Franken,¹ and the intense light induces a change in the refraction index of the material (optical Kerr effect), which leads to a phenomenon called the self-phase modulation.² The induced polarization at the macroscopic level is generally written as³

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

$\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$ and $\chi^{(3)}$ are the first, second and third order susceptibility tensors, respectively. $\chi^{(1)}$ belongs to the domain of linear optics, whereas $\chi^{(2)}$ and $\chi^{(3)}$ quantifies the second and third order NLO effects, respectively.

Since the discovery of lasers by Maiman and Collins in 1960^{4,5} great interest has been devoted to the discovery and design of new materials with excellent nonlinear optical properties. This is due to their important applications in different areas such as in photonic devices such as molecular switching, frequency doubling, telecommunications and optical information processing.^{6–12}

^a Laboratoire d'Électrochimie, d'Ingénierie Moléculaire et de Catalyse Redox (LEIMCR), Département d'Enseignement de Base en Technologie, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas, Sétif-1, Algérie.

E-mail: h_douniazed@yahoo.fr

^b Département des sciences de la matière, Faculté des Sciences, Université de Khenchela, Algérie

^c Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Ferhat Abbas, Setif-1, Algérie

^d Institut D'Hygiène et Sécurité Industrielle, Département de Socle commun Hygiène et Sécurité Industrielle, Université de Batna-2, Algérie

^e Université de Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, Institut des Sciences Analytiques, UMR CNRS 5280, 69622 Villeurbanne Cedex, France.

E-mail: henry.chermette@univ-lyon1.fr

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: <https://doi.org/10.1039/d2nj03671a>

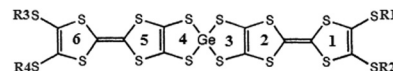


Numerous techniques for developing new high-performance NLO materials have been proposed, including diradical characterization,¹³ synthesis of molecular structures of electron-donor (D)- π -electron-acceptor (A) (D- π -A),¹⁴ reinforcing push-pull effects,^{15,16} designing octupolar compounds,^{17,18} multidecker sandwich complexes,¹⁹ asymmetric coordination complexes,²⁰⁻²³ excess electrons,²⁴⁻²⁹ *etc.* Among the studied NLO materials the inorganic compounds have attracted exceptional interest because of their physicochemical stability and thermal stability.^{30,31} For example, tetrathiafulvalene (TTF) derivatives present excellent second- and third-order nonlinear optical responses, and they are a very active field in contemporary chemistry since shortly after their first synthesis in the early 1970s by Wudl and co-workers.^{32,33} These properties are derived from the large π conjugated systems, the strong electron-donor character and the existence of polarizable sulfur atoms, leading to charge density redistribution within the molecule.³⁴⁻³⁶

The combination of the TTF group and electron acceptor (A) units that are covalently linked by a π -conjugated bridging group is highly desirable and classified as excellent push-pull organic molecules (D- π -A). So far, TTF- π -A as promising NLO materials have been widely studied by many scientific researchers, because these compounds exhibit intramolecular charge transfer (ICT) and have low energy-gaps.³⁷⁻³⁹

On the other hand, the binding of the TTF group with transition metals (TM) through covalent linkages or *via* electrostatic interactions allows the development of new metal complexes with π -conjugated ligands and can present a respectable class of NLO materials.^{36,40-42} For example, in 2015, Liu and coworkers studied static and dynamic HRS hyperpolarizability of a series of extended tetrathiafulvalene (exTTF) and TTF derivatives of metal cations (TM: Ni²⁺, Cu²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺ and Cd²⁺) and they found that the TM complexes containing the redox-active TTF unit and the pyridine group exhibit large hyperpolarizability values.⁴³ In addition, the nonlinear optical responses of several square-planar metal TTF complexes^{44,45} have been studied theoretically and experimentally and have shown the important role of the ligand in perturbing the electron distribution in these complexes and its effect on both the ground and the excited states and, thus, on the linear and nonlinear optical properties.⁴⁶⁻⁵¹ In recent years growing attention has been expressed concerning germanium, and this interest is due to its high carrier mobility, good stability so that Ge is the most logical candidate to substitute carbon; moreover, it has also potential applications in photodetectors and nonlinear optical fields.⁵²⁻⁶⁰

Ueda *et al.*⁶¹ reported spiro molecules: bis(tetrathiafulvalenylidithio)-germane (here named bis-TTF-Ge T36, see Fig. 1). This asymmetric compound which contains large π systems should be a potential second-order NLO material. In this work, our aim is to study the effects of acceptor/donor substituents (NO, CN, COCN, CHO, NO₂, NH₂ and NMe₂) and the substituent positions (**a**, **b**, **c**, **d** and **e**; see Fig. 1) on the reactivity indices, and the linear and nonlinear optical properties of bis-TTF-Ge compounds. Also in this study, we focus to offer new perspectives with respect to the origin of nonlinear optical materials for title compounds. Furthermore, to the best of



| | | | | | |
|----|---------------|-----------------------|-----|--------------------|------------------------------------|
| T0 | R1=R2=R3=R4=H | c | T18 | R1=R4=CHO, R2=R3=H | |
| a | T1 | R1= NO, R2=R3=R4=H | d | T19 | R1=R2=R3=CHO, R4=H |
| b | T2 | R1= R2= NO, R3=R4=H | e | T20 | R1=R2=R3=R4= CHO |
| c | T3 | R1=R4=NO, R2=R3=H | a | T21 | R1= NO ₂ , R2=R3=R4=H |
| d | T4 | R1=R2=R3=NO, R4=H | b | T22 | R1= R2= NO ₂ , R3=R4=H |
| e | T5 | R1=R2=R3=R4= NO | c | T23 | R1=R4=NO ₂ , R2=R3=H |
| a | T6 | R1= CN, R2=R3=R4=H | d | T24 | R1=R2=R3=NO ₂ , R4=H |
| b | T7 | R1= R2= CN, R3=R4=H | e | T25 | R1=R2=R3=R4= NO ₂ |
| c | T8 | R1=R4=CN, R2=R3=H | a | T26 | R1= NH ₂ , R2=R3=R4=H |
| d | T9 | R1=R2=R3=CN, R4=H | b | T27 | R1= R2= NH ₂ , R3=R4=H |
| e | T10 | R1=R2=R3=R4= CN | c | T28 | R1=R4=NH ₂ , R2=R3=H |
| a | T11 | R1= COCN, R2=R3=R4=H | d | T29 | R1=R2=R3=NH ₂ , R4=H |
| b | T12 | R1= R2= COCN, R3=R4=H | e | T30 | R1=R2=R3=R4= NH ₂ |
| c | T13 | R1=R4=COCN, R2=R3=H | a | T31 | R1= NMe ₂ , R2=R3=H |
| d | T14 | R1=R2=R3=COCN, R4=H | b | T32 | R1= R2= NMe ₂ , R3=R4=H |
| e | T15 | R1=R2=R3=R4= COCN | c | T33 | R1=R4=NMe ₂ , R2=R3=H |
| a | T16 | R1= CHO, R2=R3=R4=H | d | T34 | R1=R2=R3=NMe ₂ , R4=H |
| b | T17 | R1= R2= CHO, R3=R4=H | e | T35 | R1=R2=R3=R4= NMe ₂ |
| | | | c | T36 | R1=R2=R3=R4=Me |

Fig. 1 Chemical structures of the studied bis-TTF T0 to T36, where **a**, **b**, **c**, **d** and **e** are the substituent position (**a**: one substituent at R1; **b**: two substituents at R1 and R2; **c**: two substituents at R1 and R4; **d**: three substituents R1, R2 and R3; **e**: four substituents).

our knowledge, there are no computational studies that address in detail the effect of the number and the nature of substituent groups in compounds made of two TTF groups linked by spiro germanium on the NLO properties.

Computational details

The geometries of the bis-TTF-Ge derivatives were fully optimized using Coulomb-attenuating exchange-correlation density functional method CAM-B3LYP⁶² using the 6-311g(d,p)^{63,64} basis set. CAM-B3LYP is a long-range corrected functional developed to handle the inaccuracies of the non-Coulomb part of the exchange functional at long distances. Quantum chemical calculations were performed using the Gaussian 09 program with the TIGHT SCF convergence and ultra-fine integration grid.⁶⁵⁻⁶⁷ No symmetry constraints were applied and the local minima were confirmed on potential energy surface by frequency calculations of the ground state for bis-TTF-Ge compounds at the same level.

Chemical reactivity analysis takes advantage of its ground in DFT through a functional Taylor expansion of energy that introduces several reactivity descriptors from energy derivatives of chemical significance.⁶⁸ According to finite difference approximation and Koopmans' theorem⁶⁹⁻⁷¹ the electronic chemical potential (μ) and global hardness (η) can be evaluated from the frontier orbital energies HOMO and LUMO (ϵ_H and ϵ_L , respectively).

Electronic chemical potential (μ) is the tendency of an atom or molecule to attract electrons; it is given by the following equation:

$$\mu = \frac{1}{2}(\epsilon_H + \epsilon_L) = -\chi \quad (1)$$

χ is the electronegativity.



The chemical hardness (η) expresses the resistance of a system to change its number of electrons; it is calculated using the relation

$$\eta = \varepsilon_L - \varepsilon_H \quad (2)$$

It is important to note that the global hardness (η) measures the stability of a system in terms of resistance to electron transfer and the chemical potential (μ) characterizes the escaping tendency of electrons from the equilibrium system.

Global electrophilicity index (ω), introduced by Parr *et al.*,⁷² is calculated from the hardness and chemical potential:

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (3)$$

This index expresses the ability of a molecule to accept electrons from the environment.

Furthermore, to investigate and understand the electronic transition and optical properties, the electron excitation energies, oscillator strengths, for the studied compounds were calculated at the TD-CAM-B3LYP level.

The hyper-Rayleigh scattering (HRS) technique involves the detection of the incoherent scattering second harmonic generation at frequency 2ω from a laser with frequency ω incidence. In HRS, we can evaluate the first hyperpolarizability β_{HRS} and its depolarization ratios DR, through the relation^{6,73,74}

$$\langle \beta_{\text{HRS}} \rangle = \sqrt{\langle \beta_{\text{ZZZZ}} \rangle + \langle \beta_{\text{XZZZ}} \rangle} \quad (4)$$

$$\text{DR} = \frac{\langle \beta_{\text{ZZZZ}} \rangle}{\langle \beta_{\text{XZZZ}} \rangle} \quad (5)$$

where $\langle \beta_{\text{ZZZZ}} \rangle$ and $\langle \beta_{\text{XZZZ}} \rangle$ are orientational averages of the β tensor without assuming Kleinman's conditions:

$$\begin{aligned} \langle \beta_{\text{ZZZZ}} \rangle &= \frac{1}{7} \sum_i^{x,y,z} \beta_{iii}^2 + \frac{4}{35} \sum_{i \neq j}^{x,y,z} \beta_{iij}^2 + \frac{2}{35} \sum_{i \neq j}^{x,y,z} \beta_{iii} \beta_{ijj} + \frac{4}{35} \sum_{i \neq j}^{x,y,z} \beta_{jii} \beta_{ijj} \\ &+ \frac{4}{35} \sum_{i \neq j}^{x,y,z} \beta_{iii} \beta_{jji} + \frac{1}{35} \sum_{i \neq j}^{x,y,z} \beta_{jii}^2 + \frac{4}{105} \sum_{i \neq j \neq k}^{x,y,z} \beta_{ijj} \beta_{jkk} \\ &+ \frac{1}{105} \sum_{i \neq j \neq k}^{x,y,z} \beta_{jii} \beta_{jkk} + \frac{4}{105} \sum_{i \neq j \neq k}^{x,y,z} \beta_{ijj} \beta_{kkj} + \frac{2}{105} \sum_{i \neq j \neq k}^{x,y,z} \beta_{ijk}^2 \\ &+ \frac{4}{105} \sum_{i \neq j \neq k}^{x,y,z} \beta_{ijk} \beta_{jik} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \beta_{\text{XZZZ}} \rangle &= \frac{1}{35} \sum_i^{x,y,z} \beta_{iii}^2 + \frac{4}{105} \sum_{i \neq j}^{x,y,z} \beta_{iii} \beta_{ijj} - \frac{2}{35} \sum_{i \neq j}^{x,y,z} \beta_{iii} \beta_{jii} \\ &+ \frac{8}{105} \sum_{i \neq j}^{x,y,z} \beta_{iij}^2 + \frac{3}{35} \sum_{i \neq j}^{x,y,z} \beta_{ijj}^2 - \\ &+ \frac{1}{35} \sum_{i \neq j \neq k}^{x,y,z} \beta_{ijj} \beta_{ikk} - \frac{2}{105} \sum_{i \neq j \neq k}^{x,y,z} \beta_{iik} \beta_{jjk} + \frac{2}{35} \sum_{i \neq j \neq k}^{x,y,z} \beta_{ijk}^2 \\ &- \frac{2}{105} \sum_{i \neq j \neq k}^{x,y,z} \beta_{ijj} \beta_{jkk} - \frac{2}{105} \sum_{i \neq j \neq k}^{x,y,z} \beta_{ijk} \beta_{jik} \end{aligned}$$

Previous works have pointed out that CAM-B3LYP, adopted in this work, can provide an absorption spectrum close to experimental results and has been proven to be efficient in calculating the static and dynamic NLO responses.^{7,75-77} Frequency-dependent hyperpolarizabilities were calculated using an incident wavelength of 1064 nm.

The electron density difference maps (EDDM) corresponding to the crucial excited states can be accurately evaluated as follows:

$$\Delta\rho(r) = \rho_{\text{ex}}(r) - \rho_{\text{GS}}(r)$$

where $\rho_{\text{ex}}(r)$ and $\rho_{\text{GS}}(r)$ are defined as the electronic densities associated with the excited and ground states, respectively.

Following the procedure proposed by Bahers *et al.*,⁷⁸ the excited states of interest were examined using charge-transfer indices (CT) including charge-transfer distance (d^{CT}). The product of these quantities d^{CT} and q^{CT} (transferred charge) gives the variation in the dipole moment between the ground and the excited states ($\Delta\mu_{0 \rightarrow n} = d^{\text{CT}} \times q^{\text{CT}}$).

On the other hand, the overlap distribution between the holes and electrons can be expressed as

$$S_r(r) = \sqrt{\rho^{\text{hole}}(r)\rho^{\text{ele}}(r)}$$

To characterize the overlapping extent of holes and electrons, S_r index is defined as

$$S_r(\text{index}) = \int S_r(r) dr = \int \sqrt{\rho^{\text{hole}}(r)\rho^{\text{ele}}(r)} dr$$

In our work, the crucial excited state wavefunctions have been obtained by natural transition orbitals (NTOs) in terms of "excited particle" to "empty hole" of the electronic transition density matrix. The CT indices have been determined using the MULTIWFN program.⁷⁹

Results and discussion

The optimized geometries of bis-TTF linked by a germane noted Ti ($i = 0-36$) compounds obtained from DFT quantum chemical calculations is shown in Fig. 2 along with the atom numbering schemes. As can be seen from the figure, the optimized structure of the bis-TTF-Ge is tetrahedral, in which the Ge-S (S is S1, S2, S3 and S4) average length is 2.259 Å and the $\angle \text{S3-Ge-S4}$ and $\angle \text{S1-Ge-S2}$ angles are $\sim 97^\circ$ whereas $\angle \text{S1-Ge-S3}$ and $\angle \text{S2-Ge-S4}$ are about 115° . On the other hand,

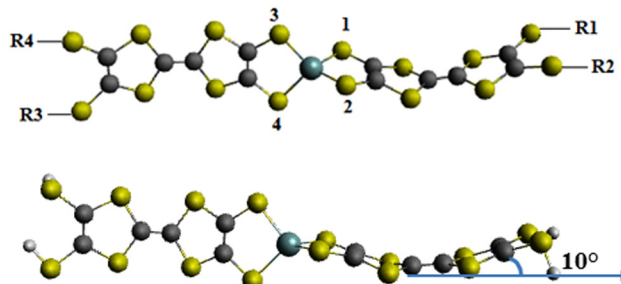


Fig. 2 Optimized molecular geometry of bis-TTF-Ge compounds.



the TTF groups deviate slightly from the perfect planar geometry by 10° , showing a slightly distorted geometry. One of the reasons for this distortion is a steric repulsion between the sulphur atoms and the d orbitals from the germanium atom.

On the other hand we can observe that the TTF fragments in the title compounds are distorted into a boat conformation as shown in Fig. 2 in their ground state and this shape agrees well with the available studies. For instance, Demiralp *et al.* in their study of organic donors (X) containing the TTF group found that X^+ always has a planar TTF region but that the neutral is distorted into a boat conformation.⁸⁰ They suggested that the off-planar geometry is caused by ring strain, which is developed when the H atoms of TTF are substituted by bulky ligands.⁴⁸ Furthermore, Linker *et al.* in their study of ethylenedioxy-TTF (EDO-TTF) indicated that a neutral derivative has a boat-shaped conformation, whereas the positively charged EDO-TTF is planar.⁸¹

Reactivity

The values of the HOMO and LUMO frontier orbital energies (E_{HOMO} and E_{LUMO} , respectively), the electronegativity (χ), the chemical hardness (η) and the electrophilicity index (ω), calculated for each bis-TTF-Ge compound, are given in Table 1.

The electronegativities ($\chi = -\mu$) of the T1 to T25 bis-TTF-Ge which are substituted with the acceptor group increases with the number of acceptor groups in the title compounds. These results indicate that the trend of the electrons to leave the equilibrium systems increases from the four-acceptor substituted (e) to one-substituted (a) bis-TTF-Ge. The reverse trend is observed for the bis-TTF-Ge with the electron donor R (NH_2 and NMe_2), so it can be concluded that the bis-TTF-Ge with four electron donors (e) have the largest tendency to donate electrons than d, b, c and a, respectively.

On the other hand, we observe that the substituent position and the number of the substitution play an important role in the stability of studied bis-TTF-Ge. In each group with the same substituent, the substituent position b has a smaller hardness than the d, e, a and c substituent positions. The CHO and CN substituents in bis-TTF-Ge compounds show a decrease according to the following order: a, d, c and e. The ordering of the chemical hardness at the a position is T1 (NO) < T21 (NO_2) < T11 (COCN) < T31 (NMe_2) < T26 (NH_2) < T6 (CN) < T16 (COH). The smallest η values are obtained for acceptor substituents and similar trends for the substituent positions b, c, d and e. Therefore, the hardness of bis-TTF-Ge can be effectively reduced when substituent positions are substituted with acceptor groups. According to the theoretical scale of electrophilicity proposed by Domingo *et al.*⁸² of global electrophilicity power (ω) the title compounds can be assigned to a strong electrophile class (2.51 to 6.70 eV).

Electronic transitions

The TD-DFT calculation results of absorption spectra parameters such as excitation energy (ΔE), absorption wavelength (λ) and corresponding oscillator strength (f), charge transfer parameters (q^{CT} , d^{CT} , and $\Delta\mu_{0 \rightarrow i}$) and S_r index are calculated at

Table 1 Energy HOMO and LUMO (eV), electronegativity (χ , eV), chemical hardness (η , eV) and electrophilicity index (ω , eV) of the T1 ($i = 0$ to 36) compounds

| Ti | E_{HOMO} | E_{LUMO} | η | χ | ω |
|-------|-------------------|-------------------|--------|--------|----------|
| a T0 | -5.311 | -2.577 | 2.733 | 3.944 | 2.845 |
| a T1 | -5.329 | -3.495 | 1.834 | 4.412 | 5.307 |
| b T2 | -5.341 | -3.776 | 1.564 | 4.558 | 6.644 |
| c T3 | -5.361 | -3.505 | 1.855 | 4.433 | 5.296 |
| d T4 | -5.374 | -3.790 | 1.583 | 4.582 | 6.631 |
| e T5 | -5.430 | -3.798 | 1.631 | 4.614 | 6.523 |
| a T6 | -5.388 | -2.708 | 2.680 | 4.048 | 3.057 |
| b T7 | -5.429 | -2.786 | 2.642 | 4.107 | 3.192 |
| c T8 | -5.670 | -2.838 | 2.832 | 4.254 | 3.195 |
| d T9 | -5.710 | -2.914 | 2.795 | 4.312 | 3.326 |
| e T10 | -5.860 | -2.985 | 2.874 | 4.423 | 3.402 |
| a T11 | -5.377 | -2.957 | 2.419 | 4.167 | 3.589 |
| b T12 | -5.429 | -3.374 | 2.054 | 4.401 | 4.715 |
| c T13 | -5.600 | -3.000 | 2.600 | 4.300 | 3.555 |
| d T14 | -5.701 | -3.416 | 2.284 | 4.559 | 4.548 |
| e T15 | -5.855 | -3.437 | 2.418 | 4.646 | 4.463 |
| a T16 | -5.361 | -2.657 | 2.703 | 4.009 | 2.973 |
| b T17 | -5.400 | -2.728 | 2.672 | 4.064 | 3.091 |
| c T18 | -5.527 | -2.738 | 2.788 | 4.132 | 3.062 |
| d T19 | -5.528 | -2.746 | 2.782 | 4.137 | 3.076 |
| e T20 | -5.710 | -2.878 | 2.831 | 4.294 | 3.256 |
| a T21 | -5.382 | -3.009 | 2.373 | 4.195 | 3.708 |
| b T22 | -5.412 | -3.790 | 1.622 | 4.601 | 6.523 |
| c T23 | -5.624 | -3.054 | 2.570 | 4.339 | 3.663 |
| d T24 | -5.653 | -3.834 | 1.819 | 4.744 | 6.184 |
| e T25 | -5.838 | -3.798 | 2.039 | 4.818 | 5.691 |
| a T26 | -5.247 | -2.576 | 2.671 | 3.912 | 2.864 |
| b T27 | -5.019 | -2.450 | 2.569 | 3.734 | 2.714 |
| c T28 | -5.199 | -2.502 | 2.697 | 3.851 | 2.749 |
| d T29 | -4.996 | -2.413 | 2.583 | 3.704 | 2.656 |
| e T30 | -4.971 | -2.363 | 2.607 | 3.667 | 2.578 |
| a T31 | -5.203 | -2.536 | 2.667 | 3.870 | 2.807 |
| b T32 | -5.031 | -2.451 | 2.579 | 3.741 | 2.713 |
| c T33 | -5.179 | -2.495 | 2.684 | 3.837 | 2.743 |
| d T34 | -4.989 | -2.409 | 2.580 | 3.699 | 2.651 |
| e T35 | -4.964 | -2.323 | 2.641 | 3.644 | 2.513 |
| e T36 | -5.291 | -2.715 | 4.003 | 2.575 | 3.111 |

the CAM-B3LYP/6-311g(d,p) level and summarized in Table S1 (ESI[†]).

The simulated spectra and the electron density difference maps (EDDMs) are provided in Fig. 3 and Fig. S1, S2 (ESI[†]), respectively. In general, the absorption spectra of the title compounds are characterized by a strong band (B3) at 267 nm, two weak bands (B1 and B2) and two moderate absorption shoulders (S1 and S2).

The bis-TTF-Ge with NO electron acceptor substituents have five absorption bands, and their absorption wavelength range extends to 750 nm. T1, T2 and T3 show electronic transitions at 727, 680–637 and 654 nm, respectively, with small oscillator

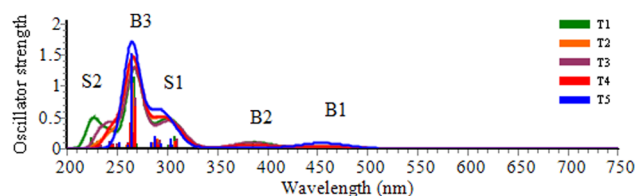


Fig. 3 Calculated UV-vis absorption spectra of bis-TTF-Ge T1–T5 compounds (B: bands; S: shoulders).



strength ($f \leq 0.001$), mainly arising from TTF rings 1, 2, and 3 to NO, from TTF rings 1–3 to NO (at positions R1 and R2) and from rings 5 and 6 to NO (at position R3) respectively. The HOMO \rightarrow LUMO excitations of T1, T2 and T3 are located at 307, 456 and 418 nm, respectively, mainly ascribed to a $\pi \rightarrow \pi^*$ charge transfer (CT) character. The electronic transitions of T5 are assigned as a CT from rings 1, 2, 5, and 6 to four NO units (677, 637 and 455 nm) and from rings 1, 2, 5, and 6 to the 4S-Ge unit (at 400 and 289 nm). For T4, the electronic transition appears in the 676, 455 and 316 nm from rings 1–2 to NO (at positions R1 and R2) and from rings 5–6 to S-NO (positions R1 and R2) $\pi \rightarrow \pi^*$ CT character, besides the electronic transition at 290 nm ($f = 0.132$) from rings 5–6 to NO (at position R3) and to the 4S-Ge unit.

For the T6 to T10 compounds, the HOMO \rightarrow LUMO transition at ~ 399 nm is a charge transfer from rings 6 and 5 to 4S-Ge. The bis-TTF-Ge T6 is also ascribed to the same CT character at 292 nm ($f = 0.141$). For T8 the absorption bands located at 304 and 243 nm, with large oscillator strength, mainly arise from rings 1 and 2 to 4S-Ge and CN (at position R3). For bis-TTF-Ge T10, it involves three CT characteristic bands at 363, 279 and 241 nm from rings 1–3 to C-S-COON units attached to ring 1, from TTF rings to 4S-Ge ($f = 0.198$) and from ring 6–5 to C-S-COON (at R1 and R2 positions) and C3–C4 atoms attached to ring 6 ($f = 0.129$), respectively. For T7 and T9, the absorption at 276 nm ($f = 0.234$ and 0.191 , respectively) have a mixed character of charge transfer from rings 5 and 6 to S-CN units at the R1 and R2 positions of type $n \rightarrow \pi^*$ and $\pi \rightarrow \pi^*$ electronic transition.

For T14 and T15, the electronic transition at 374 and 351 nm, respectively, is mainly ascribed to the $n \rightarrow \pi^*$ and $\pi \rightarrow \pi^*$ CT mixed character from rings 4, 5 and 6 to S-COON unit at position R3. The transition at 400 nm of T14 and T15 mainly comes from rings 1–3 to S-COON (at R1 and R2 positions). The electronic transition of T13 at 398 and 359 nm arises from rings 5 and 6 to 4S-Ge and from rings 1, 2, 5 and 6 to two COON units CT, respectively.

For T16, T17 and T19 the HOMO \rightarrow LUMO transition at ~ 401 nm is CT from rings 6 and 5 to the 4S-Ge unit. For T16 and T19 the HOMO–2 \rightarrow LUMO and HOMO–1 \rightarrow LUMO+4 excitations are CT from rings 1 and 2 to 4S-Ge unit and from rings 1–3 to 4–6, respectively (see Table S1 and Fig. S2, ESI †). Bis-TTF-Ge T18 exhibits absorption at 398 nm (HOMO \rightarrow LUMO) with a charge transfer from rings 1, 2, 5 and 6 to the 4S-Ge unit. The T20 compound has three absorption bands at 397, 304 and 278 nm with a charge transfer character from rings 6 and 5 to 4S-Ge, from rings 6 and 5 to the four units S-CHO and from rings 1, 2, 5 and 6 to the 4S-Ge unit, respectively.

The bis-TTF-Ge with NH₂ and NMe₂ electron donors show three main absorption bands. The most intense absorption band of Ti ($i = 26$ to 35) is at 269 nm, with the largest oscillator strength, mainly coming from intra-rings charge transfer (ICT). The band at ~ 404 nm is formed by a charge transfer from rings 1 and 2 to 4S-Ge unit from HOMO \rightarrow LUMO. The absorption band at ~ 310 nm shows that the electronic transitions have a mixed character of charge transfer from rings 1–3 to rings 4–6 of type $n \rightarrow \pi^*$ and $\pi \rightarrow \pi^*$ electronic transition.

For T21, the electronic transition at 434 and 295 nm is assigned as a CT from rings 1 and 2 to S-NO₂ and from rings 5 and 6 to S-NO₂, respectively. For T23, there is a charge transfer from rings 1, 2, 5 and 6 to S-NO₂ (at the R4 position) and to the 4S-Ge unit.

For T25, it is interesting to find that there is a CT from rings 2 and 3 to two units C-S-NO₂ (at R1 and R2 positions), from rings 1–2 and 5–6 to the 4S-Ge unit and from rings 4–6 to the C-S-NO₂ unit (at R1 and R2 positions) at 524, 394 and 325 nm, respectively; besides $n, \pi \rightarrow \pi^*$ mixed CT from 1–3 to 4–6 rings and from rings 2–3 and 5–6 to C-S-NO₂ (at ring 6). For T22, the electronic transition arises from rings 1–2 to S-NO₂ and from rings 4–6 to S-NO₂ (at R1 and R2 positions), from rings 5–6 to 4S-Ge and from rings 1–2 to 4S-Ge. For bis-TTF-Ge T24, the electronic transition is mainly ascribed to a $n, \pi \rightarrow \pi^*$ mixed character from rings 2–3 to S-NO₂ (at R1 and R2 position), from rings 4–6 to S-NO₂ (at R1 and R2 positions) and to S-NO₂ at the R3 position.

TD-DFT calculations on bis-TTF-Ge T0–T36 compounds show that the wavelength of the largest oscillator strength located at ~ 266 nm, are due to $n \rightarrow \pi^*$ and $\pi \rightarrow \pi^*$ mixed character type intra-TTF electron transition (see Table S1 and Fig. S1, ESI †). Furthermore, these excitations show a relatively small d^{CT} and a large S_r index, indicating that the hole and electron are very close. For example, for T0, T36, T13, T18, T23 and T16 the electron density difference maps (EDDM) of this transition, shown in Fig. 4, reveals a significant intramolecular CT (ICT) and, for all compounds, is reported in the ESI † in Fig. S2.

On the other hand, the TD-DFT results show that the electronic transition HOMO \rightarrow LUMO for T2, T4, T11, T12, T21, T22 and T24 (R = NO, COON and NO₂; position is **a**, **b** and **d**) is a strong non-local excitation as indicated by the overlapping index between the hole and the electron which is zero ($S_r = 0$, Table S1, ESI †).

Overall, T22, T24 and T25 show red-shift wavelength absorption compared to T23 and T12. On the other hand, the absorption

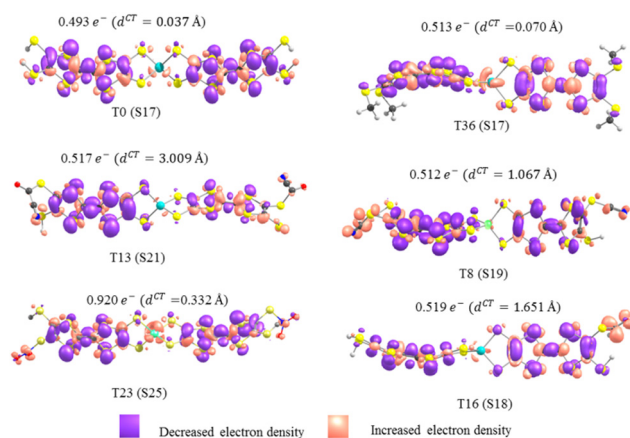


Fig. 4 Electron density difference maps of T0, T36, T13, T8, T23 and T16 compounds from the ground state to the crucial excited state $S_0 \rightarrow S_n$ (S17, S17, S2, S19, S25 and S18 respectively), plotted using 0.008 a.u. isovalues.



wavelengths of T6 to T10 are close to T16 to T20. Furthermore, this study displays that the bis-TTF-Ge with electron-acceptor substituents (NO₂ and NO) shows a red-shift wavelength absorption compared to the Ti with donor electron substituents. In general, from this calculation, we can conclude that the electronic transition characters and the absorption wavelength of Ti compounds can be tuned through the introduction of the electron donors or electron acceptor substituents at different positions.

Nonlinear optical properties

In current years, quantum chemical calculations have become a widely accepted method for predicting new NLO materials.^{20,21} For the NLO calculation we carried out a test on T36 with the 6-311++G and 6-311G(d,p) basis set, but did not find significant differences (see Fig. S3, ESI†). This is no surprise because of the quasi linear shape of the molecules and the 6-311G(d,p) basis is a good choice for the title compounds. On the other hand, we calculated the dynamic hyperpolarizabilities at the λ value of 1064 nm ($\omega = 0.04282$ a.u.), which is sufficiently apart from the observed lowest-energy absorption of the title compounds (the λ_{Max} values are in the range 250–270 nm). It is known that it is difficult to compare the calculated dynamic first hyperpolarizabilities to the experimental data measured under resonance conditions.⁸³ However the tendency is very similar between experimental and theoretical values,⁷⁷ and one has hyperpolarizabilities (experimental) > hyperpolarizabilities (dynamic) > hyperpolarizabilities (static) and our calculation shows the same tendency: hyperpolarizabilities (dynamic) > hyperpolarizabilities (static).

The second-order nonlinear responses calculated in the static ($\lambda = \infty$) and dynamic ($\lambda = 1064$ nm) regimes for the 37 derivatives are summarized in Table 2. The reported quantities include the hyper-Rayleigh scattering (β_{HRS}) hyperpolarizabilities and the associated depolarization ratio (DR).

For bis-TTF-Ge T26, T28, and T30 their $\beta_{\text{HRS}}^{\lambda=\infty}$ values are close to the value of T31, T33 and T35 (~111 a.u.) which indicates that when the NH₂ (at **a**, **c** and **e** positions) is replaced by the NMe₂ group the effect on the β_{HRS} value is not significant. On the other hand, the $\beta_{\text{HRS}}^{\lambda=\infty}$ value calculated for T26, T28, T30–T31, T33 and T35 are relatively close to the value of T0 (75 a.u.). We can observe that the dynamic regime has the same behavior as the static regime for NH₂ and NMe₂ donor groups. Furthermore, the hyperpolarizability $\beta_{\text{HRS}}^{\lambda=1064}$ ($\lambda = \infty$, 1064 nm) of T27 and T29 are three times larger than that of the T26, T28 and T30. For T32 and T34 the $\beta_{\text{HRS}}^{\lambda=1064}$ values are about twice that of T31, T33 and T35. We can observe that the introduction of donor substituents (NH₂ and NMe₂) at **b** and **d** positions can increase the hyperpolarizability of bis-TTF-Ge. For T1–T5 (acceptor NO unit) the $\beta_{\text{HRS}}^{\lambda}$ (static and dynamic) of T2 is found to be about twice larger than that of T1, T3, T4, and T5.

For bis-TTF-Ge T11–T12, the $\beta_{\text{HRS}}^{\lambda}$ values are larger than those of T13, T14 and T15, respectively. Comparing $\beta_{\text{HRS}}^{\lambda=1064}$ values of T11–T12 and T0, it can be seen that the T11–T12 values are about 11 times larger than that of T0. For bis-TTF-Ge substituted by CN and CHO units, the β_{HRS} (static and dynamic) values are also larger in the substitution at **b** and **a** positions than for **d**, **c** and **e**.

Table 2 Static ($\lambda = \infty$) and dynamic ($\lambda = 1064$ nm) HRS first hyperpolarizability (β_{HRS} , a.u.) and depolarization ratio (DR), as well as calculated dipole moment (D , Debye), calculated at the CAM-B3LYP/6-311g(d,p) level in Ti ($i = 0$ –36) compounds

| | Ti | μ | DR $^{\lambda=\infty}$ | $\beta_{\text{HRS}}^{\lambda=\infty}$ | DR $^{\lambda=1064}$ | $\beta_{\text{HRS}}^{\lambda=1064}$ |
|----------|-----|-------|------------------------|---------------------------------------|----------------------|-------------------------------------|
| | T0 | 2.048 | 1.503 | 75 | 1.407 | 137 |
| a | T1 | 0.797 | 3.817 | 440 | 4.629 | 1266 |
| b | T2 | 0.955 | 5.247 | 782 | 7.147 | 3397 |
| c | T3 | 0.014 | 1.862 | 314 | 1.720 | 1015 |
| d | T4 | 0.702 | 3.505 | 464 | 5.108 | 2469 |
| e | T5 | 1.005 | 2.34 | 317 | 1.541 | 1140 |
| a | T6 | 4.492 | 3.679 | 263 | 4.278 | 501 |
| b | T7 | 7.508 | 5.729 | 416 | 6.576 | 742 |
| c | T8 | 1.436 | 2.053 | 152 | 1.812 | 246 |
| d | T9 | 4.290 | 3.907 | 231 | 3.067 | 383 |
| e | T10 | 5.674 | 1.781 | 173 | 1.407 | 390 |
| a | T11 | 4.271 | 4.731 | 644 | 5.215 | 1566 |
| b | T12 | 6.626 | 5.387 | 627 | 7.022 | 1374 |
| c | T13 | 1.070 | 2.316 | 371 | 2.322 | 858 |
| d | T14 | 3.643 | 1.915 | 324 | 1.859 | 807 |
| e | T15 | 3.440 | 2.739 | 234 | 1.845 | 629 |
| a | T16 | 3.294 | 2.693 | 180 | 3.256 | 360 |
| b | T17 | 5.625 | 3.913 | 265 | 5.131 | 576 |
| c | T18 | 1.829 | 1.688 | 116 | 1.676 | 206 |
| d | T19 | 2.623 | 2.633 | 150 | 3.137 | 331 |
| e | T20 | 1.501 | 1.633 | 104 | 1.326 | 271 |
| a | T21 | 4.106 | 3.92 | 713 | 4.27 | 2859 |
| b | T22 | 6.091 | 4.499 | 800 | 1.145 | 9638 |
| c | T23 | 2.939 | 2.378 | 709 | 1.902 | 2726 |
| d | T24 | 2.583 | 2.527 | 829 | 1.754 | 12 600 |
| e | T25 | 2.836 | 1.952 | 761 | 0.749 | 19 810 |
| a | T26 | 4.838 | 2.447 | 103 | 1.942 | 185 |
| b | T27 | 3.384 | 4.077 | 327 | 3.741 | 602 |
| c | T28 | 1.694 | 2.793 | 118 | 1.914 | 194 |
| d | T29 | 2.717 | 4.596 | 295 | 4.054 | 581 |
| e | T30 | 4.024 | 1.538 | 115 | 1.422 | 183 |
| a | T31 | 4.919 | 2.813 | 110 | 2.158 | 189 |
| b | T32 | 2.567 | 4.724 | 192 | 4.061 | 369 |
| c | T33 | 0.912 | 4.829 | 110 | 2.265 | 173 |
| d | T34 | 2.014 | 6.843 | 185 | 5.122 | 364 |
| e | T35 | 1.388 | 3.059 | 111 | 2.779 | 158 |
| e | T36 | 4.024 | 1.538 | 116 | 1.422 | 183 |

For T6–T10, T11–T15 and T16–T20 compounds, we observe that the $\beta_{\text{HRS}}^{\lambda=\infty}$ and $\beta_{\text{HRS}}^{\lambda=1064}$ values of bis-TTF-Ge substituted by the acceptor COCN group are larger than that of bis-TTF-Ge substituted by CN and COH group at the same substituent position, respectively.

In static and dynamic regimes, the compounds T21–T25 exhibit larger hyperpolarizability values than the other bis-TTF-Ge compounds, which show that the introduction of the acceptor NO₂ group can effectively enhance $\beta_{\text{HRS}}^{\lambda}$ values. This observation is in line with Gong *et al.*'s study of helicenes⁸⁴ and linear [3]spiro-bifluorenylene.⁸⁵ On the other hand, the $\beta_{\text{HRS}}^{\lambda=\infty}$ decreases slightly from T29 \approx T27 to T25, T21 and T23, respectively, indicating that the substituent position (number) of NO₂ substitutions in bis-TTF-Ge have little effect on the $\beta_{\text{HRS}}^{\lambda=\infty}$ values. On the other hand, the $\beta_{\text{HRS}}^{\lambda=1064}$ values decrease in the order T25 > T24 > T22 > T21 \approx T23, indicating that the $\beta_{\text{HRS}}^{\lambda=1064}$ increases with the number of NO₂ groups in the bis-TTF-Ge compound (see Fig. 5). The $\beta_{\text{HRS}}^{\lambda=1064}$ value of T25 is about 7 times larger than that of T23. Furthermore, the $\beta_{\text{HRS}}^{\lambda=\infty}$ value calculated for T0 (and T36) is about 11 times smaller than that of T21–T25 and $\beta_{\text{HRS}}^{\lambda=1064}$ of T25, T24, T22 and T21 is 145, 92, 70 and 20 times larger than that of T0, respectively.



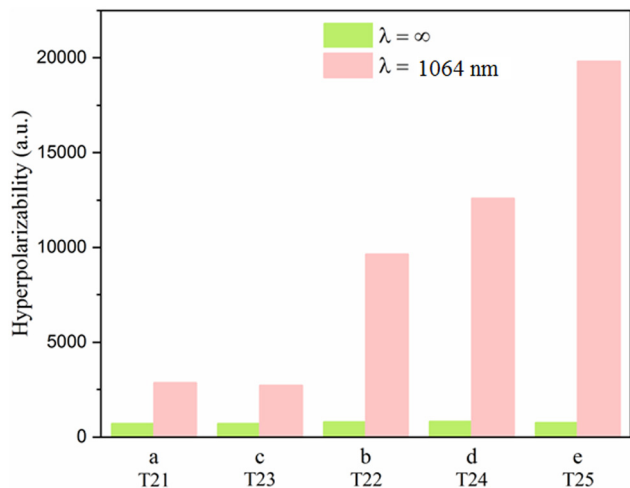


Fig. 5 Static and dynamic hyperpolarizability values for T21–T25 calculated at the CAM-B3LYP/6-311g(d,p) level.

From this study, we observed that the substituent position **b** has a stronger effect on the enhancement the $\beta_{\text{HRS}}^{\lambda}$ value than the **a**, **c**, **d** and **e** substituent positions. Comparing T0 and the bis-TTF-Ge substituent position **b**, it is found that the $\beta_{\text{HRS}}^{\lambda=\infty}$ values of T2, T12, T7, T17, T27 and T32 is about 10, 8, 6, 4, 4 and 3 times larger than that of T0, respectively, and the $\beta_{\text{HRS}}^{\lambda=1064}$ value of these compounds is about 25, 10, 5, 4, 4 and 3 times larger than that of T0, respectively. We conclude that the highest hyperpolarizability value can be obtained by the introduction NO₂, NO or COCN acceptor groups at the **b** position for bis-TTF-Ge.

The experimental study of Bao *et al.*,⁸⁶ shows that the different numbers (mono-, di-, tri-, and tetra-) of ester substituents as well as their position (*trans* and *cis*) have a significant influence on the NLO properties of tetraphenylporphyrins. They indicate that the compounds with four ester groups present a small value of hyperpolarizability. In the static regime, the same results are observed for title compounds, excepting the bis-TTF-Ge substituted with NO₂ group (see Fig. 5 and Table 2).

Generally, in the dynamic regime, the hyperpolarizability is 2–5 times larger than that in the static regime, excepting T22, T24 and T25, where $\beta_{\text{HRS}}^{\lambda=1064}$ is about 26, 15 and 12 times larger than the $\beta_{\text{HRS}}^{\lambda=\infty}$, respectively. The static hyperpolarizability of T1 to T35 is about 2–11 times larger than that of T0.

On the other hand, the TD-DFT results of T22, T24 and T25 show that the $\lambda_{0 \rightarrow 1}$ (between 524 and 554 nm) corresponds to the two-photon resonance value (1048–1108 nm). This value is very close to near-resonant wavelength (1064 nm) causing resonance. The two-photon resonance value of T25 is 1048 nm and that of T22 and T24 is 1108 and 1096 nm, respectively. The resonance value of T25 is the closest to the near-resonant wavelength of 1064 nm and that of T22 and T24 is the most shifted from the near-resonant wavelength. This is the reason why the value of $\beta_{\text{HRS}}^{\lambda=1064}$ of T25 is larger than the value of $\beta_{\text{HRS}}^{\lambda=1064}$ of T24 and T22, respectively. Accordingly, the wavelength resonance is one of the reasons why the value of $\beta_{\text{HRS}}^{\lambda=1064}$ is much larger than that of $\beta_{\text{HRS}}^{\lambda=\infty}$.

On the other hand, the urea molecule is one of the prototypical compounds used in the study of the second-order NLO response of molecules. Therefore it is used frequently as a threshold value for comparative purposes.^{87,88} The HRS hyperpolarizability of urea was calculated at the same level of theory. From our results we observe that the all bis-TTF-Ge derivative showed values for the static and dynamic HRS hyperpolarizability higher than the T0 ($\beta_{\text{HRS}}^{\lambda=\infty} = 75$ a.u. and $\beta_{\text{HRS}}^{\lambda=1064} = 137$ a.u.) and urea ($\beta_{\text{HRS}}^{\lambda=\infty} = 38$ a.u. and $\beta_{\text{HRS}}^{\lambda=1064} = 40$ a.u.).

The depolarization ratio (DR) is an essential parameter for displaying the contribution of the hyper-Rayleigh scattering response. As revealed by the static and dynamic DR values collected in Table 2, the NLO responses of T1, T2, T4, T6, T7, T9, T11, T12, T17, T21, T22, T27, T29, T32, T33 and T34 compounds display a dominant dipolar character, with the exception of T9, T33 compounds ($\lambda = 1064$ nm) dominated by their octupolar component. On the other hand, in our studied bis-TTF-Ge T3, T5, T8, T10, T13, T15, T18, T20, T23, T24, T25, T26, T28, T30, T31, T35 and T36 the octupolar component is dominant. From this study we observed that the (static and dynamic) DR values are more strongly sensitive to the substitution positions than to the nature of the substituent (donor and acceptor). This reveals that the **a**, **b** and **d** substitution positions lead to a dominant dipolar nature of the NLO response; the **b** substitution positions show a larger DR value in the static and dynamic regimes. On the other hand, the title compounds with **c** and **e** substitution positions are octupolar molecules. For the **e** substitution positions, the DR value ($\lambda = \infty, 1064$ nm), close to 1.5 (T10, T18, T20, T30, T36 and T0) characterizes typical octupolar systems. Furthermore, we observed that the DR value at $\lambda = 1064$ nm of T0, T10, T20, T22, T25, T30 and T36 is less than 1.5, indicating that those compounds are close to resonance.

On the other hand, we studied the correlation between the energy gaps (hardness) of the title compounds and their hyperpolarizability in the static regime. The results show that $\beta_{\text{HRS}}^{\lambda}$ values are increased with the decrease of the bis-TTF-Ge energy gaps (the correlation factor is 0.832, see Fig. S4, ESI†). Taking T24 as an example, the energy gap of T24 is the smallest (1.819 eV) but its hyperpolarizability value is the largest ($\beta_{\text{HRS}}^{\lambda=1064} = 829$ a.u.), which is in good agreement with the literature.^{89,90}

In order to understand the nonlinear optical origins of studied compounds, the excitation energy ($\Delta E_{0 \rightarrow n}$) and wavelength ($\Delta \lambda_{0 \rightarrow n}$), oscillator strengths ($f_{0 \rightarrow n}$), transfer distance charges (d^{CT}), charge transfer (q^{CT}) and transition dipole moment ($\Delta \mu_{0 \rightarrow n}$) calculated for the crucial singlet excited states are summarized in Table 3, with more details in Table S1 (ESI†), and the corresponding electron density difference maps (EDDMs) are shown in Fig. S2 (ESI†).

The charge transfer involves both $n \rightarrow \pi^*$ and $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions, the main factor being the conjugation of the p electrons through the delocalization domain.

From the EDDM of bis-TTF-Ge substituted with acceptor groups (T1–T5 (R: NO), T11–T15 (R: COCN) and T21–T25 (R: NO₂)), it can be observed that there is obvious CT from the TTF fragment to the substituted groups (R) at the other TTF



Table 3 Vertical transition energy ($\Delta E_{0 \rightarrow n}$, eV) and wavelength ($\Delta \lambda_{0 \rightarrow n}$, nm), oscillator strengths ($f_{0 \rightarrow n}$, dimensionless), charge transfer (q^{CT} , |e|), charge transfer distance (d^{CT} , Å), and dipole moment variation ($\Delta \mu_{0 \rightarrow n}$, D) associated with the $S_0 \rightarrow S_n$ ($S_{0 \rightarrow n}$) transition, as calculated at the CAM-B3LYP/6-311g(d,p) in Ti compounds

| Ti | $S_{0 \rightarrow n}$ | $\Delta E_{0 \rightarrow n}$ | $\Delta \lambda_{0 \rightarrow n}$ | $f_{0 \rightarrow n}$ | q^{CT} | d^{CT} | $\Delta \mu_{0 \rightarrow n}$ |
|-----|------------------------|------------------------------|------------------------------------|-----------------------|-----------------|-----------------|--------------------------------|
| T0 | $S_{0 \rightarrow 1}$ | 3.096 | 400 | 0.003 | 0.821 | 0.035 | 0.054 |
| T1 | $S_{0 \rightarrow 1}$ | 1.706 | 727 | 0.001 | 0.891 | 8.636 | 36.946 |
| | $S_{0 \rightarrow 7}$ | 3.218 | 385 | 0.079 | 0.707 | 9.586 | 32.559 |
| T2 | $S_{0 \rightarrow 13}$ | 3.892 | 318 | <0.001 | 0.999 | 16.977 | 81.427 |
| | $S_{0 \rightarrow 16}$ | 4.303 | 307 | 0.126 | 0.618 | 6.649 | 19.741 |
| T3 | $S_{0 \rightarrow 1}$ | 1.896 | 654 | 0.001 | 0.888 | 11.586 | 49.439 |
| | $S_{0 \rightarrow 13}$ | 3.999 | 310 | 0.162 | 0.508 | 2.906 | 7.095 |
| T4 | $S_{0 \rightarrow 17}$ | 3.921 | 316 | <0.001 | 0.997 | 17.038 | 81.612 |
| | $S_{0 \rightarrow 20}$ | 4.010 | 309 | 0.125 | 0.576 | 6.199 | 17.151 |
| T5 | $S_{0 \rightarrow 1}$ | 1.831 | 677 | <0.001 | 0.805 | 6.489 | 25.050 |
| | $S_{0 \rightarrow 5}$ | 2.725 | 455 | 0.046 | 0.794 | 1.452 | 5.526 |
| T6 | $S_{0 \rightarrow 1}$ | 3.070 | 404 | 0.003 | 0.872 | 6.729 | 28.067 |
| | $S_{0 \rightarrow 7}$ | 4.003 | 307 | 0.167 | 0.631 | 7.18 | 20.478 |
| T7 | $S_{0 \rightarrow 1}$ | 3.051 | 406 | 0.002 | 0.871 | 6.634 | 27.747 |
| | $S_{0 \rightarrow 7}$ | 4.028 | 308 | 0.163 | 0.623 | 5.961 | 17.829 |
| T8 | $S_{0 \rightarrow 1}$ | 3.132 | 396 | 0.004 | 0.792 | 1.963 | 7.467 |
| | $S_{0 \rightarrow 7}$ | 4.074 | 304 | 0.429 | 0.513 | 0.320 | 0.784 |
| T9 | $S_{0 \rightarrow 5}$ | 3.421 | 362 | 0.042 | 0.781 | 4.721 | 17.702 |
| | $S_{0 \rightarrow 12}$ | 4.304 | 288 | 0.178 | 0.593 | 3.380 | 9.545 |
| T10 | $S_{0 \rightarrow 1}$ | 3.086 | 402 | 0.005 | 0.747 | 6.418 | 23.035 |
| | $S_{0 \rightarrow 13}$ | 4.305 | 288 | 0.204 | 0.594 | 4.507 | 12.859 |
| T11 | $S_{0 \rightarrow 13}$ | 4.238 | 293 | 0.141 | 0.601 | 4.082 | 11.783 |
| T12 | $S_{0 \rightarrow 20}$ | 4.200 | 295 | 0.205 | 0.708 | 7.483 | 25.392 |
| T13 | $S_{0 \rightarrow 17}$ | 4.309 | 288 | 0.764 | 0.575 | 1.699 | 4.684 |
| T14 | $S_{0 \rightarrow 9}$ | 3.790 | 327 | 0.100 | 0.752 | 4.598 | 16.609 |
| T15 | $S_{0 \rightarrow 8}$ | 3.528 | 351 | 0.041 | 0.912 | 6.937 | 30.399 |
| T16 | $S_{0 \rightarrow 1}$ | 3.082 | 402 | 0.003 | 0.838 | 6.540 | 26.862 |
| | $S_{0 \rightarrow 7}$ | 4.020 | 308 | 0.221 | 0.610 | 3.628 | 10.635 |
| T17 | $S_{0 \rightarrow 1}$ | 3.065 | 404 | 0.003 | 0.869 | 6.778 | 28.212 |
| | $S_{0 \rightarrow 7}$ | 4.032 | 307 | 0.173 | 0.650 | 8.709 | 27.195 |
| T18 | $S_{0 \rightarrow 1}$ | 3.119 | 398 | 0.003 | 0.800 | 1.281 | 4.946 |
| | $S_{0 \rightarrow 7}$ | 4.018 | 309 | 0.295 | 0.558 | 0.723 | 1.945 |
| T19 | $S_{0 \rightarrow 1}$ | 3.117 | 398 | 0.004 | 0.831 | 5.726 | 22.867 |
| | $S_{0 \rightarrow 8}$ | 4.091 | 303 | 0.172 | 0.669 | 5.704 | 18.314 |
| T20 | $S_{0 \rightarrow 1}$ | 3.125 | 397 | 0.004 | 0.786 | 3.243 | 4.816 |
| | $S_{0 \rightarrow 7}$ | 4.074 | 304 | 0.386 | 0.581 | 0.315 | 0.879 |
| T21 | $S_{0 \rightarrow 1}$ | 2.854 | 434 | 0.083 | 0.831 | 5.372 | 21.438 |
| | $S_{0 \rightarrow 14}$ | 4.207 | 295 | <0.001 | 0.999 | 15.939 | 76.256 |
| T22 | $S_{0 \rightarrow 6}$ | 3.421 | 362 | <0.001 | 0.969 | 15.746 | 73.084 |
| | $S_{0 \rightarrow 11}$ | 3.971 | 312 | 0.113 | 0.883 | 6.229 | 26.408 |
| T23 | $S_{0 \rightarrow 1}$ | 2.867 | 432 | 0.123 | 0.829 | 3.650 | 14.512 |
| T24 | $S_{0 \rightarrow 2}$ | 2.869 | 432 | 0.034 | 0.828 | 5.318 | 22.476 |
| | $S_{0 \rightarrow 8}$ | 3.603 | 344 | <0.001 | 0.999 | 15.685 | 75.300 |
| T25 | $S_{0 \rightarrow 2}$ | 2.366 | 524 | 0.036 | 0.383 | 7.626 | 30.538 |
| | $S_{0 \rightarrow 9}$ | 3.811 | 325 | <0.001 | 0.916 | 13.204 | 58.126 |
| T26 | $S_{0 \rightarrow 1}$ | 3.083 | 402 | 0.003 | 0.875 | 6.448 | 26.428 |
| | $S_{0 \rightarrow 7}$ | 4.030 | 308 | 0.332 | 0.536 | 4.420 | 11.286 |
| T27 | $S_{0 \rightarrow 1}$ | 3.020 | 411 | 0.002 | 0.877 | 6.741 | 28.401 |
| | $S_{0 \rightarrow 7}$ | 3.993 | 311 | 0.135 | 0.744 | 8.137 | 29.066 |
| T28 | $S_{0 \rightarrow 1}$ | 3.050 | 406 | 0.002 | 0.852 | 6.211 | 25.277 |
| T29 | $S_{0 \rightarrow 1}$ | 3.026 | 410 | 0.002 | 0.874 | 6.746 | 28.277 |
| | $S_{0 \rightarrow 7}$ | 4.002 | 309 | 0.151 | 0.738 | 8.838 | 31.299 |
| T30 | $S_{0 \rightarrow 1}$ | 3.039 | 408 | 0.002 | 0.873 | 6.537 | 27.177 |
| | $S_{0 \rightarrow 7}$ | 4.016 | 309 | 0.146 | 0.734 | 6.854 | 24.012 |
| T31 | $S_{0 \rightarrow 1}$ | 3.081 | 402 | 0.003 | 0.870 | 6.972 | 29.120 |
| | $S_{0 \rightarrow 7}$ | 4.023 | 308 | 0.319 | 0.593 | 7.924 | 22.565 |
| T32 | $S_{0 \rightarrow 1}$ | 3.027 | 410 | 0.002 | 0.893 | 7.276 | 31.218 |
| | $S_{0 \rightarrow 7}$ | 3.998 | 310 | 0.201 | 0.749 | 9.054 | 32.562 |
| T33 | $S_{0 \rightarrow 1}$ | 3.089 | 401 | 0.003 | 0.843 | 4.628 | 18.658 |
| | $S_{0 \rightarrow 7}$ | 4.021 | 308 | 0.420 | 0.522 | 3.447 | 8.593 |
| T34 | $S_{0 \rightarrow 1}$ | 3.026 | 410 | 0.003 | 0.896 | 7.178 | 30.898 |
| | $S_{0 \rightarrow 7}$ | 3.981 | 311 | 0.219 | 0.689 | 8.247 | 27.285 |
| T35 | $S_{0 \rightarrow 1}$ | 3.055 | 406 | 0.003 | 0.869 | 5.083 | 21.208 |
| | $S_{0 \rightarrow 7}$ | 3.989 | 311 | 0.315 | 0.568 | 2.059 | 5.619 |
| T36 | $S_{0 \rightarrow 1}$ | 3.083 | 401 | 0.003 | 0.843 | 4.578 | 18.492 |

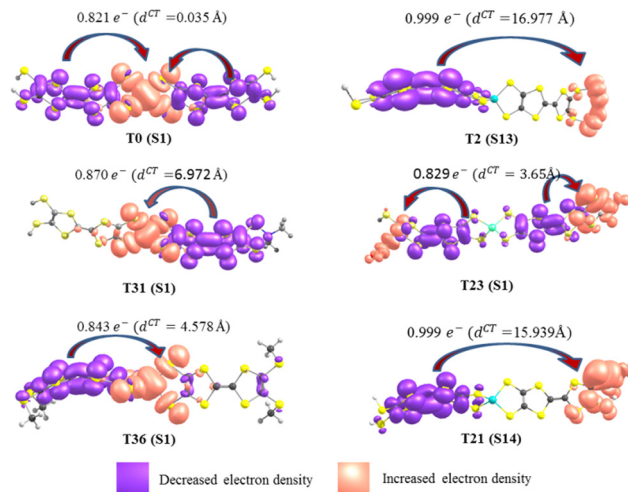


Fig. 6 Electron density difference maps of T0, T2, T21, T22, T31 and T36 compounds from the ground state to the crucial excited state $S_0 \rightarrow S_n$ (S_1 , S_{13} , S_1 , S_1 , S_1 and S_{14} , respectively), plotted using 0.008 a.u. isovalues.

fragment. These transitions are dominated by an electronic excitation from the HOMO to the LUMO and have high charge transfer parameters (q^{CT} , d^{CT} and $\Delta \mu_{0 \rightarrow n}$) character which is the necessary condition to obtain a high NLO response. On the other hand, the CT characters of T6–T10, T16–T20 and T26–T36 are from the TTF fragment (rings) to the 4S-Ge unit and these transitions are also associated with a HOMO \rightarrow LUMO excitation with fewer charge transfer parameters than the other compounds (see Table 3, Fig. S2 and Table S1, ESI †). For instance, the dipole moment variation of T21 (76.26 D) is due to a transferred excitation charge $q^{\text{CT}} = 0.999 |e|$ and a larger associated CT distance ($d^{\text{CT}} = 15.94 \text{ \AA}$, $S_r = 0$) than that of T31 ($q^{\text{CT}} = 0.87 |e|$, $d^{\text{CT}} = 6.97 \text{ \AA}$; $S_r = 0.367$ and $\Delta \mu_{0 \rightarrow 1} = 29.12 \text{ D}$). The relatively small d^{CT} and $\Delta \mu_{0 \rightarrow n}$ values are obtained for bis-TTF-Ge with the substitution donor or acceptor at position c. This can be attributed to the CT from the TTF to the substituted group on the same fragment; see for example T23 in Fig. 6. In contrast, T0 undergoes a moderate CT excitation ($q^{\text{CT}} = 0.821 |e|$) with a weak CT distance and small dipole moment variation ($d^{\text{CT}} = 0.035 \text{ \AA}$ and $\Delta \mu_{0 \rightarrow 1} = 0.054 \text{ D}$) (see Fig. 6). Furthermore, the title compounds show a nice correlation between HRS hyperpolarizability and the largest dipole moment variation (Fig. 7). Also, there is a good correlation between $\beta_{\text{HRS}}^{\lambda=\infty}$ and $\beta_{\text{HRS}}^{\lambda=1064}$, except for T2, T4 and T5 (Fig. 8).

Two-level model analyses for hyperpolarizability

The sum-over-states (SOS) method is one of the most commonly used methods for theoretical estimation of hyperpolarizability.^{91–96} The full form of the SOS formula of component ABC of hyperpolarizability is defined as

$$\beta_{xyz}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2) = \hat{P}[x(-\omega_\sigma), y(\omega_1), z(\omega_2)] \times \sum_{i \neq 0} \sum_{j \neq 0} \frac{\mu_{0i}^x \overline{\mu_{ij}^y} \mu_{j0}^z}{(\Delta_i - \omega_\sigma)(\Delta_j - \omega_2)}$$



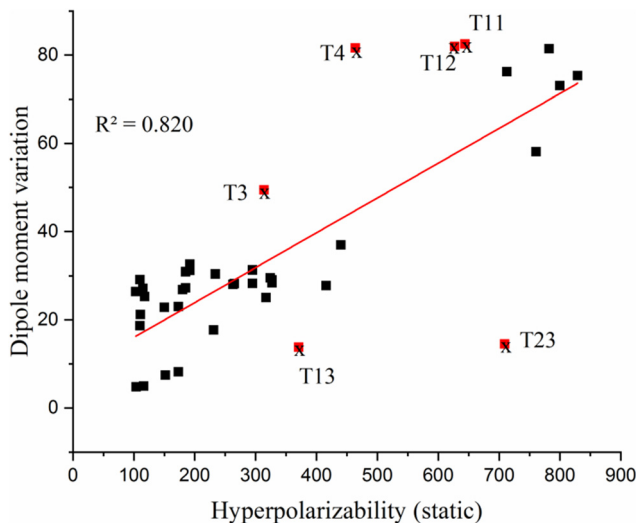


Fig. 7 Correlation between HRS hyperpolarizability ($\beta_{\text{HRS}}^{\text{static}}$) and dipole moment variation ($\Delta\mu_{0\rightarrow}$). (T3, T4, T11, T13 and T23 are exceptions).

where $\mu_{ij}^x = \langle i | \hat{\mu}^x | j \rangle$, $\overline{\mu_{ij}^x} = \mu_{ij}^x - \mu_{00}^x \delta_{ij}$, $\omega_\sigma = \sum_i \omega_i$, ω is the energy of external fields, and $\omega = 0$ corresponds to the static electric field; A_i stands for excitation energy of state i with respect to the ground state (0). \hat{P} is the permutation operator that acts on the xyz indices of the β -components. μ_{ij}^x is the x component of the transition dipole moment between state i and state j .

Molecular NLO responses of material is intimately related to the electronic absorption properties and through the two-level model established by Oudar and Chemla the static hyperpolarizabilities β can be expressed as^{97,98}

$$\beta_0 \propto \frac{f \times \Delta\mu}{\Delta E^3}$$

where ΔE , f and $\Delta\mu$ are the excitation energy, oscillator strength and difference of dipole moment between the ground state and

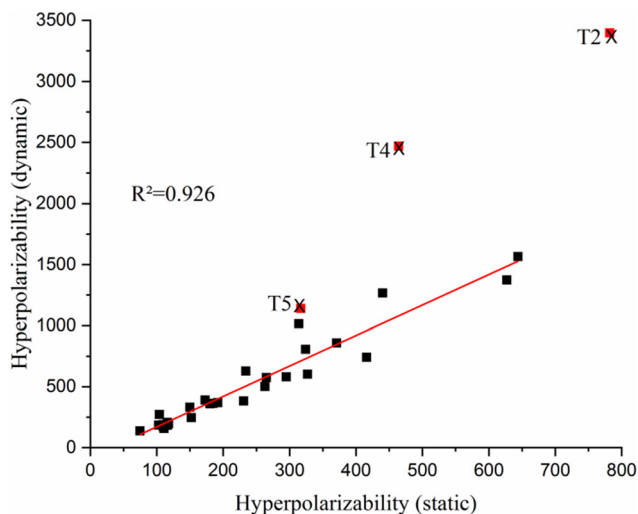


Fig. 8 Correlation between static and dynamic hyperpolarizability, T2, T4 and T5 are exceptions.

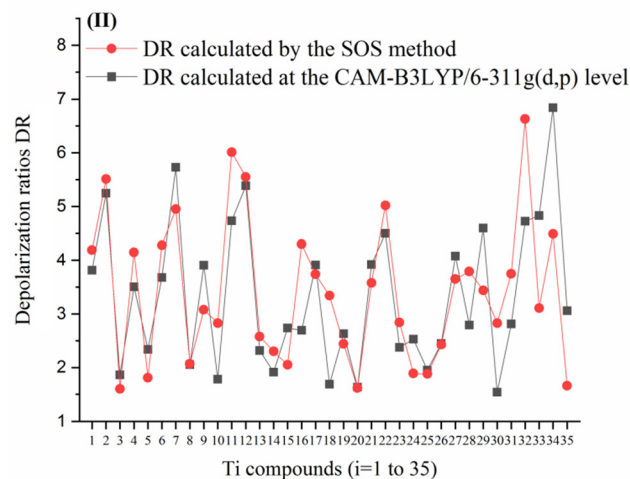
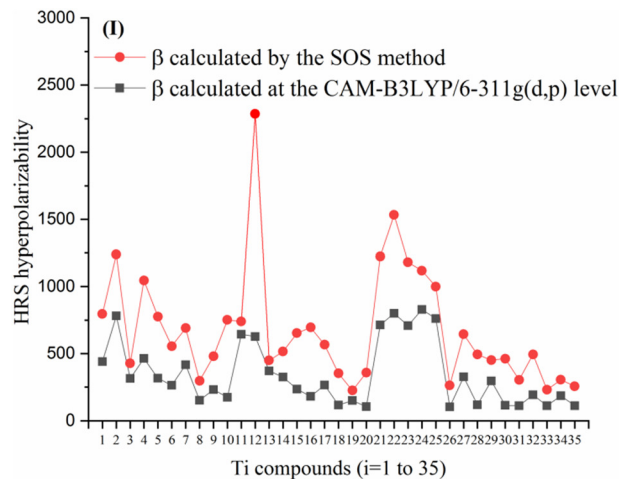


Fig. 9 (I) Calculated static first-hyperpolarizabilities of Ti compounds by using the SOS method and at the CAM-B3LYP/6-311g(d,p) level; (II) depolarization ratios DR of Ti compounds calculated via the SOS method and at the CAM-B3LYP/6-311g(d,p) level.

the excited state, respectively. According to this relation, it is observed that the static hyperpolarizability (β_0) is inversely proportional to ΔE^3 , demonstrating that lower excited energy (ΔE), greater dipole moment ($\Delta\mu$) and oscillator strength (f) will lead to the largest β_0 of compounds.

Furthermore, it is well known that the molecular NLO properties calculated using the SOS method are closely related to the number of excited states;⁹⁹ therefore in our study we plotted the relationship between the first hyperpolarizability (β^{SOS}) and 100 excited states (Fig. S5, ESI[†]). Generally, these graphs demonstrate that 100 excited states are sufficient for the convergence of the β^{SOS} value. As shown in Table S2 and Fig. S5 (ESI[†]) the introduction of the substituent group at the **b** position can increase the hyperpolarizability values more than at the other positions, and the NO₂, NO and COCN acceptor groups, lead to the largest values. This prediction agrees well with hyperpolarizability calculated by CAM-B3LYP/6-311g(d,p).

In addition, the two-level analysis discloses that the excited state S7 makes a dominant contribution to the hyperpolarizability value of compounds T6, T7, T8, T16–T18, T20 and T26–



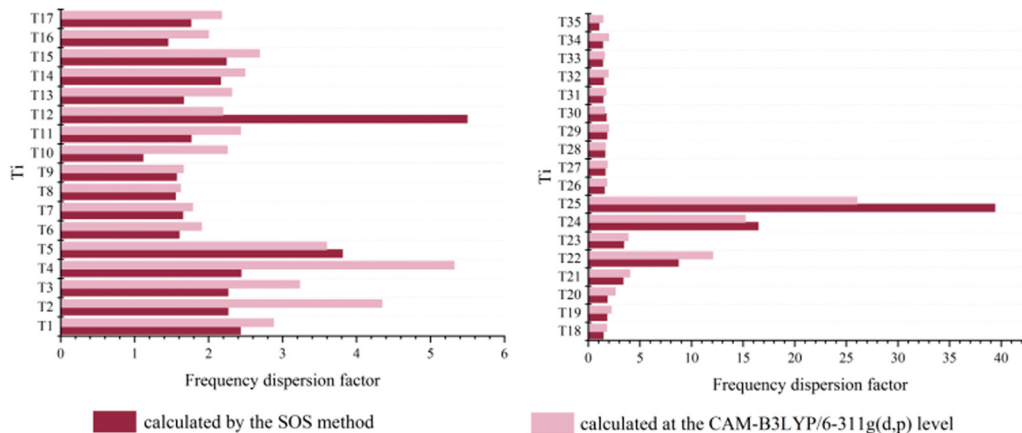


Fig. 10 Variation of the frequency dispersion factor of bis-TTF-Ge derivatives calculated by SOS method and at the CAM-B3LYP/6-311g(d,p) level.

T35; the crucial excited states S12, S13, S12, S13, S20 and S17 with largest hyperpolarizability in compounds T9, T10, T19, T11, T12, and T13 respectively; these transitions can be assigned to the CT from TTF fragment (rings) to the 4S-Ge unit (see Tables S1 and S2, ESI[†]). For systems T1–T5 the dominant contribution to hyperpolarizability values can be assigned to S7, S18, S23, S22 and S5, respectively, and are mainly made up of CT from TTF fragment to the NO groups at the other TTF fragment. For compounds T21 to T25 the excited states S1, S11, S1, S2 and S2, respectively, with CT from the TTF fragment to NO₂ groups make large contributions to the hyperpolarizability value. For compounds, T14 to T15 the crucial excited state is S9 and S8 respectively, with CT from the TTF fragment to COCN groups have (see Tables S1, S2 and Fig. S2, ESI[†]). On the other hand, SOS calculations show that the local excitation transition at ~266 nm of title compounds (noted in italic in Table S2, ESI[†]) exhibit a small hyperpolarizability value and a large dipole moment variation. These results agree well with the character of the electronic transition that we have noted before (in the section of nonlinear optical properties and Table 3).

As can be seen from Table S2 and Fig. 9, as a whole, the hyperpolarizability $\beta_{\text{HRS}}^{\text{SOS}}$ and ratio DR^{SOS} values (calculated DR^{SOS} ratio and $\beta_{\text{HRS}}^{\text{SOS}}$ based on the hyperpolarizability tensor derived by the SOS formula) qualitatively reproduce the general trend of the HRS hyperpolarizabilities and DR character (Table 2) with a few exceptions resulting from the limitation of the SOS method. On the other hand, it is worth stressing that the SOS method obviously overestimates the hyperpolarizability and DR value of *Ti* compounds (Fig. 9(I) and (II)).

Furthermore, the frequency dispersion factor (FDF) between static and dynamic at a definite wavelength $\lambda = 1064$ nm depicted by the ratio $\beta^{1064}/\beta^{\infty}$, namely FDF_{HRS} and $\text{FDF}_{\text{HRS,SOS}}$, are calculated from the results in the Table 2 and Table S2 (ESI[†]), respectively and are presented in Fig. 10. From this Fig. 10, as expected, both FDF_{HRS} and $\text{FDF}_{\text{HRS,SOS}}$ follow the same trend and in addition, the FDF_{HRS} values are quite close to the $\text{FDF}_{\text{HRS,SOS}}$ values, with the exception of T2, T4, T12, T22 and T25. On the other hand, we can observe that the dispersion of optical nonlinearity of T24, T25 and T22 have maximum

frequency dispersion factor at $\lambda = 1064.8$ nm, confirming their great nonlinear optical properties, in contrast to the other compounds (dispersion factor from ~1 to 5.5). It is important to highlight that the SOS method consistently produces large hyperpolarizability and small FDF values of compound bis-TTF-Ge. Indeed, all the compounds containing NO₂ substituent(s) (and, to a smaller extent, containing NO) are much more hyperpolarizable at 1064 nm frequency than in static regime, whereas with other substituents, the difference is not significant. This may be related to the NO₂ lone pairs, which may be more mobile through the molecular systems.

To summarize, the large HRS hyperpolarizabilities origin of bis-TTF-Ge substituted with acceptor groups come from the CT from the TTF fragment towards the acceptor group located on the second TTF unit. In the meantime, the values of the CT from the TTF to the acceptor group located on the same TTF fragment are weak, whereas the NLO origin of bis-TTF-Ge substituted with donor originates a CT from TTF fragment to the 4S-Ge unit.

Conclusions

The structural properties, reactivity parameters, and linear and nonlinear optical properties of 37 bis-TTF-Ge derivatives differing by a donor and acceptor substitution on the TTF fragment have been investigated by using DFT and TD-DFT calculations. These calculations were performed at the CAM-B3LYP/6-311g(d,p) level and using the sum-over-states (SOS) approach in both static and dynamic regimes.

Our results indicate that the bis-TTF-Ge hardness can effectively be reduced when substituent positions are substituted with an acceptor group (NO, NO₂, and COCN). Furthermore, the **b** substituent position leads to a smaller hardness than the **d**, **e**, **a** and **c** substituent positions. The electronic excitation properties of the title compounds can be described as a mixed transition of intra-TTF charge transfer (ICT) and charge transfer (CT) from TTF to the 4S-Ge unit, TTF to the acceptor group (NO₂, NO and COCN) and TTF to TTF. For example, the electronic transition at ~266 nm is a local excitation with a



relatively small d^{ct} and large S_{r} indexes. The transition HOMO \rightarrow LUMO of bis-TTF-Ge with the acceptor substituent (R = NO, COCN and NO₂) at positions **a**, **b** and **d** is a non-local excitation with large dipole moment variation and a small S_{r} index ($S_{\text{r}} \sim 0$). In the case of bis-TTF-Ge with a donor substituent (R: NH₂ and NMe₂) at positions **a**, **b** and **d**, the transition HOMO \rightarrow LUMO from the TTF fragment to 4S-Ge shows moderate values of the transition dipole moment and S_{r} indexes ($S_{\text{r}} = \sim 0.3$) when we compare it with the results of an acceptor substituent.

All bis-TTF-Ge derivatives showed values for the static and dynamic HRS hyperpolarizability higher than T0 and urea.

The quantum chemical calculations indicate that the position and the nature (donor/acceptor) of the substituent have strong effects on the NLO responses. The introduction of a substituent group at the **b** position induces a greater increase of the first hyperpolarizability and the acceptor NO₂, NO and COCN groups show a large value of HRS hyperpolarizability which indicate that the acceptor group has a stronger effect on the second order NLO than the donor group. On the other hand, the compounds with **c** and **e** substitution positions are octupolar molecules and **a**, **b** and **d** substitution positions lead to a dominant dipolar nature of the NLO response.

The large first hyperpolarizability origin comes from the CT from the TTF fragment towards the acceptor group located on the second TTF unit. On the other hand, the $\beta_{\text{HRS}}^{\lambda \rightarrow \infty}$ values of compounds T21–T25 are high and relatively close, indicating that the introduction of the acceptor NO₂ group at any substituent position can effectively enhance the first hyperpolarizability. Interestingly, the $\beta_{\text{HRS}}^{\lambda \rightarrow 1064}$ of bis-TTF-Ge substituted with the NO₂ group increases with the number of NO₂ in the TTF fragment.

Finally, it is important to emphasize that the intrinsic asymmetric geometry of the bis-TTF-Ge can tune the second order NLO response through the nature, position and number of the substituent group at the TTF fragment, as well as by the S_{r} index.

On the other hand, our study suggests that these compounds can be used as new materials for developing nonlinear second order photonic devices. Furthermore, the bis-TTF-Ge compounds substituted with the an acceptor group may become excellent candidates for second order NLO materials, which will also promote the evolution of high technology applications.

Author contributions

All the authors discussed the results. Dalila Kamli: calculations achievements, data interpretation, draft writing. Douniazed Hannachi: project initiation, conceptualization, calculations supervision, data interpretation, draft writing. Djamilia Samsar: calculations, data interpretation, draft writing. Henry Chermette: calculations, data interpretation, draft writing.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the GENCI/CINES for HPC resources/computer time (Project cpt2130), and the PSMN of the ENS-Lyon for computing resources.

Notes and references

- 1 P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters and G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.*, 1961, **7**, 118–119.
- 2 Y. R. Shen and G. Z. Yang, *The Supercontinuum Laser Source: The Ultimate White Light*, 1989, pp. 1–32.
- 3 C. Andraud and O. Maury, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, 4357–4371.
- 4 T. H. Maiman, *Nature*, 1960, **187**, 493–494.
- 5 R. J. Collins, D. F. Nelson, A. L. Schawlow, W. Bond, C. G. B. Garrett and W. Kaiser, *Phys. Rev. Lett.*, 1960, **5**, 303–305.
- 6 M. S. Kodikara, R. Stranger and M. G. Humphrey, *Coord. Chem. Rev.*, 2018, **375**, 389–409.
- 7 Y. Y. Liang, B. Li, X. Xu, F. Long Gu and C. Zhu, *J. Comput. Chem.*, 2019, **40**, 971–979.
- 8 N. Baggi, E. Garoni, A. Colombo, C. Dragonetti, S. Righetto, D. Roberto, J. Boixel, V. Guerchais and S. Fantacci, *Polyhedron*, 2018, **140**, 74–77.
- 9 C. Andraud, F. Cyril, B. Olivier, H. Chermette and P. L. Baldeck, *Adv. Polym. Sci.*, 2008, **214**, 149–203.
- 10 Z. R. Khan, M. Shkir, V. Ganesh, S. AlFaify, I. S. Yahia and H. Y. Zahran, *J. Electron. Mater.*, 2018, **47**, 5386–5395.
- 11 K. Iliopoulos, O. Krupka, D. Gindre and M. Salle, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 14343–14345.
- 12 M. Homocianu, A. Airinei, C. Hamciuc and A. M. Ipate, *J. Mol. Liq.*, 2019, **281**, 141–149.
- 13 M. Nakano, R. Kishi, N. Nakagawa, S. Ohta, H. Takahashi and S. Furukawa, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 4238–4243.
- 14 E. Cariati, C. Dragonetti, E. Lucenti, F. Nisic, S. Righetto and E. Tordin, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 1608–1610.
- 15 F. Ricci, F. Elisei, P. Foggi, A. Marrocchi, A. Spalletti and B. Carlotti, *J. Phys. Chem.*, 2016, **120**, 23726–23739.
- 16 W. Feng, K. Liu, J. Zang, J. Xu, H. Peng, L. Ding, T. Liu and Y. Fang, *J. Phys. Chem. B*, 2021, **125**, 11540–11547.
- 17 Y. Lee, S. Jeon and M. Cho, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 10921–10927.
- 18 F. Ibersiene, D. Hammoutène, A. Boucekkine, C. Katan and M. Blanchard-desce, *J. Mol. Struct.*, 2008, **866**, 58–62.
- 19 S. Wang, Y. Wang and C. Cai, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 5589–5595.
- 20 D. Hannachi, M. F. Haroun, A. Khireddinea and H. Chermette, *New J. Chem.*, 2019, **43**, 14377.
- 21 M. Zaidi, D. Hannachi and H. Chermette, *Inorg. Chem.*, 2021, **60**, 6616–6632.
- 22 M. Fontani, A. Colombo, C. Dragonetti, S. Righetto, D. Roberto and D. Marinotto, *Inorganics*, 2020, **8**, 1–12.
- 23 A. Yasin, V. S. Nair, M. H. Ab Rahim, Y. Yamaoka, C. S. Yelleswarapu and R. Jose, *J. Mater. Chem. C*, 2021, **9**, 17461–17470.



- 24 A. Ahsin and K. Ayub, *J. Nanostruct. Chem.*, 2022, **12**, 529–545.
- 25 A. Ahsan and K. Ayub, *Opt. Laser Technol.*, 2020, **129**, 106298.
- 26 A. Ahsan, S. Sarfaraz, F. Fayyaz, M. Asghar and K. Ayub, *J. Mol. Liq.*, 2022, **350**, 118504.
- 27 A. Ahsan and K. Ayub, *J. Mol. Liq.*, 2020, **297**, 36–40.
- 28 C. Katan, P. Savel, B. M. Wong, T. Roisnel and V. Dorcet, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 9064–9073.
- 29 L. Ji, R. Edkins, L. Sewell, A. Beeby, A. S. Batsanov, K. Fucke, M. Drafz, J. A. K. Howard, O. Moutounet, L. Ji, R. Edkins, L. Sewell, A. Beeby and A. S. Batsanov, *Chem. – Eur. J.*, 2014, **20**, 13618–13635.
- 30 A. Ahsin, A. B. Shah and K. Ayub, *RSC Adv.*, 2021, **12**, 365–377.
- 31 P. S. Halasyamani and W. Zhang, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 12077–12085.
- 32 F. Wudl, G. M. Smith and E. J. Hufnagel, *J. Chem. Soc. D*, 1970, 1453–1454.
- 33 F. Wudl, D. Wobschall and E. J. Hufnagel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 670–672.
- 34 C. Marcovicz, R. C. Ferreira, A. B. S. Santos, A. S. Reyna, C. B. De Araújo, I. Malvestiti and E. H. L. Falcão, *Chem. Phys. Lett.*, 2018, **702**, 16–20.
- 35 K. Iliopoulos, R. Czaplicki, H. El Ouazzani, J. Y. Balandier, M. Chas, S. Goeb, M. Sallé, D. Gindre, K. Iliopoulos, R. Czaplicki, H. El Ouazzani, J. Y. Balandier, M. Chas, S. Goeb and M. Sallé, *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **97**, 101104.
- 36 C. Liu, W. Guan, P. Song, L. Yan and Z. Su, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 6548–6554.
- 37 A. Ayadi, A. Szukalski, A. El-ghayoury, K. Haupa, N. Zouari, J. Myśliwiec, F. Kajzar, B. Kulyk and B. Sahraoui, *Dyes Pigm.*, 2016, **138**, 255–266.
- 38 A. Jana, M. Ishida, J. S. Park, J. O. Jeppesen and J. L. Sessler, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 2641–2710.
- 39 S. Muhammad, *J. Mol. Graphics Modell.*, 2015, **59**, 14–20.
- 40 O. Oms, P. Mialane, I. Ledoux, L. Ruhlmann, D. Lorcy and A. Dolbecq, *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 3742–3752.
- 41 C. Goze, N. Dupont, E. Beitler, C. Leiggenger, H. Jia, P. Monbaron, S. Liu, A. Neels, A. Hauser, S. Decurtins, C. Suisse and D. Microtechnique, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 11010–11017.
- 42 C. Goze, C. Leiggenger, S. Liu, L. Sanguinet, E. Levillain, A. Hauser and S. Decurtins, *ChemPhysChem*, 2007, **8**, 1504–1512.
- 43 C. Liu, M. Gao, S. Liu and D. Zhang, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 42311–42321.
- 44 H. Tanaka, *Science*, 2001, **291**, 285–287.
- 45 L. Valade, J. Legros, M. Bousseau and P. Cassoux, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1985, 783–794.
- 46 K. Miwa, H. Ikuta, H. Hinode, T. Uchida and M. Wakihara, *J. Solid State Chem.*, 1996, **125**, 178–181.
- 47 C. J. Calzado, B. Rodríguez-García, J. R. Galán Mascarós and N. C. Hernández, *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 7077–7089.
- 48 A. Avramopoulos, H. Reis, G. A. Mousdis and M. G. Papadopoulos, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013, 4839–4850.
- 49 A. Avramopoulos, H. Reis, N. Otero, P. Karamanis, C. Pouchan and M. G. Papadopoulos, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 9419–9435.
- 50 M. Majumder and A. Misra, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 19007–19016.
- 51 A. Avramopoulos, N. Otero, H. Reis, P. Karamanis and M. G. Papadopoulos, *J. Mater. Chem. C*, 2018, **6**, 91–110.
- 52 A. Ahsin and A. B. Shah, *RSC Adv.*, 2022, **12**, 365–377.
- 53 M. T. Baei and M. Koochi, *Heteroat. Chem.*, 2018, 1–14.
- 54 E. Tahmasebi, E. Shakerzadeh and Z. Biglari, *Appl. Surf. Sci.*, 2016, **363**, 197–208.
- 55 C. C. Fonkem, G. W. Ejuh, F. T. Nya, R. A. Y. Kamsi, Y. T. Assatse and J. M. B. Ndjaka, *Chin. J. Phys.*, 2019, **4**, 207–212.
- 56 M. Kurban and M. Kurban, *J. Alloys Compd.*, 2019, **802**, 25–35.
- 57 E. Shakerzadeh, N. Barazesh and S. Zargar, *Superlattices Microstruct.*, 2014, **76**, 264–276.
- 58 A. Slodek, G. Schnurpfeil and D. Wöhrle, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2017, **21**, 1–13.
- 59 S. Soleimani-amiri, *J. Chin. Chem. Soc.*, 2018, **65**, 1–12.
- 60 X. Li, S. Li, H. Ren, J. Yang and Y. Tang, *Nanomater. Artic.*, 2017, **1**, 1–15.
- 61 K. K. Ueda Kazumasa, Y. Masaru, S. Toyonari, F. Hideo, U. Akito and Y. Kyuya, *Chem. Lett.*, 1997, 461–462.
- 62 T. Yanai, D. P. Tew and N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **393**, 51–57.
- 63 G. A. Petersson and A.-L. Mohammad, *J. Chem. Phys.*, 1991, **9**, 6081–6090.
- 64 G. A. Petersson, A. Bennett, T. G. Tensfeldt, M. A. Al-Laham, W. A. Shirley and J. Mantzaris, *J. Chem. Phys.*, 1988, **89**, 2193–2218.
- 65 M. J. Frisch, *et al.*, *Gaussian 09, Revision B.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- 66 R. A. Kendall, T. H. Dunning and R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 6796–6806.
- 67 C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1988, **37**, 785–789.
- 68 H. Chermette, *J. Comput. Chem.*, 1999, **20**, 129–154.
- 69 P. K. Chattaraj and R. G. Parr, *Struct. Bonding*, 1993, **80**, 151–174.
- 70 P. Mondal, K. K. Hazarika and R. C. Deka, *PhysChemComm*, 2003, **6**, 24–27.
- 71 P. Geerlings, F. De Proft and W. Langenaeker, *Chem. Rev.*, 2003, **103**, 1793–1873.
- 72 R. G. Parr, L. V. Szentpály and S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 1922–1924.
- 73 R. Bersohn, P. A. O. Yoh-Han and H. L. Frisch, *J. Chem. Phys.*, 1966, **45**, 3184–3198.
- 74 A. Plaquet, M. Guillaume, B. Champagne, F. Castet, L. Ducasse, J. L. Pozzo and V. Rodriguez, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 6223–6232.
- 75 W. Sun, L. Fan, Y. Li, J. Liu, D. Wu and Z. Li, *Inorg. Chem.*, 2014, **12**, 6170–6178.
- 76 Y. Arshad, S. Khan, M. A. Hashmi and K. Ayub, *New J. Chem.*, 2018, **42**, 6976–6989.
- 77 L. M. G. Abegaõ, R. D. Fonseca, F. A. Santos, J. J. Rodrigues, K. Kamada, C. R. Mendonca, S. Piguel and L. De Boni, *RSC Adv.*, 2019, **9**, 26476–26482.



- 78 T. Le Bahers, C. Adamo and I. Ciofini, *J. Chem. Theory Comput.*, 2011, **7**, 2498–2506.
- 79 T. Lu and F. Chen, *J. Comput. Chem.*, 2012, **33**, 580–592.
- 80 E. Demiralp and W. A. Goddard, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 8128–8131.
- 81 G. J. Linker, P. T. Van Duijnen, P. H. M. Van Loosdrecht and R. Broer, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**, 7219–7227.
- 82 L. R. Domingo, M. J. Aurell, P. Pérez and R. Contreras, *Tetrahedron*, 2002, **58**, 4417–4423.
- 83 L. Lescos, S. P. Sitkiewicz, P. Beaujean, M. Blanchard-Desce, B. Champagne, E. Matito and F. Castet, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, **22**, 16579–16594.
- 84 L. Gong, C. Liu, C. Ma, W. Lin, J. Lv and X. Zhang, *RSC Adv.*, 2019, **9**, 17382–17390.
- 85 L. Gong, C. Ma, C. Li, J. Lv and X. Zhang, *New J. Chem.*, 2020, **44**, 10484–10491.
- 86 C. Bao, Y. Li, Y. Li, Z. Si, Y. Zhang, C. Chen, L. Wang and Q. Duan, *New J. Chem.*, 2021, **45**, 16030–16038.
- 87 N. Ghichi, A. Djedouani, D. Hannachi, C. Bensouici, A. Benboudiaf, H. Merazig and H. Stoeckli-Evans, *J. Mol. Struct.*, 2023, **1271**, 134014.
- 88 A. A. Yahiaoui, N. Ghichi, D. Hannachi, A. Djedouani, S. Meskaldji, H. Merazig and D. Harakat, *J. Mol. Struct.*, 2022, **1263**, 133161.
- 89 K. S. Thanthiriwatte and K. M. Nalin de Silva, *J. Mol. Struct.*, 2002, **617**, 169–175.
- 90 L. Wang, J. Ye, H. Wang, H. Xie and Y. Qiu, *Sci. Rep.*, 2017, **7**, 1–11.
- 91 B. Champagne and B. Kirtman, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 024101.
- 92 J. P. Coe and M. J. Paterson, *J. Chem. Phys.*, 2014, **141**, 124118.
- 93 E. Rtibi, M. Abderrabba, S. Ayadi and B. Champagne, *Inorg. Chem.*, 2019, **58**, 11210–11219.
- 94 Y. Y. He, J. Chen, X. L. Zheng, X. Xu, W. Q. Li, L. Yang and W. Q. Tian, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2019, **2**, 1648–1654.
- 95 J. M. F. Custodio, G. D. C. D'Oliveira, F. Gotardo, L. H. Z. Cocca, L. de Boni, C. N. Perez, H. B. Napolitano, F. A. P. Osorio and C. Valverde, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021, **23**, 6128–6140.
- 96 Y. Liu, Y. Yuan, X. Tian, J. Yuan and J. Sun, *Int. J. Quantum Chem.*, 2020, **120**, 1–13.
- 97 J. L. Oudar and D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.*, 1977, **66**, 2664–2668.
- 98 J. L. Oudar, *J. Chem. Phys.*, 1977, **67**, 446–457.
- 99 B. Li, P. Sathishkumar and F. L. Gu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021, **23**, 8489–8499.



Informations supplémentaires

Supporting Information for:

Linear and nonlinear optical properties of bis-TTF-Ge: Theoretical investigation

New Journal of Chemistry, -12/2022

Dalila Kamli^{1,2}, Douniazed Hannachi^{1,3}, Djamilia Samsar⁴, Henry Chermette⁵

¹Laboratoire d'Electrochimie, d'Ingénierie Moléculaire et de Catalyse Redox (LEIMCR), Département d'Enseignement de Base en Technologie, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas, Sétif-1, Algérie.

²Département des sciences de la matière, Faculté des Sciences, Université de kenchela, Algérie.

³Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Ferhat Abbas, Setif-1, Algérie.

⁴Institut D'Hygiène et Sécurité Industrielle, Département de Socle commun Hygiène et Sécurité Industrielle, Université de Batna-2, Algérie.

⁵Université de Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, Institut des Sciences Analytiques, UMR CNRS 5280, 69622 Villeurbanne Cedex, France.

E-mail: douniazed_hannachi@univ-setif.dz (D.H.); henry.chermette@univ-lyon1.fr (H.C.)

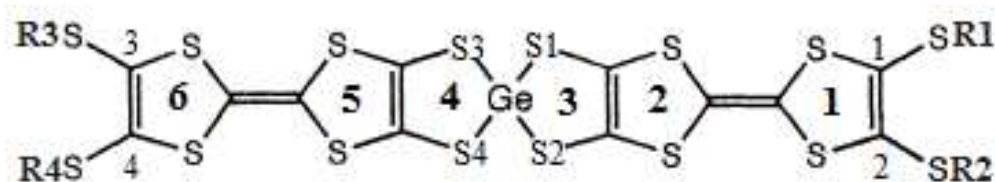


Table of contents

| | |
|--|------------|
| Table S1. Vertical transition energy ($\Delta E_{0 \rightarrow n}$, eV), wavelength ($\Delta \lambda_{0 \rightarrow n}$, nm), oscillator strengths ($f_{0 \rightarrow n}$, dimensionless), charge transfer (q^{CT}), charge transfer distance (d^{CT} , Å), and dipole moment variation ($\Delta \mu_{0 \rightarrow n}$, D) associated to the $S_0 \rightarrow S_n$ transition, as calculated at the CAM-B3LYP/6-311g(d,p) of the studied bis-TTF-Ge compounds T0 to T36..... | S3 |
| Table S2. Static ($\lambda = \infty$) and dynamic ($\lambda = 1064$ nm) first hyperpolarizability (au) and depolarization ratio (DR), Electronic absorption energies (E, eV) , dipole moment variation ($\Delta \mu_{0 \rightarrow n}$, D) associated to the $S_0 \rightarrow S_n$ transition and dominant transition of the desired excited states for Ti calculated by the sum-over-states method | S10 |
| Figure S1. Calculated UV – vis absorption spectra of 36 bis-TTF-Ge compounds | S16 |
| Figure S2. Electron density difference of bis-TTF-Ge derivatives from the ground state to the crucial excited state ($S_n: S_0 \rightarrow S_n$) plotted using 0.008 au isovalues..... | S23 |
| Figure S3. The calculated β_{HRS} values (a.u) using the CAM-B3LYP functional at the different basis sets level for T36..... | S24 |
| Influence of the basis set on the NLO of T36. | S25 |
| Figure S4. Correlation between static hyperpolarizability and hardness, T2,T4, T6, T7, T11, T13, T15 and T36 excepted..... | S26 |
| Figure S5. Relationship between the static first hyperpolarizability (β^{SOS} , a.u.) and the number of excited states | S28 |
| Reference. | S31 |
| The optimized cartesian coordinates and energy of all structures. | S32 |

Table S1. Vertical transition energy ($\Delta E_{0 \rightarrow n}$, eV) and wavelength ($\Delta \lambda_{0 \rightarrow n}$, nm), oscillator strengths ($f_{0 \rightarrow n}$, dimensionless), charge transfer (q^{CT}), charge transfer distance (d^{CT} , Å) dipole moment variation ($\Delta \mu_{0 \rightarrow n}$, D) and Sr index associated to the S0 \rightarrow Sn transition, as calculated at the CAM-B3LYP/6-311g(d,p) of the studied **bis-TTF-Ge** compounds T0 to T36

| Ti | Sn | E(eV) | λ (nm) | f | q^{ct} | d^{ct} | Sr | μ^{ct} | Transition | character |
|----|-----|-------|----------------|--------|----------|----------|-------|------------|---|---|
| T0 | S1 | 3.096 | 400 | 0.003 | 0.821 | 0.035 | 0.725 | 0.136 | 182 \rightarrow 183 (65%) | CT from rings 1,2,5 and 6 to 4S+Ge ICT in rings 1,2,5,and 6 CT from rings 1,2,5 and 6 to 4S+Ge IC in rings 1,2,5,and 6 |
| | S7 | 4.030 | 308 | 0.210 | 0.524 | 0.052 | 0.973 | 0.131 | 181 \rightarrow 191(15%); 180 \rightarrow 185(15%) | |
| | S11 | 4.249 | 291 | 0.209 | 0.651 | 0.045 | 0.827 | 0.145 | 180 \rightarrow 183 (27%) | |
| | S17 | 4.649 | 267 | 1.030 | 0.493 | 0.037 | 0.979 | 0.089 | 182 \rightarrow 193 (24%) | |
| T1 | S1 | 1.706 | 727 | 0.001 | 0.891 | 8.636 | 0.141 | 36.946 | 187 \rightarrow 190(32%);185 \rightarrow 190 (30%) | CT: from rings 1-3 to NO CT: from rings 1, 2, 5 and 6 to NO ICT: in rings 4-6 ICT: in rings 1,2,5 and 6 |
| | S7 | 3.218 | 385 | 0.079 | 0.707 | 9.586 | 0.571 | 32.559 | 189 \rightarrow 190 (H \rightarrow L) : (29%) | |
| | S10 | 4.034 | 307 | 0.207 | 0.534 | 1.278 | 0.966 | 3.255 | 186 \rightarrow 193 (12%);188 \rightarrow 193 (12%) | |
| | S24 | 4.647 | 26 | 1.137 | 0.497 | 0.172 | 0.979 | 0.409 | 189 \rightarrow 201(22%),188 \rightarrow 199(18%) | |
| | S2 | 3.043 | 407 | | | | | | 189 \rightarrow 190 (33%) 188 \rightarrow 190(20%) | |
| T2 | S1 | 1.824 | 680 | <0.001 | 0.829 | 8.451 | 0.231 | 33.661 | 195 \rightarrow 197 (23%) 193 \rightarrow 197(23%) | CT:1,2 to NO (at R1 and R2) CT:rings1-3 to NO (R1,R2), ICT in 1-3 CT: from rings 1-2 to NO (R1,R2) ICT: in rings1,2; CT: rings 6-5 to 1,2 CT: from ring to NO and ICT in TTF rings CT: from rings 6-5 to NO (at R1, R2) ICT: in rings 6,5 |
| | S2 | 1.947 | 637 | <0.001 | 0.804 | 8.564 | 0.234 | 33.090 | 193 \rightarrow 198(22%),190 \rightarrow 197(22%) | |
| | S3 | 2.719 | 456 | 0.046 | 0.803 | 5.853 | 0.308 | 22.567 | 195 \rightarrow 199 (74%) | |
| | S16 | 4.036 | 307 | 0.126 | 0.618 | 6.649 | 0.674 | 19.741 | 194 \rightarrow 203 (15%), 196 \rightarrow 208(15%) | |
| | S18 | 4.088 | 303 | 0.114 | 0.559 | 0.710 | 0.965 | 1.905 | 195 \rightarrow 202(10%), 196 \rightarrow 204 (10%) | |
| | S13 | 3.892 | 318 | <0.001 | 0.999 | 16.977 | 0.000 | 81.427 | 196 \rightarrow 197 H \rightarrow L (98%) | |
| | S32 | 4.654 | 266 | 1.050 | 0.540 | 5.852 | 0.780 | 15.183 | 196 \rightarrow 210(20%), 196 \rightarrow 208(19%) | |
| | | | | | | | | | | |
| T3 | S1 | 1.896 | 654 | 0.001 | 0.888 | 11.586 | 0.142 | 49.439 | 196 \rightarrow 198 (18%) | CT: rings 6-5 to NO (at R3) CT: rings 1-2 to NO (at R1) & 6-5 to NO (R1) ICT in TTF rings (1-6) CT from TTF to NO and 4S-Ge ICT and CT 1,2 to 6,5 and 6,5 to 1,2 IC in TTF rings |
| | S4 | 2.968 | 418 | 0.001 | 0.841 | 9.184 | 0.393 | 37.014 | 195 \rightarrow 197(50%),196 \rightarrow 197(H \rightarrow L) (10%) | |
| | S13 | 3.999 | 310 | 0.162 | 0.508 | 2.906 | 0.934 | 7.095 | 196 \rightarrow 209(13%),194 \rightarrow 203(13%) | |
| | S23 | 4.239 | 292 | 0.131 | 0.505 | 0.511 | 0.990 | 2.588 | 194 \rightarrow 199(15%) | |
| | S29 | 4.620 | 268 | 0.804 | 0.486 | 1.481 | 0.961 | 3.454 | 195 \rightarrow 207(20%),196 \rightarrow 209(21%) | |
| | S46 | 5.098 | 243 | 0.126 | 0.518 | 0.383 | 0.996 | 0.951 | 194 \rightarrow 203 (10%), 195 \rightarrow 211(10%) | |
| T4 | S1 | 1.833 | 676 | <0.001 | 0.820 | 8.208 | 0.263 | 32.284 | 202 \rightarrow 204 (25%) | CT:rings1,2 to 2NO CT:ring1,2 to 2 S-NO(R1+2) CT: from rings 6,5 to NO (at R1+R2) CT:from rings1,2, R1+R2to ring5,6, 4S-Ge;R3 |
| | S4 | 2.724 | 455 | 0.046 | 0.803 | 5.830 | 0.319 | 22.477 | 202 \rightarrow 207 (72%) | |
| | S17 | 3.921 | 316 | <0.001 | 0.997 | 17.038 | 0.000 | 81.612 | 203 \rightarrow 204(H \rightarrow L) (98%) | |
| | S20 | 4.010 | 309 | 0.125 | 0.576 | 6.199 | 0.715 | 17.151 | 201 \rightarrow 211(13%), 203 \rightarrow 216 (13%) | |

| | | | | | | | | | | |
|----|-----|-------|-----|--------|-------|-------|-------|--------|-------------------------------------|--|
| | S22 | 4.088 | 303 | 0.130 | 0.578 | 5.054 | 0.897 | 14.022 | 203 → 213 (12%) | CT from TTF to NO(R1,R2) and 4S-Ge |
| | S33 | 4.283 | 290 | 0.132 | 0.608 | 1.056 | 0.983 | 3.085 | 201→208(18%);201→206 (7%) | CT: from ring 4-6 to NO(at R3) and 4S-Ge |
| | S38 | 4.626 | 268 | 0.677 | 0.524 | 2.759 | 0.872 | 6.941 | 203→216 (22%),201→209 (12%) | IC in rings 6-5 and 1-2 |
| T5 | S1 | 1.831 | 677 | <0.001 | 0.805 | 6.489 | 0.900 | 25.050 | 208→2115(12.5%),210→211(H-L)(12.5%) | CT: from rings 1, 2,5,6 to NO groups |
| | S3 | 1.945 | 637 | <0.001 | 0.775 | 2.195 | 0.925 | 8.166 | 207→214(11%), 205→214(11%) | CT: from rings 1, 2,5,6 to NO groups |
| | S5 | 2.725 | 455 | 0.046 | 0.794 | 1.452 | 0.935 | 5.526 | 209→216(23%);210→215(22%) | CT: from rings 1-2, 5-6 to NO (at R1-R4) |
| | S11 | 3.096 | 400 | 0.003 | 0.809 | 0.207 | 0.720 | 0.803 | 210→217 (67%) | CT: from rings 1-2,5-6 to 4S-Ge |
| | S41 | 4.297 | 289 | 0.202 | 0.567 | 0.132 | 0.943 | 0.359 | 208→217(24%);209→225(12%) | CT from ring 1,2,,5 and 6 to 4S-Ge |
| | S47 | 4.677 | 265 | 1.521 | 0.462 | 0.106 | 0.988 | 0.236 | 209→226(23%);210→227(25%) | ICT in TTF rings |

| Ti | Sn | E(eV) | λ (nm) | F | q^{ct} | d^{ct} | Sr | μ^{ct} | Transition | character |
|----|-----|-------|----------------|-------|----------|----------|-------|------------|-----------------------------|--|
| T6 | S1 | 3.070 | 404 | 0.003 | 0.872 | 6.729 | 0.375 | 28.067 | 188→189 (H→L) 68% | CT: rings 6, 5 to 4S-Ge |
| | S7 | 4.003 | 307 | 0.167 | 0.631 | 7.18 | 0.628 | 21.766 | 186→192 (20%) | CT:ring65 to 1,2 |
| | S10 | 4.141 | 292 | 0.141 | 0.705 | 6.049 | 0.636 | 20.478 | 186→189(15%),188→197(14%) | CT: ring 6,5,4 to 4S-Ge |
| | S18 | 4.658 | 266 | 0.628 | 0.582 | 6.743 | 0.637 | 18.866 | 188→200(42%),186→192(10%) | ICT in rings 6,5 |
| | S29 | 5.122 | 240 | 0.145 | 0.573 | 5.910 | 0.766 | 16.212 | 187 → 197 (13%) | ICT in rings |
| T7 | S1 | 3.051 | 406 | 0.002 | 0.871 | 6.634 | 0.351 | 27.747 | 194→195(H→L)(68%) | CT rings 6,5 to 4S-Ge |
| | S7 | 4.028 | 308 | 0.163 | 0.623 | 5.961 | 0.663 | 17.829 | 194→ 207(22%), 194→198(22%) | ICT (in rings 6,5)+TC ring6-5 to 4S-Ge |
| | S12 | 4.260 | 291 | 0.174 | 0.618 | 1.550 | 0.847 | 4.597 | 193→201(25%),193→206(24%) | ICT in ring 1,2 3 and S-CN (at R1, R2) |
| | S16 | 4.489 | 276 | 0.234 | 0.639 | 2.380 | 0.904 | 7.298 | 193→199 (32%) | CT ring 1, 2 to S-CN (at R1, R2) |
| | S19 | 4.662 | 266 | 0.488 | | | | | 194→207 (33%) | ICT (in rings 6,5) |
| | S22 | 4.815 | 258 | 0.360 | | | | | 193→203(26%),193→209(14%) | ICT in TTF rings |
| T8 | S1 | 3.132 | 396 | 0.004 | 0.792 | 1.963 | 0.752 | 7.467 | 194→195 (H→L) (50%) | CT rings 6,5 to 4S-Ge |
| | S7 | 4.074 | 304 | 0.429 | 0.513 | 0.320 | 0.969 | 0.784 | 193→204(10%) | CT ring 1,2 to Ge and CN (at R4) |
| | S11 | 4.279 | 290 | 0.192 | 0.618 | 0.890 | 0.959 | 2.630 | 194→201(35%) | ICT in rings 6 and 5+ CT 6,5 to CN (at R4) |
| | S17 | 4.530 | 274 | 0.168 | 0.567 | 0.675 | 0.955 | 1.834 | 193→203 (35%) | IC in rings 1 and 2 + CT 1,2 to CN (at R1) |
| | S19 | 4.701 | 263 | 0.518 | 0.512 | 1.067 | 0.942 | 2.606 | 194→205(25%) | IC in rings 6 and 5+ CT 6,5 to CN (at R4) |
| | S26 | 5.098 | 243 | 0.186 | | | | | 193→201 (15%) | CT from rings 1,2 to Ge+4,5, CN (at R4) |
| T9 | S1 | 3.107 | 398 | 0.003 | 0.680 | 1.086 | 0.862 | 3.546 | 200→201(H→L) 84% | CT from rings 5 and 6 to 4S-Ge |
| | S5 | 3.421 | 362 | 0.042 | 0.781 | 4.721 | 0.505 | 17.702 | 199 → 202 87% | CT+ICT: rings 1-2 to ring1&SCN(R1,R2) |
| | S8 | 4.078 | 304 | 0.151 | 0.570 | 4.392 | 0.744 | 11.908 | 200 → 212 (10%) | ICT in 6,5 and CT 6,5 to 1,2 |
| | S12 | 4.304 | 288 | 0.178 | 0.593 | 3.380 | 0.900 | 9.545 | 200→209 (20%) | CT from rings 6, 5 to 4S-Ge |
| | S16 | 4.478 | 277 | 0.191 | 0.658 | 2.517 | 0.878 | 7.910 | 197→201(28%),199→207 (17%) | CT from 1-3 to CN (at R1, R2) and 4S-Ge |

| | | | | | | | | | | |
|-----|-----|-------|-----|--------|-------|--------|-------|--------|------------------------------|--|
| | S22 | 4.813 | 258 | 0.360 | 0.617 | 3.296 | 0.692 | 9.754 | 199→203 (20%) | ICT in rings 1-3 |
| T10 | S1 | 3.086 | 402 | 0.005 | 0.747 | 6.418 | 0.627 | 23.035 | 206 → 210 (42%) | ICT in TTF rings CT from rings 5, 6 to 4S-G CT from ring 1-3 to C-S-COCN (R1,R2) CT from rings R6-R5 to 4S- Ge CT from TTF rings and to 4S- Ge IC in rings 6 and 5 CT rings 6,5 to C-S-COCN (at R1,R2) and C3-C4 |
| | S3 | 3.141 | 395 | 0.005 | 0.796 | 4.524 | 0.700 | 17.24 | 206→207 (H→L) 65% | |
| | S6 | 3.414 | 363 | 0.043 | 0.803 | 2.122 | 0.718 | 8.182 | 205 → 208 (70%) | |
| | S13 | 4.305 | 288 | 0.204 | 0.594 | 4.507 | 0.845 | 12.859 | 206→215 (20%) | |
| | S15 | 4.451 | 279 | 0.198 | 0.617 | 0.416 | 0.952 | 1.234 | 204→207 (39%) | |
| | S22 | 4.794 | 259 | 0.797 | 0.540 | 1.437 | 0.926 | 3.725 | 206→219 (13%) | |
| | S32 | 5.135 | 241 | 0.129 | 0.563 | 3.650 | 0.891 | 9.870 | 206 → 208 (17%) | |
| T11 | S1 | 3.076 | 403 | 0.003 | 0.861 | 6.645 | 0.388 | 27.478 | 195→197 (H→L) 65% | CT from 6 and 5 to 4S and Ge IC in rings 6 and 5 TC from ring 6,5 to 4S-Ge CT from 6 and 5 to COCN IC in rings 6 and 5 CT from rings 1 and 2 to COCN |
| | S8 | 4.032 | 308 | 0.188 | 0.530 | 3.260 | 0.922 | 8.295 | 195→207(20%),193→200(18%) | |
| | S13 | 4.238 | 293 | 0.141 | 0.601 | 4.082 | 0.917 | 11.783 | 193 → 197 (23%) | |
| | S19 | 4.537 | 273 | <0.001 | 0.993 | 17.300 | 0.000 | 82.506 | 195 → 196 (98%) | |
| | S20 | 4.653 | 266 | 0.919 | 0.505 | 1.946 | 0.950 | 4.718 | 195-207(26%),194→205(9%) | |
| | S33 | 5.136 | 241 | 0.186 | 0.588 | 2.846 | 0.802 | 8.024 | 194 → 208 (16%) | |
| T12 | S1 | 2.231 | 556 | 0.001 | 0.675 | 1.966 | 0.662 | 6.372 | 206→215 (72%) | IC in COCN group (at R1) CT from 6 and 5 rings to one COCN CT from ring 6,5 to ring 1, 2 and 4s-Ge CT from rings 6, 5,4 too 4S and Ge CT from rings 1,2,3 too 4S and Ge IC in COCN groups |
| | S9 | 3.287 | 377 | <0.001 | 0.998 | 17.102 | 0.000 | 81.95 | 214 → 215 (H→L) 98% | |
| | S14 | 4.008 | 309 | 0.182 | 0.660 | 7.786 | 0.719 | 24.679 | 118 → 216 (25%) | |
| | S20 | 4.200 | 295 | 0.205 | 0.708 | 7.483 | 0.590 | 25.392 | 212→217 (32%) | |
| | S31 | 4.579 | 271 | 0.394 | 0.622 | 0.991 | 0.856 | 2.958 | 211→217 (20%) | |
| | s45 | 5.059 | 245 | 0.190 | 0.560 | 5.439 | 0.791 | 14.630 | 209 → 218 (25%) | |
| T13 | S1 | 3.087 | 402 | 0.003 | 0.661 | 4.701 | 0.844 | 14.923 | 208→215(27%) | CT in rings TTF CT from rings 5-6 to 4S-Ge CT from rings to COCN groups IC in rings CT from rings to 4S-Ge group IC in rings |
| | S3 | 3.117 | 398 | 0.005 | 0.803 | 3.582 | 0.863 | 13.774 | 207→210 (63%) | |
| | S6 | 3.457 | 359 | 0.194 | 0.900 | 1.938 | 0.843 | 8.374 | 207→220(35%),208→209(22%) | |
| | S9 | 4.043 | 307 | 0.142 | 0.508 | 1.880 | 0.936 | 4.585 | 207→219 (24%) | |
| | S17 | 4.309 | 288 | 0.764 | 0.575 | 1.699 | 0.968 | 4.684 | 208→221(22%);208→219(21%) | |
| | S21 | 4.670 | 266 | 0.140 | 0.517 | 3.009 | 0.909 | 7.466 | 207→ 225(22%),206 → 215(13%) | |
| T14 | S1 | 3.097 | 400 | 0.014 | 0.713 | 4.044 | 0.791 | 13.843 | 220→226(32%), 220→228(30%) | CT from ring1-3 to S-COCN (at R1,R2) CT from rings 4-6 to S-COCN (at R3) CT from ring1-3 to S-COCN (at R1,R2) IC in rings 6 and 5 CT from ring 6, 5 to S-COCN (at R1) IC in rings |
| | S6 | 3.314 | 374 | 0.060 | 0.900 | 6.832 | 0.268 | 29.524 | 221→223 (79%) | |
| | S9 | 3.790 | 327 | 0.100 | 0.752 | 4.598 | 0.697 | 16.609 | 220 → 225 (42%) | |
| | S10 | 4.093 | 303 | 0.205 | 0.656 | 6.139 | 0.632 | 19.899 | 221→230 (17%) | |
| | S19 | 4.334 | 286 | 0.092 | 0.771 | 14.080 | 0.285 | 52.145 | 221 → 222 (H→L) 52% | |
| | S25 | 4.668 | 266 | 0.650 | 0.558 | 5.550 | 0.853 | 14.876 | 221→236 (11%) | |
| T15 | S1 | 3.098 | 400 | 0.015 | 0.722 | 2.246 | 0.739 | 7.784 | 234→235(H→L)32% | CT from rings 1-3 to S-COCN (at R1,R2) CT from rings 4-6 to COCN (at R3) IC in rings 1, 2 |
| | S8 | 3.528 | 351 | 0.041 | 0.912 | 6.937 | 0.248 | 30.399 | 233 → 237 (76%) | |
| | S11 | 4.133 | 300 | 0.197 | 0.567 | 1.482 | 0.901 | 4.037 | 231→242 (16%) | |

| | | | | | | | | | | |
|-----|-------------------------------|---|---------------------------------|---|--|---|---|---|---|---|
| | S28 S45 | 4.649 5.134 | 267 241 | 0.506 0.183 | 0.602 | 2.818 | 0.758 | 8.147 | 233→246(30%),233→247(10%) 234 → 250 (10%) | IC IC |
| T16 | S1 S7 S11 S18 | 3.082 4.020 4.246 4.644 | 402 308 292 267 | 0.003 0.221 0.179 1.066 | 0.858 0.610 0.665 0.519 | 6.540 3.628 5.202 1.651 | 0.400 0.823 0.800 0.963 | 26.862 10.635 16.581 4.120 | 189→190 (H→L) 65% 186→191 22% 187→190 (H-2→L) 28% 189→201(17%), 186→191(16%) | CT from ring 6, 5 to 4S-Ge IC in rings 1 and 2 CT from rings 1, 2 to 4S-Ge IC in rings |
| T17 | S1 S7 S11 S19 S33 | 3.065 4.032 4.230 4.652 5.169 | 404 307 293 267 240 | 0.003 0.173 0.114 0.942 0.135 | 0.869 0.650 0.657 0.533 0.622 | 6.778 8.709 5.953 5.845 2.281 | 0.389 0.551 0.813 0.826 0.751 | 28.212 27.195 18.754 14.951 6.812 | 196→197 (H→L) 67% 196→209(20%), 194→201(12%) 194→197 (H-2→L) 34% 193→199 (20%) | CT from rings 6, 5 to 4s Ge IC in rings 6, 5 CT from rings 6,5 to 4s Ge IC in rings 6, 5 |
| T18 | S1 S7 S11 S19 S32 | 3.119 4.018 4.275 4.641 5.167 | 398 309 290 267 240 | 0.003 0.295 0.218 1.040 0.113 | 0.8004 0.558 0.639 0.536 0.549 | 1.281 0.723 0.862 0.250 0.656 | 0.739 0.963 0.946 0.968 0.941 | 4.946 1.945 2.647 0.643 1.729 | 196→197 (H→L)52% 194→199(14%),193→198(12%) 194→197(22%), 195→205(21%) 196→209 (17%) 196→214 (12%) | CT from rings 1,2,5,6 to 4s-Ge IC in rings 1,2,3,4,5,6 CT from rings 1,2,5,6 to 4s-Ge IC in rings 1,2,5,6 IC in rings 1,2,5,6 |
| T19 | S1 S8 S12 S20 | 3.117 4.091 4.285 4.651 | 398 303 289 267 | 0.004 0.172 0.194 0.779 | 0.831 0.669 0.596 0.572 | 5.726 5.704 2.085 3.518 | 0.537 0.670 0.965 0.871 | 22.867 18.314 5.959 9.611 | 203→204 (H→L) 65% 202→208 (23%) 203→212 (23%) 203→216 (24%) | CT from rings 6,5 to 4S-Ge CT from rings 1-3 to 4-6 Mixing IC in ring1+CT ring6,5 to 4S-Ge IC in rings 6 and 5 |
| T20 | S1 S7 S13 S21 | 3.125 4.074 4.316 4.666 | 397 304 278 266 | 0.004 0.386 0.247 0.928 | 0.786 0.581 0.593 0.527 | 3.243 0.315 0.270 0.041 | 0.805 0.942 0.973 0.972 | 4.816 0.879 0.769 0.104 | 210→211 (H→L) 56% 210→216 22% 210→220(14%), 208→211(14%) 210→225, 207→214 (22%) | CT from ring 6 and 5 to 4S-Ge CT from ring 6 and 5 to CHO groups CT from rings to 4S-Ge IC in rings |

| Ti | Sn | E(eV) | λ(nm) | f | q ^{ct} | d ^{ct} | Sr | μ ^{ct} | Transition | character |
|-----|-------------------------------|---|---------------------------------|--|---|--|---|--|--|--|
| T21 | S1 S9 S12 S14 S21 | 2.854 4.035 4.092 4.207 4.653 | 434 307 303 295 266 | 0.083 0.145 0.125 <0.001 1.028 | 0.831 0.617 0.559 0.999 0.525 | 5.372 0.729 4.421 15.939 4.526 | 0.369 0.614 0.831 0.000 0.876 | 21.438 21.516 11.856 76.256 11.361 | 192→194 (87%) 193→205 (21%) 190→197 (22%) 193→194 (H→L) 98% 193→205(23%), 192→203 (8%) | CT from rings 1,2 to SNO ₂ IC in rings 6 and 5 CT from rings 1,2 to SNO ₂ +CT Ring1,2 to ring6,5 CT from rings 6, 5 to SNO ₂ group ICT in rings |

| | | | | | | | | | | |
|-----|---|--|--|---|--|---|--|---|--|--|
| T22 | S1 S2 S6 S11 S12 S18 S23 S25 | 2.239 3.059 3.421 3.971 4.031 4.234 4.505 4.658 | 554 405 362 312 308 293 275 266 | 0.034 0.003 <0.001 0.113 0.127 0.171 0.116 0.907 | 0.830 0.869 0.969 0.883 0.610 0.666 0.613 0.532 | 5.647 6.583 15.746 6.229 5.523 6.057 3.561 5.594 | 0.251 0.349 0.000 0.283 0.699 0.803 0.872 0.738 | 22.492 27.489 73.084 26.408 16.182 19.384 10.485 5.620 | 203→205 (92%) 204→206(67%), 202→206(22%) 204 →205 (H→L) 95% 203→207 (54%) 204→218(23%),202→211(17%) 202→206(28%); 204→206(20%) 201→206 (39%) 204→218(35%), 202→211(11%) | CT from rings 1,2 to two NO ₂ groups CT from 5-6 to 4S-Ge CT from rings 4-6 to two NO ₂ groups CT from rings 1,2 to two NO ₂ groups ICT in rings 5-6 CT from 5-6 to 4S-Ge CT from 1-2 to 4S-Ge ICT in rings 5-6 ICT in rings 1 and 2 |
| T23 | S1 S13 S19 S25 S34 | 2.867 4.084 4.316 4.666 4.990 | 432 304 287 266 248 | 0.123 0.312 0.261 1.139 0.211 | 0.829 0.522 0.604 0.920 0.570 | 3.650 0.578 0.426 0.332 0.611 | 0.885 0.969 0.856 0.970 0.959 | 14.512 1.446 1.228 0.782 1.671 | 204→205 (H→L) 34% 204→212(10%), 203→215(10%) 202→207 (20%) 204→217(20%),203→216(11%) 199→205 (16%) | CT from rings 1,2,5,6 to NO ₂ (at R1 and R4) ICT in rings 1,2,5,6 CT from rings 1,2,3,4,5,6, to 4S-Ge ICT in rings 1,2,5,6 CT from rings 6, 5 to NO ₂ (at R1 and R4) |
| T24 | S1 S2 S8 S13 S15 S28 S49 | 2.262 2.869 3.603 3.993 4.085 4.669 5.163 | 548 432 344 310 304 266 240 | 0.034 0.086 <0.001 0.121 0.171 1.171 0.117 | 0.832 0.828 0.999 0.875 0.627 0.535 0.607 | 5.627 5.318 15.685 6.053 6.106 5.627 4086 | 0.257 0.356 0.000 0.383 0.664 0.797 0.763 | 22.476 21.022 75.300 25.439 18.376 14.462 11.923 | 214→216 (92%) 215→217 (89 %) 215→216 (H→L) 98% 214→219 (54%) 215→225 (17%) 215→229 (17%) 212→ 223 (32%) | CT from rings 2-3 to NO ₂ (at R1, R2) CT from rings 4-6 to NO ₂ (at R3) CT from rings 4-6 to NO ₂ (at R1, R2) CT from rings 2-3 to NO ₂ (at R1, R2) ICT in rings 4, 5 and 6 ICT in rings 1,2 and 3 ICT in rings 1, 2 and 3 |
| T25 | S1 S2 S3 S9 S19 S29 S31 | 2.366 2.366 3.150 3.811 4.148 4.488 4.662 | 524 524 394 325 299 276 266 | 0.036 0.036 0.005 <0.001 0.337 0.124 0.790 | 0.838 0.838 0.787 0.916 0.582 0.603 0.555 | 7.662 7.626 0.129 13.204 0.718 0.321 2.508 | 0.529 0.550 0.757 0.143 0.931 0.836 0.954 | 30.850 30.538 0.487 58.126 2.004 0.928 6.658 | 225→227 (79%) 226 -> 222 (79%) 225→229 (37%), 226→229 (37%) 226→227 (H→L) 84% 225→238 (15%) 224 → 229 (40%) 215→228(12%); 216→227(12%) | CT from rings 2-3 to C-S-NO ₂ (R1, R2) CT from rings 5-6 to C-S-NO ₂ (R3, R4) CT from rings 1-2 and 5-6 to 4S-Ge CT from rings 5, 6 to C-S-NO ₂ (R1, R2) CT from rings 1-3 to 4-6 +ICT in rings 1-3 CT from rings to 4S-Ge CT from rings 2-3 and 5-6 to C-S-NO ₂ (at R3 and R4) and ICT in rings1 and 6 |
| T26 | S1 S7 S12 S17 S52 | 3.083 4.030 4.239 4.623 5.795 | 402 308 293 268 214 | 0.003 0.332 0.169 0.870 0.028 | 0.857 0.536 0.659 0.544 | 6.448 4.420 4.690 6.905 | 0.454 0.907 0.811 0.754 | 26.428 11.286 14.780 17.888 | 186→187 (H→L) 63% 186→195 (16%) 184→187 (27%) 186→195 (16%) 183→192 (28%) | CT from rings 1, 2 to 4s-Ge Mixing IC in ring1,2, CT 1-3 To 4-6 CT from rings 1,2 to 4S-Ge Mixing: IC in rings 1,2; CT from 1, 2 to 6,5 IC in rings 6,5 |
| T27 | S1 S7 S11 S17 | 3.020 3.993 4.173 4.612 | 411 311 297 269 | 0.002 0.135 0.123 0.503 | 0.877 0.744 0.675 0.629 | 6.741 8.137 7.065 7.423 | 0.349 0.466 0.608 0.602 | 28.401 29.066 22.913 22.439 | 190→191 (H→L) 67% 190→193 (16%) 188→191 (25%) | CT from rings 1,2 to 4S-Ge CT from rings 1-3 to 4-6 CT from rings 1,2 to 4S-Ge Mixing:CT from rings 1,2 to 6,5+IC in 1,2 |

| | | | | | | | | | | |
|-----|-----|-------|-----|-------|-------|-------|-------|--------|---------------------------------|---|
| | S54 | 5.794 | 214 | 0.047 | | | | | 190→201 (26%) 180 →196 (10%) | IC in rings 6,5 |
| T28 | S1 | 3.050 | 406 | 0.002 | 0.852 | 6.211 | 0.468 | 25.416 | 190→191 (H→L) 65% | CT from rings 1-2, to 4S-Ge |
| | S7 | 4.031 | 308 | 0.246 | 0.609 | 5.032 | 0.848 | 14.727 | 190→192 (19%) | CT from rings 1-2 to 4S-Ge |
| | S17 | 4.605 | 269 | 0.652 | 0.515 | 3.235 | 0.881 | 8.004 | 190→202 (20%) | IC in rings 1,2 |
| | S54 | 5.821 | 213 | 0.038 | | | | | 180→193 (6%) | IC |
| T29 | S1 | 3.026 | 410 | 0.002 | 0.874 | 6.746 | 0.373 | 28.277 | 194→195 (H→L) 67% | CT from rings 1,2 to 4S-Ge |
| | S7 | 4.002 | 309 | 0.151 | 0.738 | 8.838 | 0.461 | 31.299 | 194→196 (19%) | CT from rings 1,2 to 4S-Ge + 6, 5 rings |
| | S8 | 4.045 | 307 | 0.165 | 0.573 | 6.394 | 0.699 | 17.853 | 193→204 (18%) | IC in rings 6, 5 |
| | S17 | 4.611 | 269 | 0.723 | 0.509 | 3.931 | 0.891 | 9.598 | 194→206 (20%) | IC in rings 1; 2 |
| | S51 | 5.687 | 218 | 0.029 | | | | | 188→195 (19%) | IC |
| T30 | S1 | 3.039 | 408 | 0.002 | 0.873 | 6.537 | 0.356 | 27.177 | 198→199 (H→L) 65% | CT from rings 1-2 to 4S-Ge |
| | S7 | 4.016 | 309 | 0.146 | 0.734 | 6.854 | 0.530 | 24.012 | 198 -> 201 (27%) | CT from rings 1-2 to 4S-Ge |
| | S8 | 4.068 | 308 | 0.163 | 0.671 | 6.826 | 0.640 | 21.888 | 197→201 (30%) | CT from rings 1,2 to 4S-Ge |
| | S19 | 4.681 | 264 | 0.555 | 0.573 | 6.783 | 0.644 | 18.660 | 197→208 (30%) | IC in rings 1, 2 |
| | S51 | 5.687 | 218 | 0.022 | | | | | 188→ 204 (39%) | IC |

| Ti | Sn | E(eV) | λ (nm) | f | q^{ct} | d^{ct} | Sr | μ^{ct} | Transition | Character |
|-----|-----|-------|----------------|-------|----------|----------|-------|------------|----------------------------|--|
| T31 | S1 | 3.081 | 402 | 0.003 | 0.870 | 6.972 | 0.367 | 29.120 | 194→ 195 (H→L) 62% | CT from rings 1, 2 to 4S-Ge |
| | S5 | 3.855 | 321 | 0.068 | 0.599 | 1.022 | 0.788 | 2.942 | 194 → 199 (40%) | IC in rings 1 and 2 |
| | S7 | 4.023 | 308 | 0.319 | 0.593 | 7.924 | 0.639 | 22.565 | 194 →203 (20%) | CT from rings 1-3 to 4-6 |
| | S18 | 4.616 | 268 | 0.720 | 0.551 | 8.192 | 0.654 | 21.668 | 194→205 (15%) | IC in rings 1,2 + CT: from rings 1,2 to 5, 6 |
| | S53 | 5.788 | 214 | 0.038 | | | | | 184→200 (19%) | IC |
| T32 | S1 | 3.027 | 410 | 0.002 | 0.893 | 7.276 | 0.308 | 31.218 | 206→207 (H→L) 65% | CT from rings 1,2 to 4S-Ge |
| | S7 | 3.998 | 310 | 0.201 | 0.749 | 9.054 | 0.405 | 32.562 | 206→209(16%), 206→208(16%) | CT from rings 1-3 to 4-6 |
| | S19 | 4.663 | 266 | 0.755 | 0.543 | 4.419 | 0.873 | 11.515 | 205→216(19%), 205→215(19%) | IC in rings 6, 5 |
| | S57 | 5.794 | 214 | 0.064 | | | | | 195→211 (20%) | IC in rings 6, 5 |
| T33 | S1 | 3.089 | 401 | 0.003 | 0.843 | 4.628 | 0.657 | 18.658 | 206→207 (H→L) 65% | CT from rings 1,2 to 4S-Ge |
| | S7 | 4.021 | 308 | 0.420 | 0.522 | 3.447 | 0.943 | 8.593 | 205→215 (20%) | CT from rings 1-3 to 4-6 |
| | S19 | 4.614 | 269 | 0.777 | 0.492 | 1.358 | 0.969 | 3.195 | 206→217 (14%) | IC in rings 1,2 + CT from rings 1,2 to 5.6 |
| | S51 | 5.711 | 217 | 0.227 | | | | | 196→ 210 (13%) | IC |

| | | | | | | | | | | |
|-----|-------------------------------|---|---------------------------------|---|--------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------------|--|---|
| T34 | S1 S7 S19 S55 | 3.026 3.981 4.618 5.706 | 410 311 268 217 | 0.003 0.219 0.839 0.143 | 0.896 0.689 0.524 | 7.178 8.247 6.620 | 0.309 0.542 0.830 | 30.898 27.285 16.657 | 218→219 (H→L) 65% 218→227(16%),218→220(16% 217→227(16%), 215→220(16% 206 → 221 (13%) | CT from rings 1, 2 to 4S-Ge CT from rings 1-3 to 4-6 IC in rings 1, 2 IC in rings 1, 2 |
| T35 | S1 S7 S19 S20 S49 | 3.055 3.989 4.619 4.662 5.572 | 406 311 268 266 223 | 0.003 0.315 0.521 0.326 0.121 | 0.869 0.568 0.5523 | 5.083 2.059 7.036 | 0.645 0.951 0.831 | 21.208 5.619 17.671 | 230→231 (H→L) 65% 229→239(16%), 228→233(16% 230→240(10%), 226→236(10% 229→239(12%), 229→243(12% 228→237 (8%) | CT from rings 1, 2 to 4S-Ge IC in rings IC in rings IC in rings |
| T36 | S1 S7 S17 | 3.083 4.062 4.672 | 401 305 265 | 0.003 0.400 0.966 | 0.843 0.618 0.513 | 4.578 0.034 0.070 | 0.669 0.908 0.975 | 18.492 0.102 0.173 | 198 → 199 (H→L) 65% 198 → 200 (16%) 197 → 207 (20%) | CT from one TTF to 4S-Ge group IC in rings IC n rings |

Table S2. Static ($\lambda = \infty$) and dynamic ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) first hyperpolarizability (au) and depolarization ratio (DR), Electronic absorption energies (E, eV) , dipole moment variation ($\Delta\mu_{0 \rightarrow n}$, D) associated to the $S_0 \rightarrow S_n$ transition and dominant transition of the desired excited states for Ti calculated by the sum-over-states method

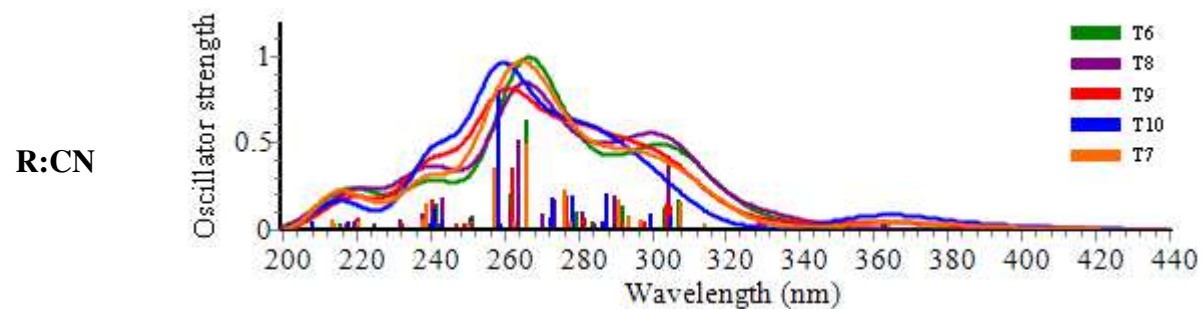
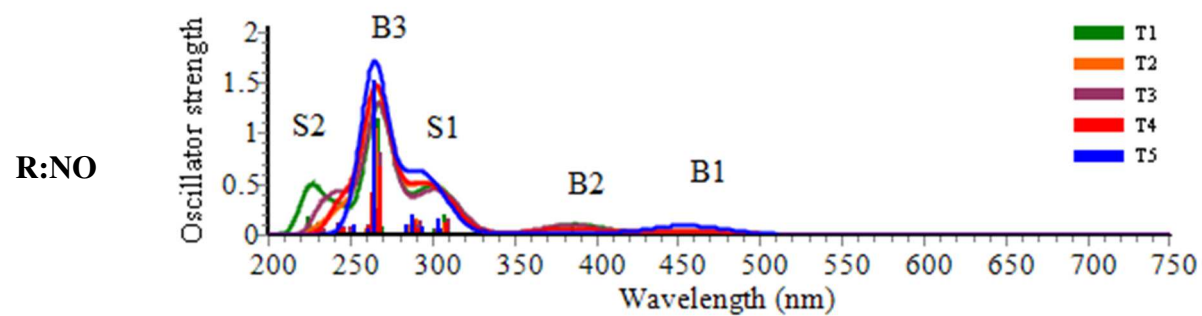
| | Ti | $DR_{SOS}^{\lambda=\infty}$ | $\beta_{HRS,SOS}^{\lambda=\infty}$ | $DR_{SOS}^{\lambda=1064}$ | $\beta_{SOS}^{\lambda=1064}$ | $S_0 \rightarrow S_n$ | S_n | $\Delta E_{0 \rightarrow n}$ | $\Delta\mu_{0 \rightarrow n}$ |
|----------|----|-----------------------------|------------------------------------|---------------------------|------------------------------|--------------------------|------------|------------------------------|-------------------------------|
| a | T1 | 4.19 | 795 | 5.03 | 1930 | $S_0 \rightarrow S_1$ | S1 | 1.706 | 0.124 |
| | | | | | | $S_0 \rightarrow S_7$ | S7 | 3.217 | 1.00 |
| | | | | | | $S_0 \rightarrow S_{10}$ | S10 | 4.033 | 1.446 |
| | | | | | | $S_0 \rightarrow S_{17}$ | <i>S17</i> | <i>4.245</i> | <i>1.117</i> |
| b | T2 | 5.51 | 1239 | 5.02 | 2801 | $S_0 \rightarrow S_1$ | S1 | 1.824 | 0.078 |
| | | | | | | $S_0 \rightarrow S_{16}$ | S16 | 4.035 | 1.127 |
| | | | | | | $S_0 \rightarrow S_{32}$ | <i>S32</i> | <i>4.654</i> | <i>3.035</i> |
| c | T3 | 1.60 | 427 | 1.61 | 966 | $S_0 \rightarrow S_1$ | S1 | 1.895 | 0.105 |
| | | | | | | $S_0 \rightarrow S_{13}$ | S13 | 3.998 | 1.284 |
| | | | | | | $S_0 \rightarrow S_{23}$ | S23 | 4.239 | 1.122 |
| | | | | | | $S_0 \rightarrow S_{29}$ | <i>S29</i> | <i>4.619</i> | <i>2.665</i> |
| d | T4 | 4.15 | 1046 | 2.98 | 2550 | $S_0 \rightarrow S_1$ | S1 | 1.833 | 0.088 |
| | | | | | | $S_0 \rightarrow S_{20}$ | S20 | 4.009 | 1.128 |
| | | | | | | $S_0 \rightarrow S_{22}$ | S22 | 4.087 | 1.138 |
| | | | | | | $S_0 \rightarrow S_{33}$ | S33 | 4.282 | 1.119 |
| | | | | | | $S_0 \rightarrow S_{38}$ | <i>S38</i> | <i>4.626</i> | <i>2.444</i> |
| e | T5 | 1.81 | 776 | 1.15 | 2956 | $S_0 \rightarrow S_1$ | S1 | 1.831 | 0.084 |
| | | | | | | $S_0 \rightarrow S_5$ | S5 | 2.724 | 0.828 |
| | | | | | | $S_0 \rightarrow S_{27}$ | S27 | 4.087 | 1.282 |
| | | | | | | $S_0 \rightarrow S_{41}$ | S41 | 4.297 | 1.387 |
| | | | | | | $S_0 \rightarrow S_{47}$ | <i>S47</i> | <i>4.676</i> | <i>3.642</i> |
| A | T6 | 4.28 | 555 | 4.39 | 889 | $S_0 \rightarrow S_1$ | S1 | 3.069 | 0.190 |
| | | | | | | $S_0 \rightarrow S_7$ | S7 | 4.033 | 1.300 |
| | | | | | | $S_0 \rightarrow S_{11}$ | S11 | 4.240 | 1.163 |
| | | | | | | $S_0 \rightarrow S_{18}$ | <i>S18</i> | <i>4.658</i> | <i>2.345</i> |
| B | T7 | 4.95 | 690 | 5.60 | 1138 | $S_0 \rightarrow S_1$ | S1 | 3.050 | 0.179 |
| | | | | | | $S_0 \rightarrow S_7$ | S7 | 4.028 | 1.285 |
| | | | | | | $S_0 \rightarrow S_{12}$ | S12 | 4.260 | 1.292 |
| | | | | | | $S_0 \rightarrow S_{16}$ | S16 | 4.488 | 1.459 |
| | | | | | | $S_0 \rightarrow S_{19}$ | <i>S19</i> | <i>4.662</i> | <i>2.066</i> |

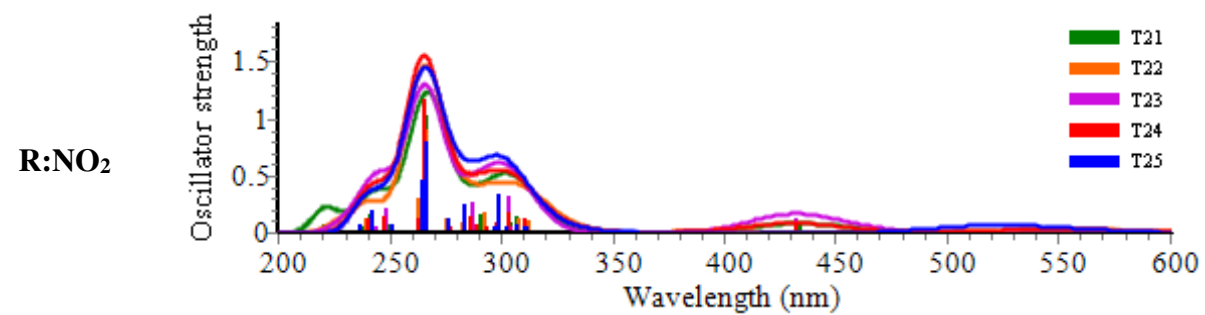
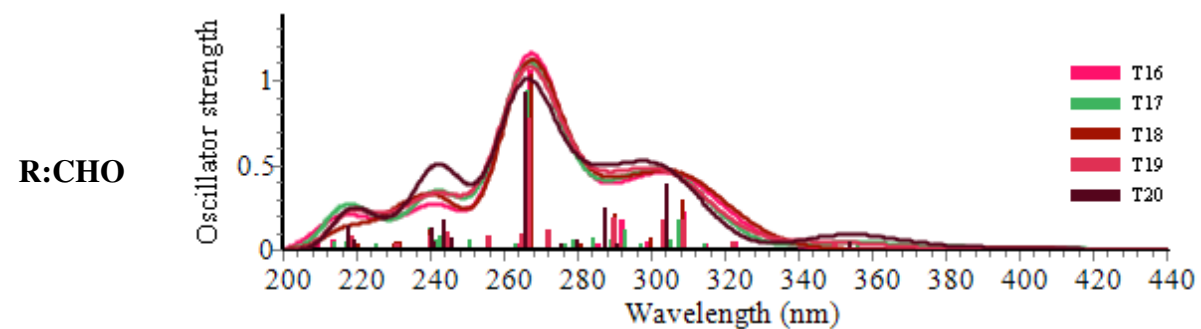
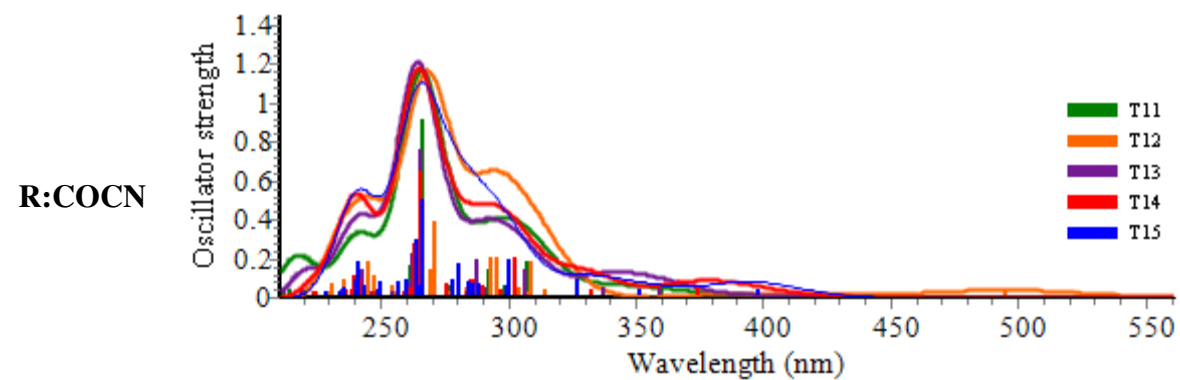
| | | | | | | | | | |
|----------|-----|-------------|------------|-------------|------------|----------------------|-----|-------|-------|
| C | T8 | 2.07 | 297 | 1.88 | 460 | $S0 \rightarrow S1$ | S1 | 3.132 | 0.219 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S7$ | S7 | 4.073 | 2.073 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S17$ | S17 | 4.530 | 1.229 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S19$ | S19 | 4.700 | 2.121 |
| d | T9 | 3.08 | 480 | 2.83 | 751 | $S0 \rightarrow S1$ | S1 | 3.107 | 0.217 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S8$ | S8 | 4.077 | 1.229 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S12$ | S12 | 4.304 | 1.297 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S16$ | S16 | 4.477 | 1.318 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S22$ | S22 | 4.812 | 1.748 |
| e | T10 | 2.83 | 751 | 1.45 | 836 | $S0 \rightarrow S1$ | S1 | 3.086 | 0.261 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S6$ | S6 | 3.414 | 0.716 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S13$ | S13 | 4.305 | 1.389 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S22$ | S22 | 4.793 | 2.605 |
| a | T11 | 6.01 | 740 | 6.01 | 1304 | $S0 \rightarrow S1$ | S1 | 3.075 | 0.187 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S8$ | S8 | 4.031 | 1.378 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S13$ | S13 | 4.237 | 1.165 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S20$ | S20 | 4.652 | 2.839 |
| b | T12 | 5.55 | 2286 | 5.61 | 12563 | $S0 \rightarrow S1$ | S1 | 2.230 | 0.142 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S14$ | S14 | 4.000 | 1.365 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S20$ | S20 | 4.200 | 1.410 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S31$ | S31 | 4.578 | 1.874 |
| c | T13 | 2.58 | 449 | 2.27 | 746 | $S0 \rightarrow S1$ | S1 | 3.087 | 0.180 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S9$ | S9 | 4.043 | 1.200 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S17$ | S17 | 4.309 | 1.354 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S21$ | S21 | 4.669 | 2.583 |
| d | T14 | 2.30 | 515 | 2.04 | 1113 | $S0 \rightarrow S1$ | S1 | 3.096 | 0.429 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S6$ | S6 | 3.313 | 0.859 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S9$ | S9 | 3.789 | 1.013 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S10$ | S10 | 4.092 | 1.429 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S25$ | S25 | 4.668 | 2.384 |
| e | T15 | 2.05 | 653 | 2.12 | 1461 | $S0 \rightarrow S1$ | S1 | 3.098 | 0.438 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S8$ | S8 | 3.527 | 0.685 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S11$ | S11 | 4.132 | 1.395 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S28$ | S28 | 4.649 | 2.107 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S45$ | S45 | 5.134 | 1.205 |
| a | T16 | 4.30 | 695 | 4.25 | 1008 | $S0 \rightarrow S1$ | S1 | 3.081 | 0.190 |

| | | | | | | | | | |
|----------|-----|-------------|------------|-------------|------------|----------------------|-----|-------|-------|
| | | | | | | $S0 \rightarrow S7$ | S7 | 4.019 | 1.496 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S11$ | S11 | 4.246 | 1.311 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S18$ | S18 | 4.644 | 3.060 |
| b | T17 | 3.74 | 566 | 4.40 | 996 | $S0 \rightarrow S1$ | S1 | 3.065 | 0.183 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S7$ | S7 | 4.032 | 1.324 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S11$ | S11 | 4.230 | 1.049 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S19$ | S19 | 4.651 | 2.876 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S33$ | S33 | 5.168 | 1.031 |
| c | T18 | 3.34 | 352 | 2.83 | 507 | $S0 \rightarrow S1$ | S1 | 3.119 | 0.203 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S7$ | S7 | 4.017 | 1.731 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S11$ | S11 | 4.274 | 1.441 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S19$ | S19 | 4.641 | 3.024 |
| d | T19 | 2.44 | 225 | 1.97 | 403 | $S0 \rightarrow S1$ | S1 | 3.115 | 0.196 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S8$ | S8 | 4.090 | 1.311 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S12$ | S12 | 4.285 | 1.358 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S20$ | S20 | 4.651 | 2.610 |
| e | T20 | 1.62 | 357 | 1.51 | 650 | $S0 \rightarrow S1$ | S1 | 3.125 | 0.226 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S7$ | S7 | 4.073 | 1.967 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S13$ | S13 | 4.316 | 1.527 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S21$ | S21 | 4.666 | 2.849 |
| a | T21 | 3.58 | 1224 | 4.25 | 4107 | $S0 \rightarrow S1$ | S1 | 2.854 | 1.089 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S9$ | S9 | 4.034 | 1.211 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S12$ | S12 | 4.091 | 1.115 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S21$ | S21 | 4.652 | 3.003 |
| b | T22 | 5.02 | 1532 | 1.03 | 13348 | $S0 \rightarrow S1$ | S1 | 2.238 | 0.783 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S11$ | S11 | 3.971 | 1.079 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S18$ | S18 | 4.233 | 1.283 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S23$ | S23 | 4.504 | 1.026 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S25$ | S25 | 4.657 | 2.819 |
| c | T23 | 2.84 | 1181 | 2.16 | 4049 | $S0 \rightarrow S1$ | S1 | 2.866 | 1.325 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S13$ | S13 | 4.083 | 1.765 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S19$ | S19 | 4.315 | 1.569 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S25$ | S25 | 4.666 | 3.156 |
| d | T24 | 1.89 | 1119 | 1.72 | 18404 | $S0 \rightarrow S1$ | S1 | 2.261 | 0.787 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S2$ | S2 | 2.869 | 1.104 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S13$ | S13 | 3.992 | 1.110 |

| | | | | | | | | | |
|----------|-----|------|-----|------|-------|----------------------|-----|-------|-------|
| | | | | | | $S0 \rightarrow S15$ | S15 | 4.084 | 1.306 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S28$ | S28 | 4.668 | 3.199 |
| e | T25 | 1.88 | 999 | 9.03 | 39343 | $S0 \rightarrow S1$ | S1 | 2.365 | 0.783 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S2$ | S2 | 2.366 | 0.782 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S19$ | S19 | 4.148 | 1.821 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S29$ | S29 | 4.487 | 1.061 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S31$ | S31 | 4.662 | 2.629 |
| a | T26 | 2.43 | 263 | 2.14 | 407 | $S0 \rightarrow S1$ | S1 | 3.083 | 0.184 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S7$ | S7 | 4.029 | 1.835 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow s12$ | S12 | 4.238 | 1.275 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S17$ | S17 | 4.623 | 2.770 |
| b | T27 | 3.65 | 644 | 3.49 | 1048 | $S0 \rightarrow S1$ | S1 | 3.019 | 0.167 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S7$ | S7 | 3.992 | 1.172 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S11$ | S11 | 4.173 | 1.095 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S17$ | S17 | 4.611 | 2.109 |
| c | T28 | 3.79 | 493 | 3.98 | 791 | $S0 \rightarrow S1$ | S1 | 3.050 | 0.176 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S7$ | S7 | 4.030 | 1.578 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S17$ | S17 | 4.605 | 2.404 |
| d | T29 | 3.44 | 452 | 3.41 | 806 | $S0 \rightarrow S1$ | S1 | 3.026 | 0.169 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S7$ | S7 | 4.001 | 1.242 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S8$ | S8 | 4.044 | 1.291 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S17$ | S17 | 4.611 | 2.529 |
| e | T30 | 2.83 | 462 | 2.82 | 803 | $S0 \rightarrow S1$ | S1 | 3.039 | 0.169 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S7$ | S7 | 4.016 | 1.217 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S8$ | S8 | 4.067 | 1.278 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S19$ | S19 | 4.680 | 2.199 |
| a | T31 | 3.75 | 304 | 3.03 | 432 | $S0 \rightarrow S1$ | S1 | 3.081 | 0.186 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S7$ | S7 | 4.023 | 1.799 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S18$ | S18 | 4.615 | 2.523 |
| b | T32 | 6.63 | 494 | 6.11 | 726 | $S0 \rightarrow S1$ | S1 | 3.027 | 0.168 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S7$ | S7 | 3.997 | 1.433 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S19$ | S19 | 4.662 | 2.570 |
| c | T33 | 3.11 | 230 | 3.03 | 319 | $S0 \rightarrow S1$ | S1 | 3.088 | 0.197 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S7$ | S7 | 4.021 | 2.064 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S19$ | S19 | 4.613 | 2.622 |

| | | | | | | | | | |
|---|-----|------|-----|------|-----|----------------------|-----|-------|-------|
| d | T34 | 4.49 | 305 | 5.98 | 425 | $S0 \rightarrow S1$ | S1 | 3.026 | 0.196 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S7$ | S7 | 3.981 | 1.498 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S19$ | S19 | 4.618 | 2.723 |
| e | T35 | 1.66 | 256 | 1.66 | 259 | $S0 \rightarrow S1$ | S1 | 3.054 | 0.183 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S7$ | S7 | 3.988 | 1.795 |
| | | | | | | $S0 \rightarrow S19$ | S19 | 4.619 | 2.166 |





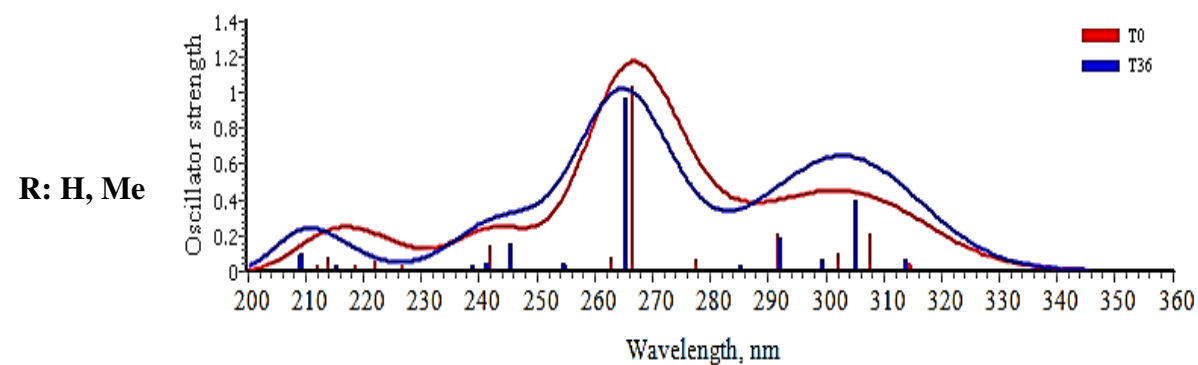
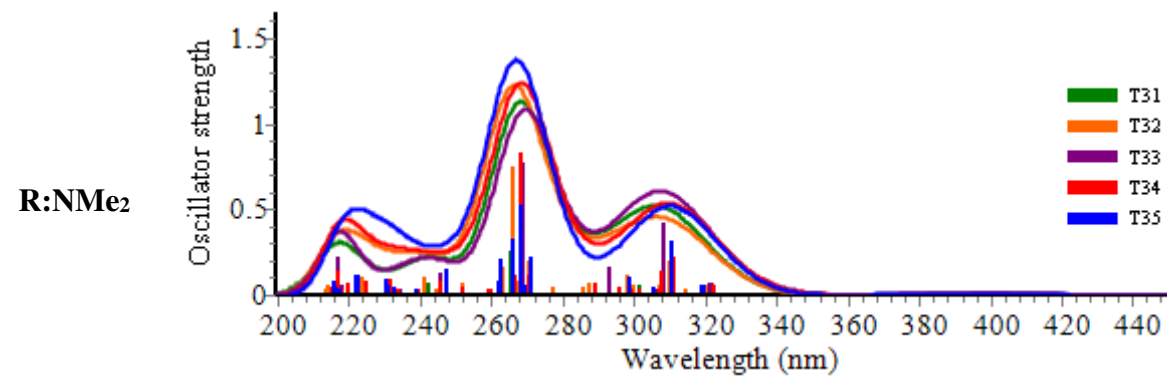
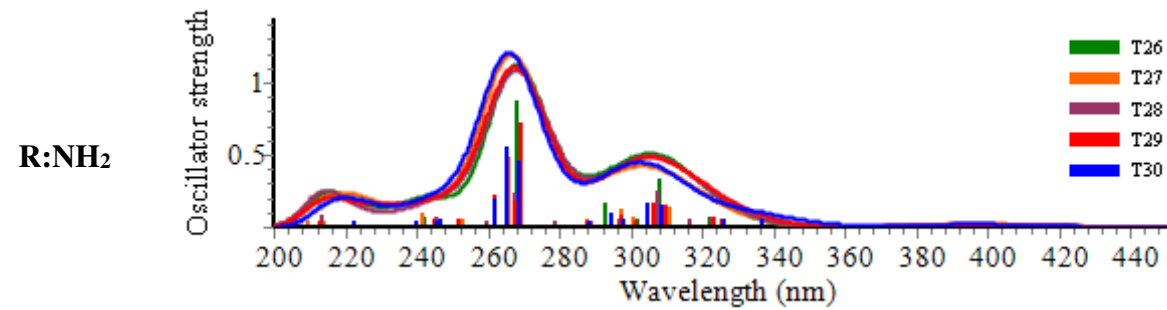
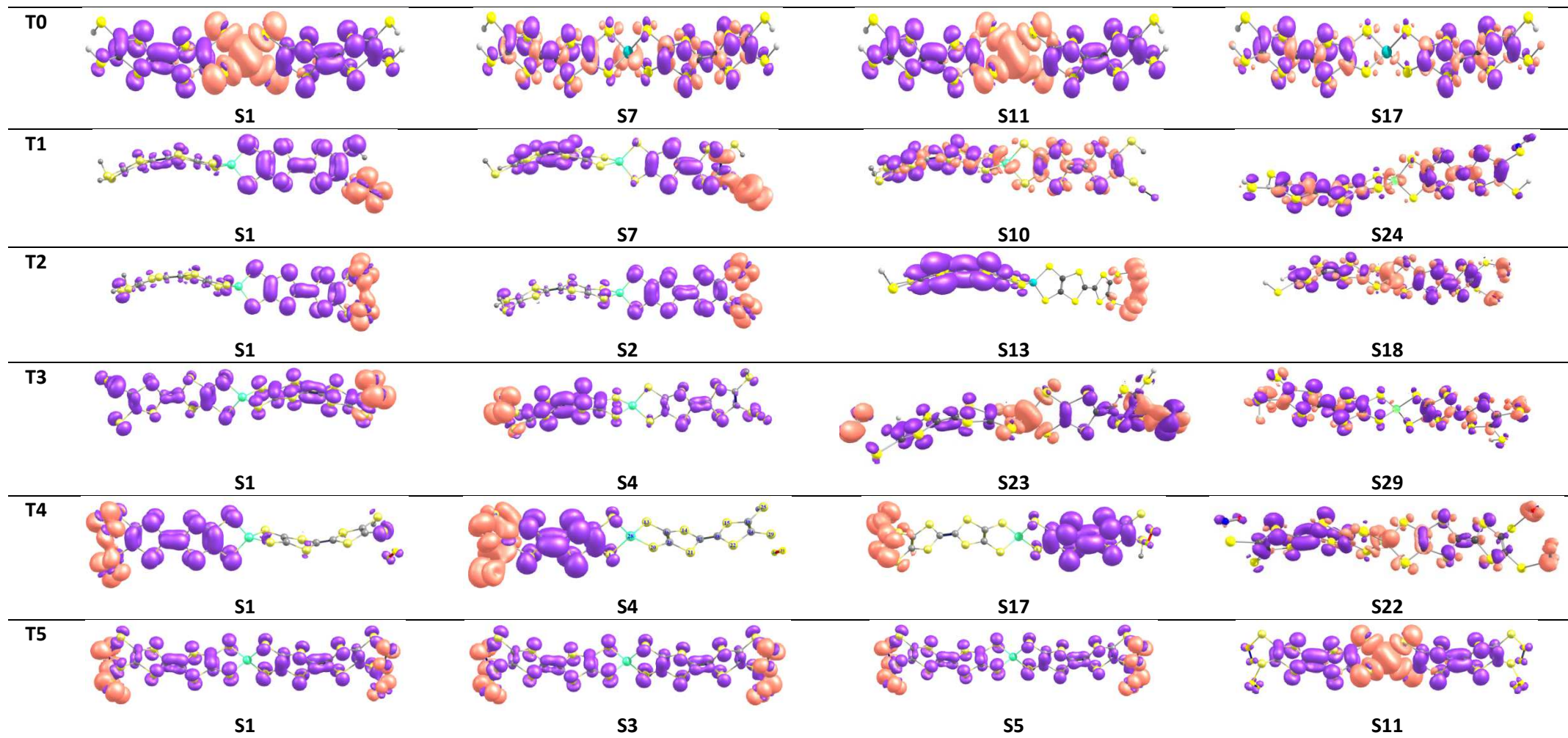
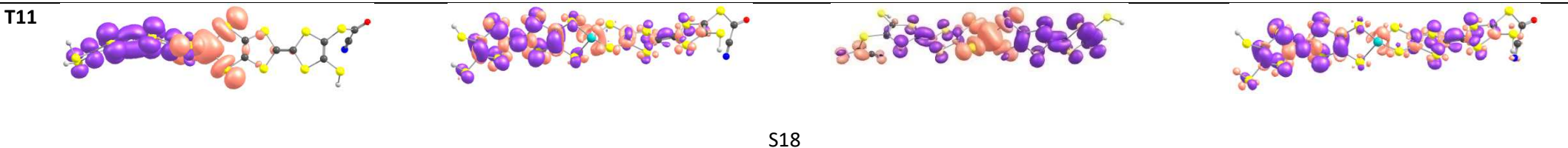
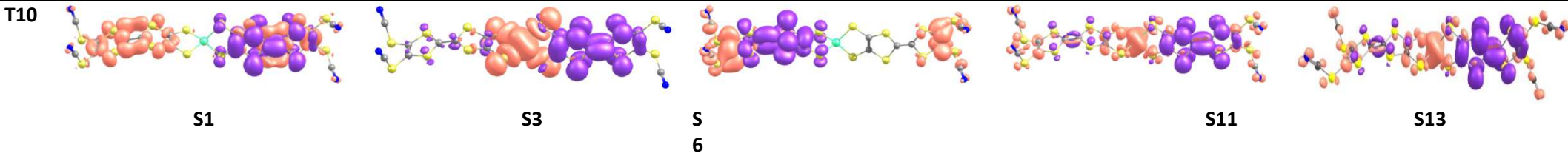
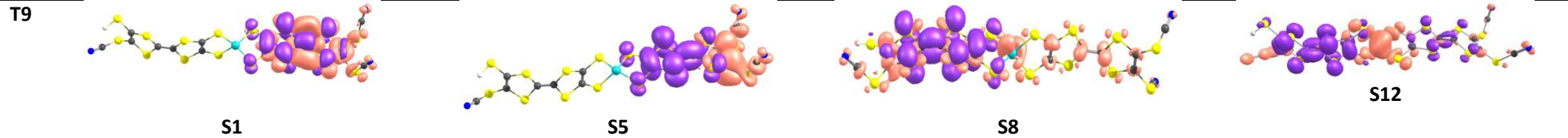
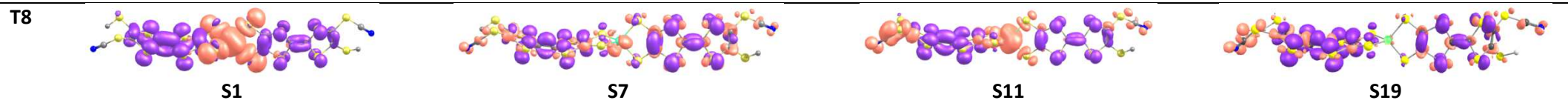
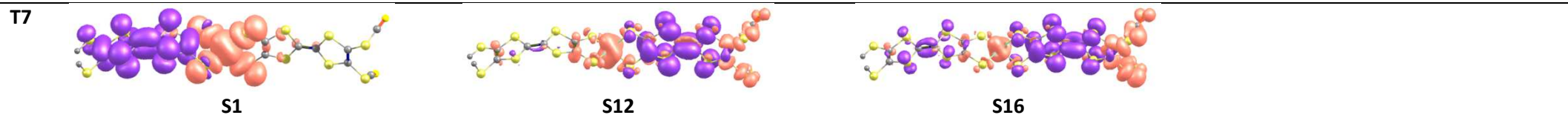
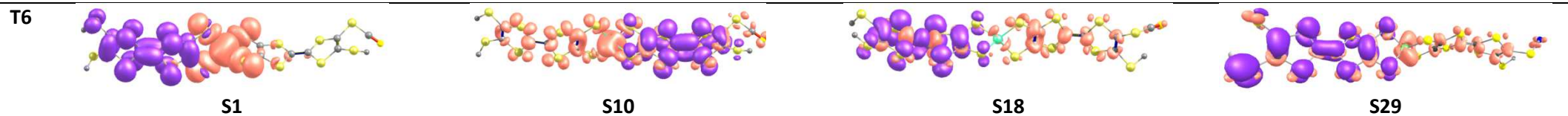
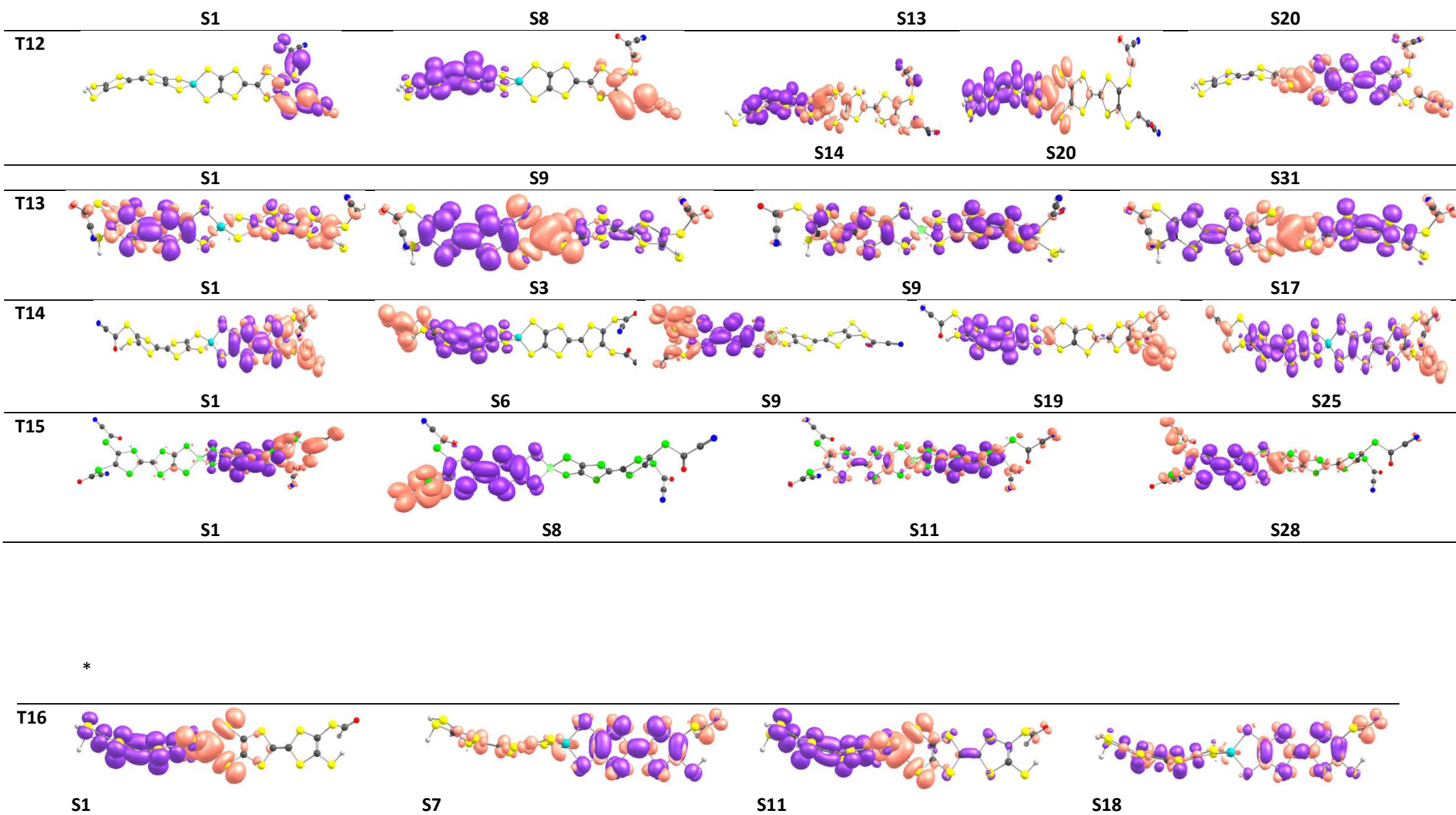


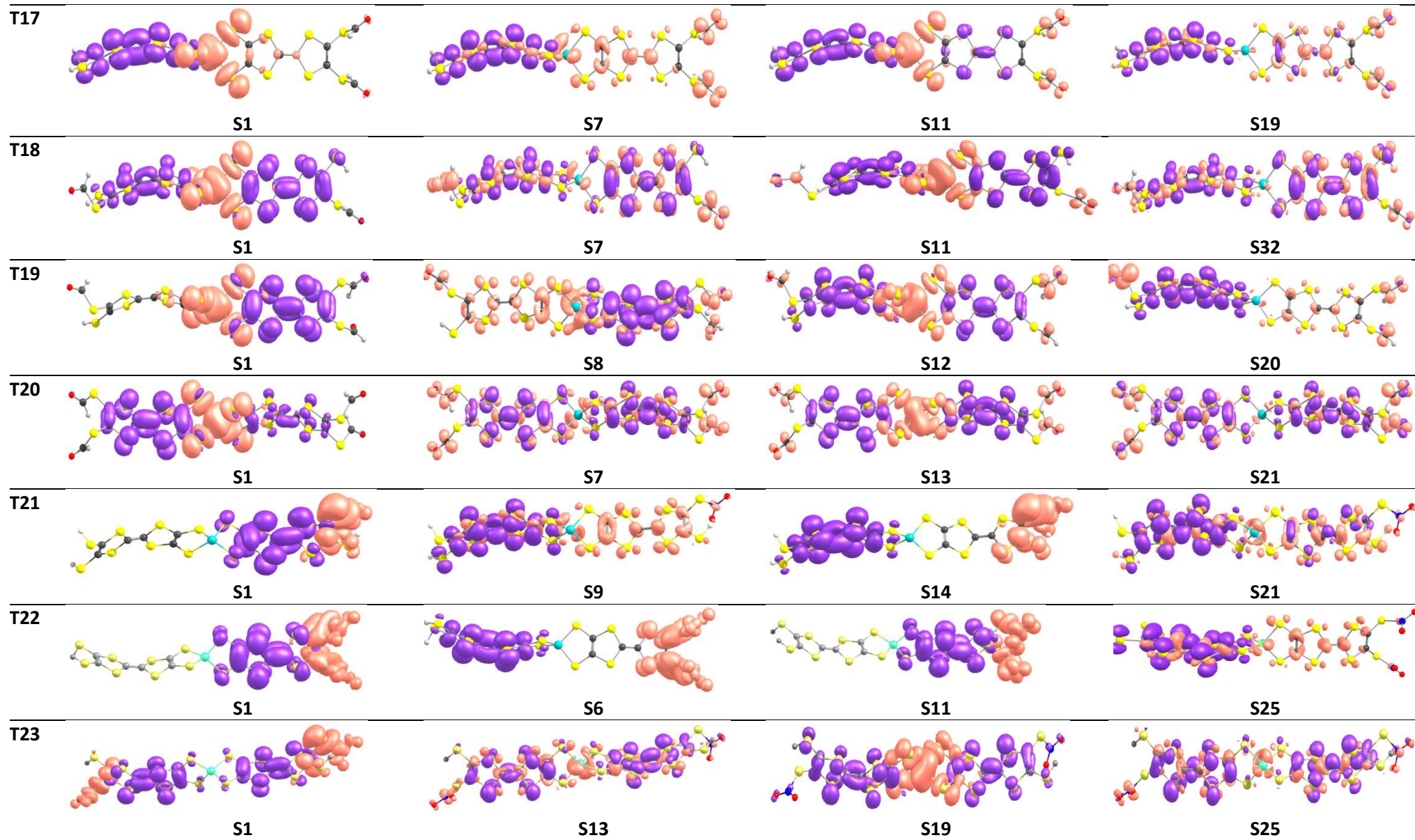
Figure S1. Calculated UV – vis absorption spectra of 36 bis-TTF-Ge compounds

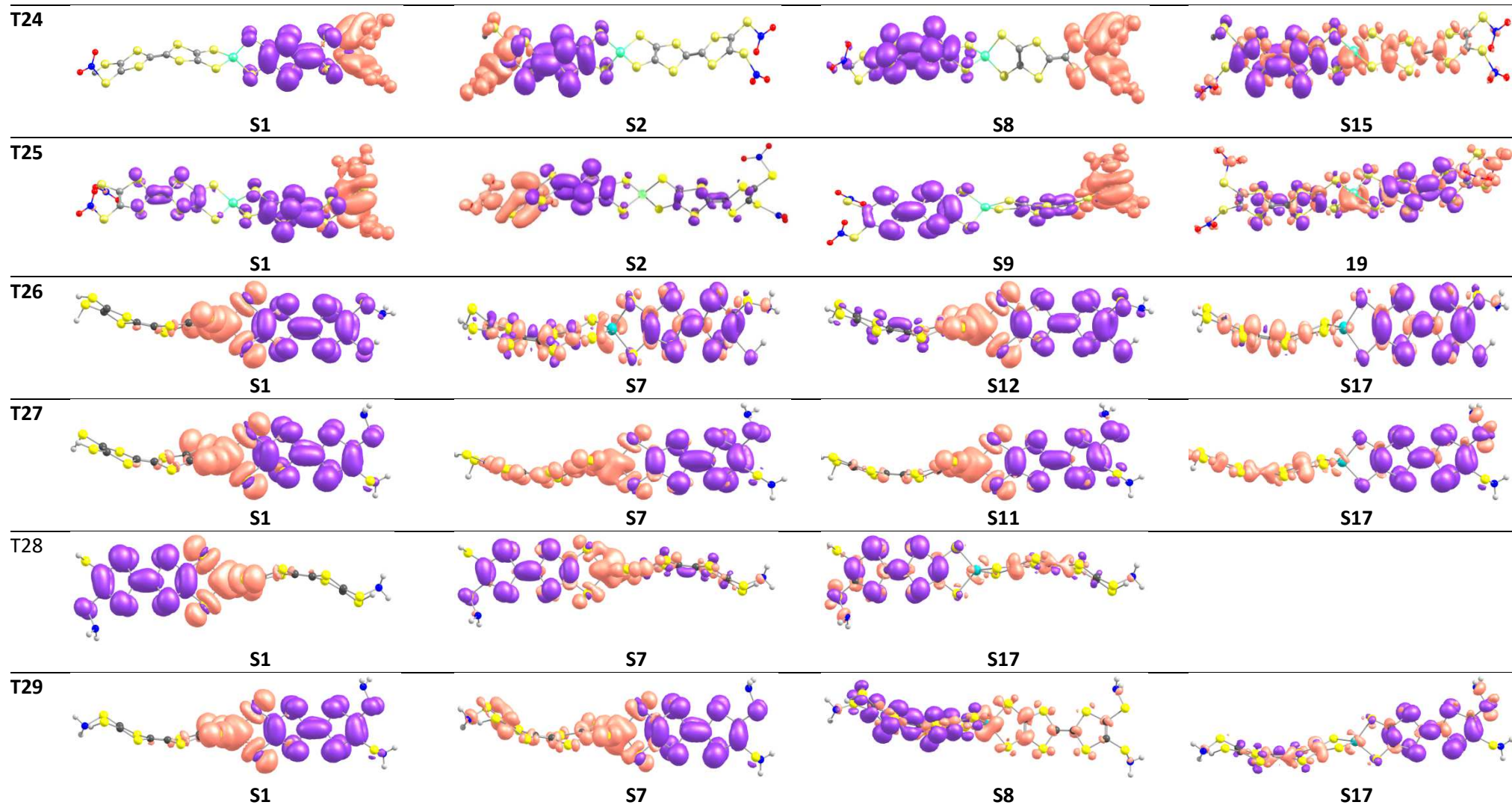


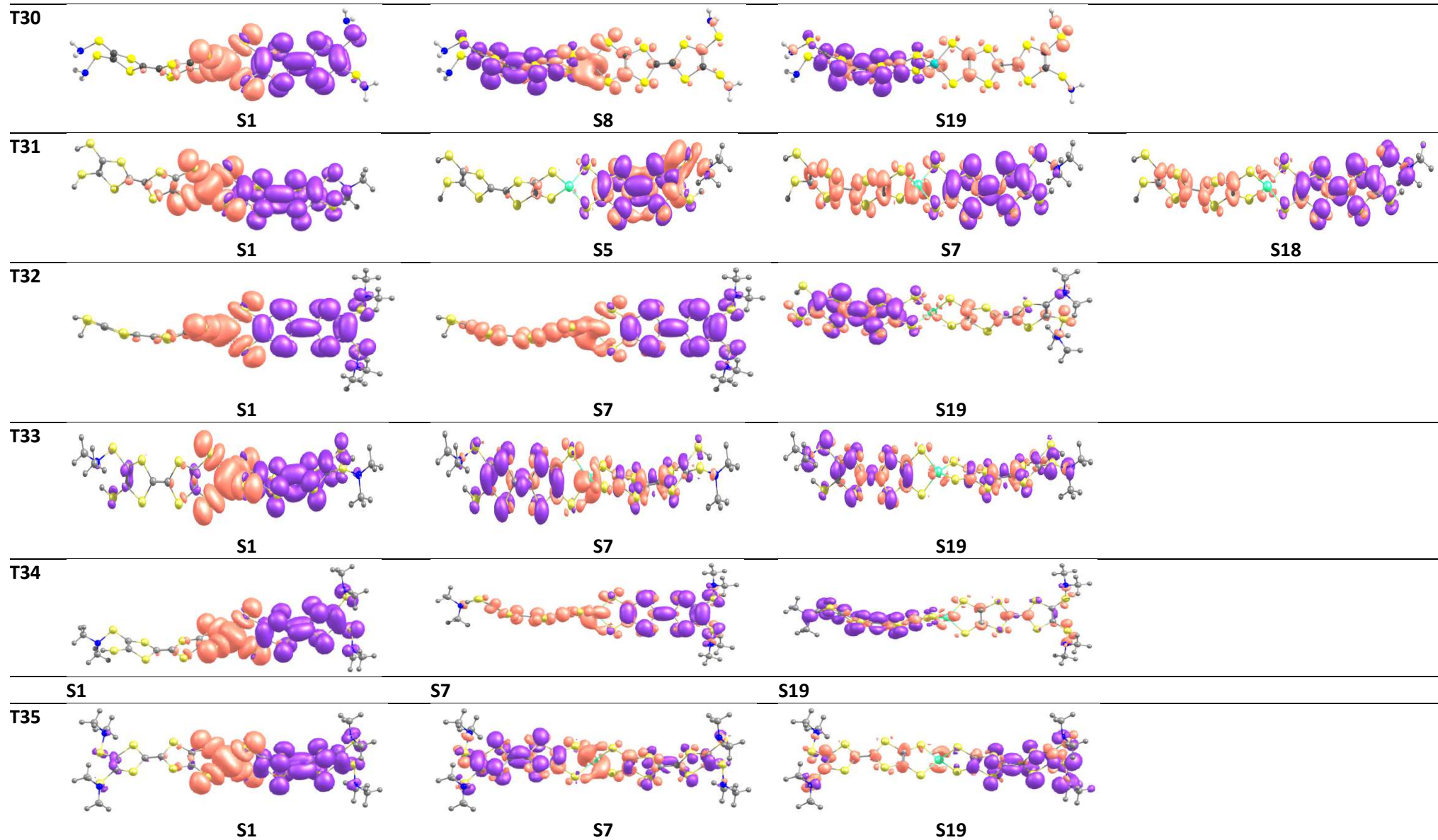




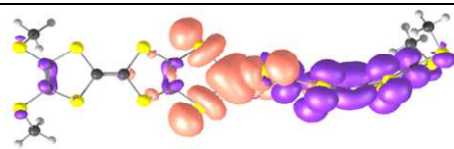
S19



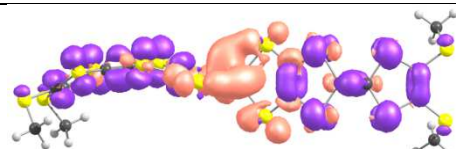




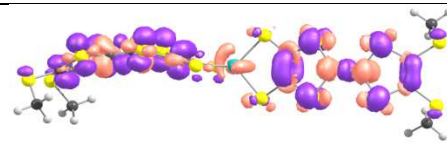
T36




S1



S7



S17

 increased electron density


 Decreased electron density

Figure S2. Electron density difference of bis-TTF-Ge derivatives from the ground state to the crucial excited state (S_n : $S_0 \rightarrow S_n$) plotted using 0.008 au isovalues

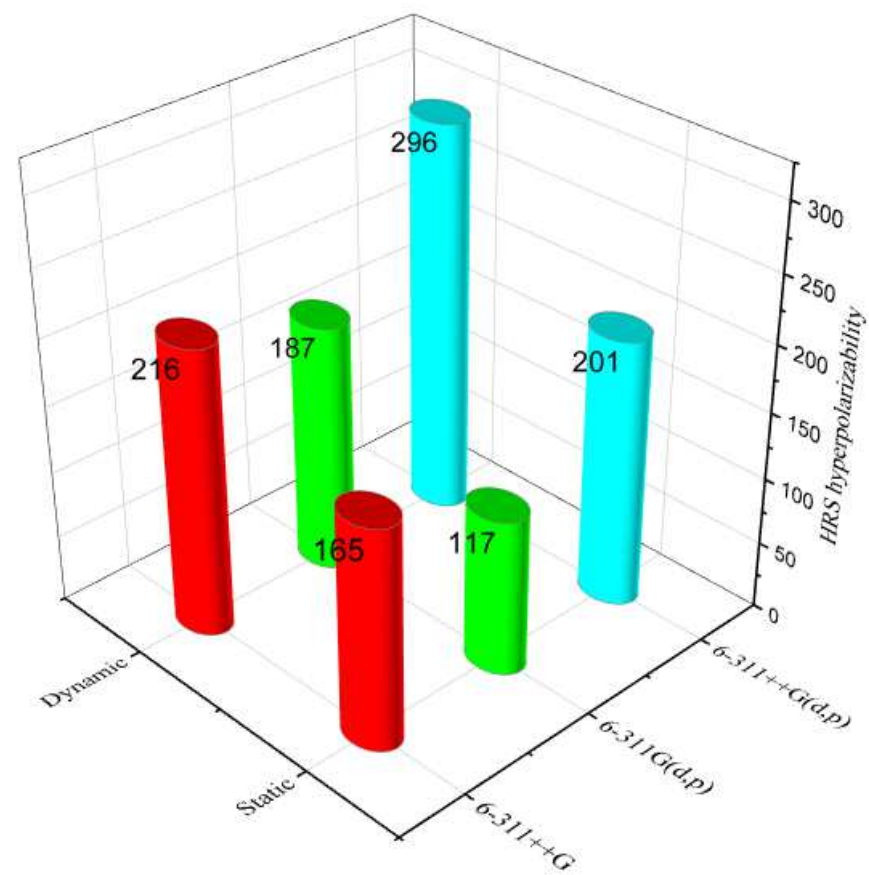


Figure S3. The calculated β_{HRS} values (a.u) using the CAM-B3LYP functional at the different basis sets level for T36

Influence of the basis set on the NLO of T36

Figure S3 reports the calculated β_{HRS} values in the static and dynamic regime using the CAM-B3LYP functional with different basis sets namely, 6-311++G, 6-311G(d,p) and 6-311++G(d,p) for the compounds T36. We can be seen that the 6-311++G(d,p) presented a larger value of hyperpolarizabilities than the 6-311++G and 6-311G(d,p), respectively. On the other hand, the difference between diffuse functional and 6-311G(d,p) is small. This is not to surprise because of the quasi linear shape of the molecule. The dynamic/static ratio of β_{HRS} is similar for all basis sets. Then, for the NLO calculation, the 6-311G(d,p) is a good choice for the title compounds.

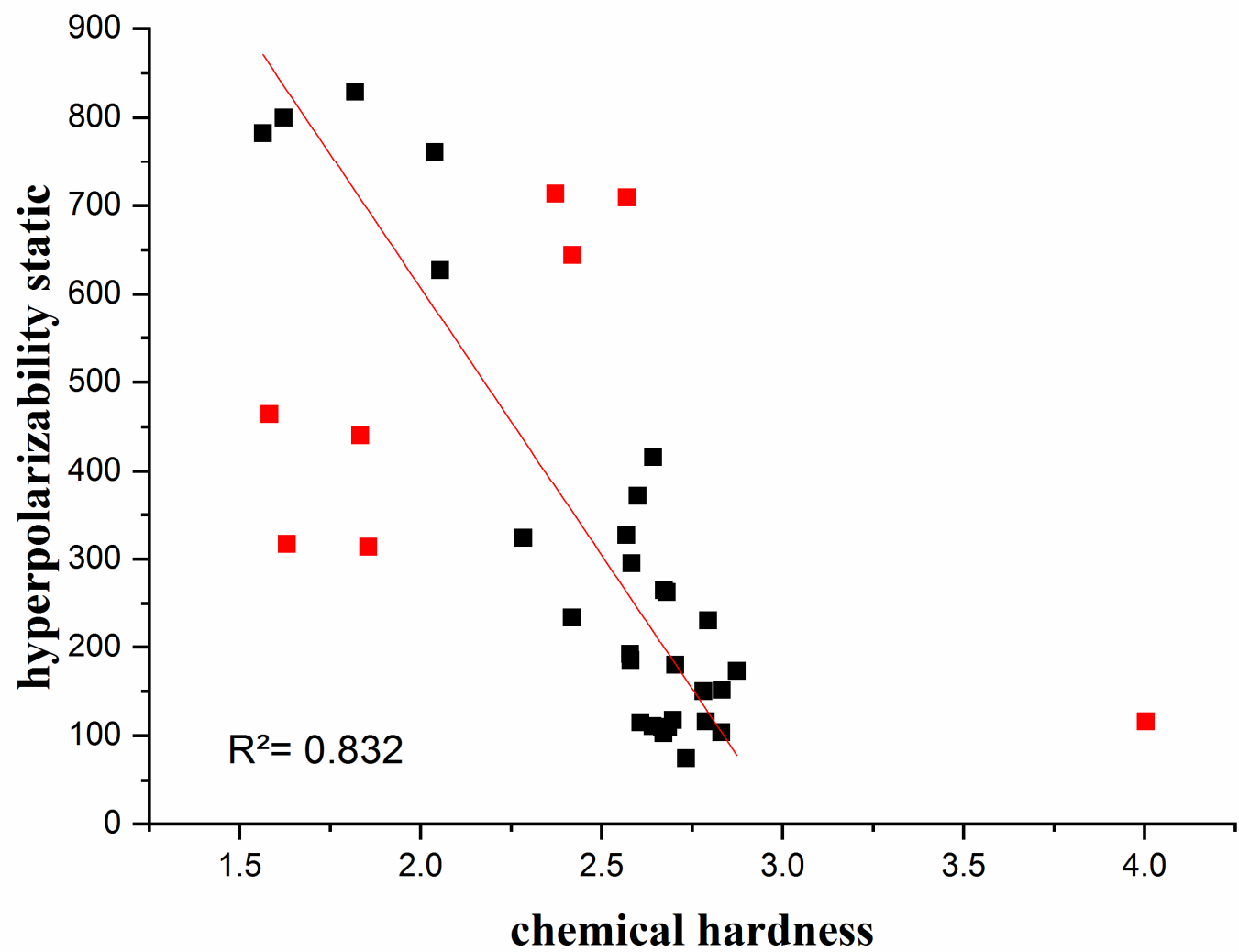
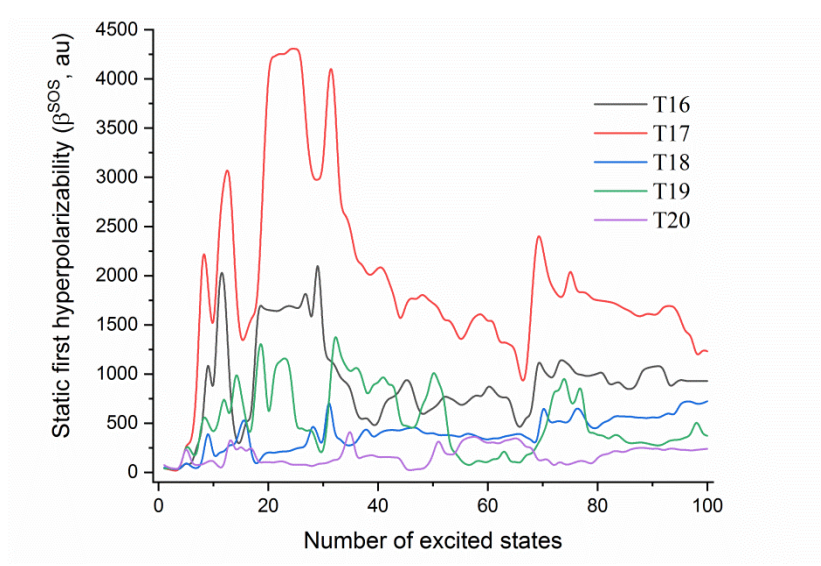
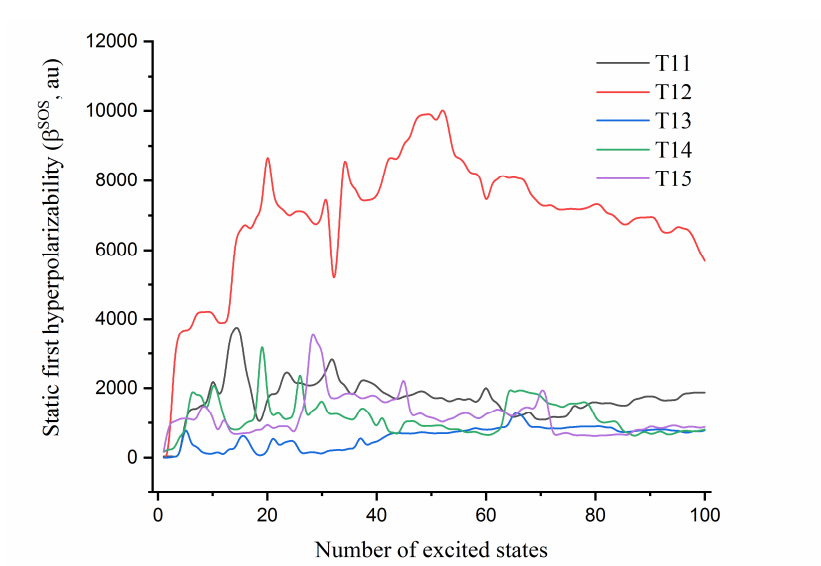
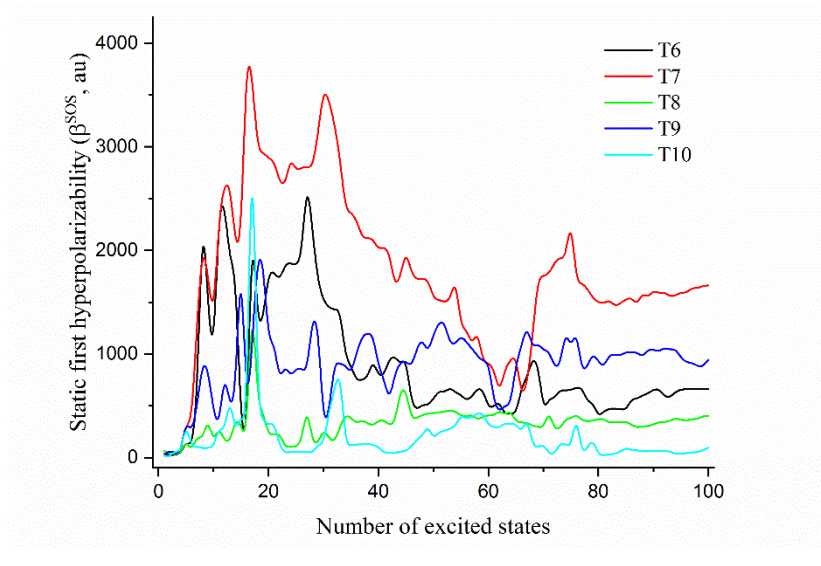
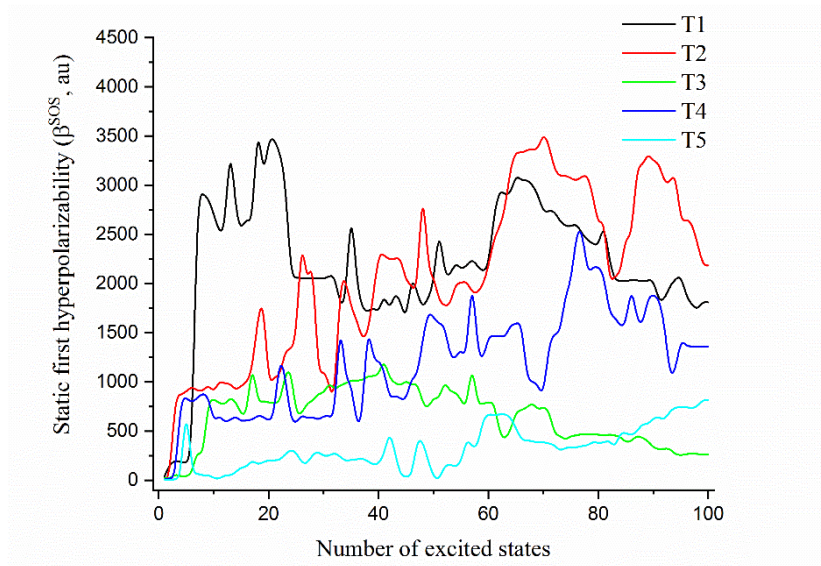


Figure S4. Correlation between static hyperpolarizability and hardness, T2,T4, T6, T7, T11, T13, T15 and T36 excepted



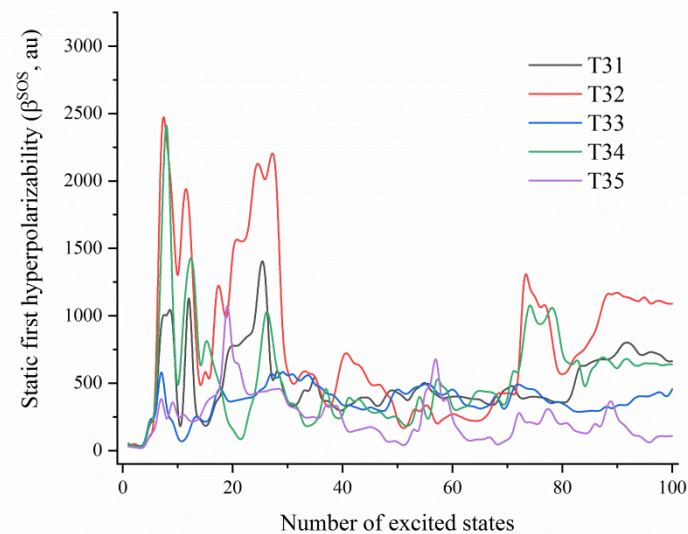
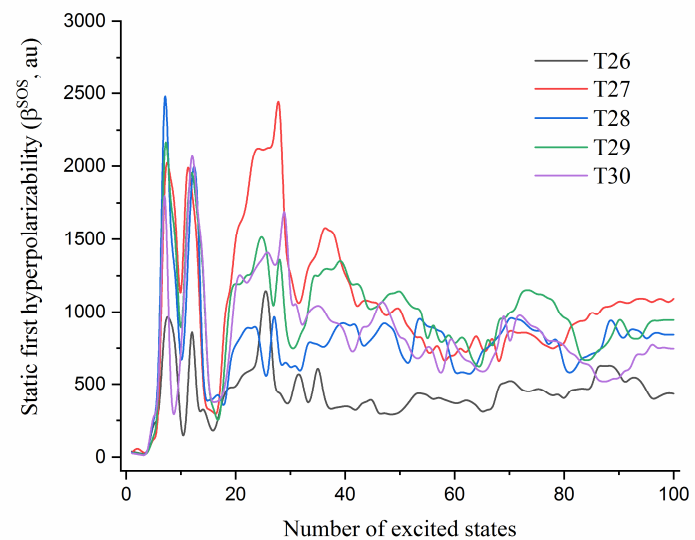
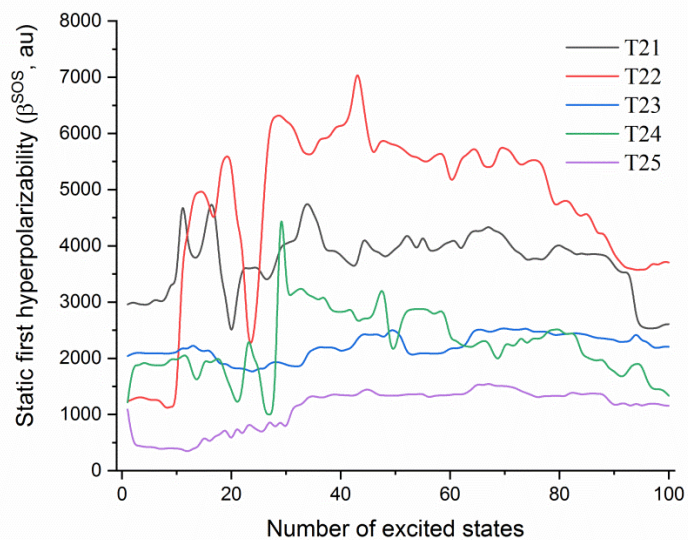


Figure S5. Relationship between the static first hyperpolarizability (β^{SOS} , a.u.) and the number of excited states

Reference

Full citation for Gaussian 09 program

Ref 40. Gaussian 09, Revision B.01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, M. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

The optimized cartesian coordinates and energy of all structures

T0 : symmetry c1 -8907.9121123

0 1

| | | | |
|---|----------|----------|----------|
| S | -1.4518 | 1.19734 | -1.19014 |
| S | -4.37734 | 0.53762 | -1.6365 |
| S | -7.65602 | 0.90356 | -1.36179 |
| C | -2.88267 | 0.27134 | -0.7048 |
| C | -5.37739 | -0.39156 | -0.49355 |
| C | -6.70988 | -0.23574 | -0.38519 |
| C | -9.12089 | 0.7962 | -0.3452 |
| S | -1.52406 | -1.20053 | 1.21629 |
| S | -4.44077 | -1.56469 | 0.46459 |
| S | -7.70369 | -1.19748 | 0.73702 |
| C | -2.91033 | -0.67884 | 0.24624 |
| C | -9.13157 | -0.15094 | 0.613 |
| S | 1.52406 | -1.19644 | -1.2203 |
| S | 4.44079 | -1.5631 | -0.4699 |
| S | 7.70365 | -1.19492 | -0.74119 |
| C | 2.91032 | -0.67805 | -0.24847 |
| C | 5.3774 | -0.39324 | 0.49222 |
| C | 6.7099 | -0.23706 | 0.38437 |
| C | 9.13154 | -0.14882 | -0.61361 |
| S | 1.45179 | 1.19319 | 1.19436 |
| S | 4.37736 | 0.53202 | 1.63836 |
| S | 7.65607 | 0.89885 | 1.36487 |

| | | | |
|----|-----------|----------|----------|
| C | 2.88266 | 0.26887 | 0.7058 |
| C | 9.1209 | 0.79501 | 0.34786 |
| S | 10.4107 | -0.54282 | -1.76878 |
| H | 11.31184 | 0.29363 | -1.20731 |
| S | -10.41826 | 1.96498 | -0.65166 |
| H | -10.9642 | 1.34381 | -1.72486 |
| Ge | 0.00001 | -0.04592 | -0.00007 |
| S | 10.41828 | 1.96271 | 0.65831 |
| H | 10.96414 | 1.33791 | 1.72945 |
| S | -10.41076 | -0.54893 | 1.76677 |
| H | -11.31185 | 0.28948 | 1.20818 |

T1 : symmetry c1 -9037.1901523

0 1

| | | | |
|---|-------------|-------------|-------------|
| S | -2.14648300 | 0.96762400 | -1.41737700 |
| S | -5.05356500 | 0.16122900 | -1.72586300 |
| S | -8.33983100 | 0.51628100 | -1.51737900 |
| C | -3.55835700 | 0.12296500 | -0.75827500 |
| C | -6.03752500 | -0.53973500 | -0.41799500 |
| C | -7.37265800 | -0.38900600 | -0.33802200 |
| C | -9.80057500 | 0.59092000 | -0.49154500 |
| S | -2.17644100 | -0.90185400 | 1.41986200 |
| S | -5.07950800 | -1.48033100 | 0.75220800 |
| S | -8.34821600 | -1.12581500 | 0.95676700 |
| C | -3.56921600 | -0.61848000 | 0.36346500 |
| C | -9.79328800 | -0.14669600 | 0.63591400 |

| | | | |
|----|--------------|-------------|-------------|
| S | 0.88507100 | -1.31329000 | -0.96079900 |
| S | 3.81019500 | -1.43288200 | -0.17603900 |
| S | 7.09731600 | -1.08886600 | -0.41366600 |
| C | 2.25355600 | -0.56983200 | -0.11944800 |
| C | 4.71115700 | -0.08425900 | 0.55504000 |
| C | 6.04597700 | 0.04752200 | 0.44371000 |
| C | 8.45964900 | 0.07078300 | -0.56990600 |
| S | 0.73984400 | 1.51180100 | 0.92464500 |
| S | 3.68163400 | 1.03848500 | 1.47540200 |
| S | 6.94262600 | 1.39303300 | 1.19587000 |
| C | 2.19647900 | 0.54890000 | 0.62398500 |
| C | 8.37227700 | 1.20447500 | 0.18986000 |
| S | 9.78797700 | -0.35112900 | -1.57578500 |
| S | -11.11683200 | 1.65605200 | -1.01662000 |
| Ge | -0.67554700 | 0.02269800 | -0.00058900 |
| S | 9.52941500 | 2.51551700 | 0.33302900 |
| S | -11.06183500 | -0.32613300 | 1.85408000 |
| H | -11.97686100 | 0.37447600 | 1.14787300 |
| H | -11.66148500 | 0.82261500 | -1.93565800 |
| H | 10.47472300 | 1.89818200 | -0.41074200 |
| N | 10.94969700 | -1.27351700 | -0.27777000 |
| O | 10.59445800 | -1.27911300 | 0.86980700 |
| O | 11.93885600 | -1.74187500 | -0.77884400 |

T2 : symmetry c1 -9166.4711763

0 1

| | | | |
|---|--------------|-------------|-------------|
| S | 0.70527900 | 1.60810200 | -0.52898200 |
| S | 3.64682700 | 1.50918500 | 0.19924000 |
| S | 6.90523000 | 1.33648800 | -0.30730900 |
| C | 2.10603400 | 0.64621200 | -0.03230800 |
| C | 4.58652000 | 0.00639100 | 0.37224500 |
| C | 5.91476500 | -0.06178300 | 0.17130500 |
| C | 8.35173300 | 0.39572900 | -0.72842900 |
| S | 0.64927500 | -1.70278400 | 0.23534300 |
| S | 3.59754000 | -1.39037500 | 0.86515500 |
| S | 6.86212500 | -1.55463700 | 0.36297800 |
| C | 2.08478800 | -0.66415100 | 0.26850900 |
| C | 8.32872400 | -0.93729800 | -0.42832700 |
| S | -2.31274900 | -0.42310300 | -1.69162700 |
| S | -5.22467500 | 0.42069400 | -1.63361300 |
| S | -8.48994400 | 0.00870400 | -1.51748800 |
| C | -3.71026100 | 0.11822700 | -0.74590200 |
| C | -6.18149000 | 0.60439500 | -0.14274000 |
| C | -7.51564400 | 0.43483400 | -0.08891600 |
| C | -9.93568000 | -0.43764800 | -0.59016600 |
| S | -2.28127300 | 0.31050500 | 1.62476700 |
| S | -5.19852900 | 1.06552700 | 1.26822300 |
| S | -8.48296900 | 0.65301400 | 1.38190000 |
| C | -3.69730900 | 0.41100200 | 0.56654900 |
| C | -9.94346900 | -0.13679100 | 0.72312300 |
| S | -11.20484500 | -1.18946100 | -1.56476300 |
| H | -12.12035000 | -1.16441800 | -0.57080900 |

| | | | |
|----|--------------|-------------|-------------|
| S | 9.66365800 | 1.26726800 | -1.46823100 |
| Ge | -0.80920300 | -0.01401700 | -0.06657400 |
| S | -11.26080500 | -0.49635000 | 1.85382600 |
| H | -11.80169500 | 0.74521700 | 1.89379900 |
| S | 9.60288300 | -2.08681000 | -0.70096100 |
| O | 10.07552000 | 1.87386600 | 1.17687800 |
| O | 10.40087400 | -0.98153500 | 1.67229300 |
| N | 10.53708900 | 2.13069600 | 0.15604000 |
| N | 10.72586500 | -1.83370500 | 0.97096200 |

T3: symmetry c1 -9316.8630288

0 1

| | | | |
|---|----------|----------|----------|
| S | 1.46768 | -1.72691 | -0.57862 |
| S | 4.39213 | -1.26854 | -1.23445 |
| S | 7.66092 | -1.45015 | -0.89036 |
| C | 2.88827 | -0.67421 | -0.48815 |
| C | 5.37853 | 0.04936 | -0.55774 |
| C | 6.71615 | -0.0124 | -0.42176 |
| C | 9.08054 | -1.01395 | 0.05094 |
| S | 1.50858 | 1.42458 | 0.69547 |
| S | 4.42844 | 1.48551 | -0.10976 |
| S | 7.72313 | 1.30709 | 0.19152 |
| C | 2.90573 | 0.57176 | 0.01678 |
| C | 9.12602 | 0.2513 | 0.56768 |
| S | -1.43546 | -0.69322 | 1.67474 |
| S | -4.39076 | -1.24971 | 1.30321 |

| | | | |
|----|-----------|----------|----------|
| S | -7.6385 | -0.80479 | 1.58792 |
| C | -2.88402 | -0.54827 | 0.66457 |
| C | -5.39514 | -0.53677 | 0.0183 |
| C | -6.72535 | -0.35997 | 0.12242 |
| C | -9.04143 | 0.18137 | 1.19942 |
| S | -1.53047 | 0.60441 | -1.46606 |
| S | -4.47569 | -0.1124 | -1.44465 |
| S | -7.75387 | 0.28907 | -1.16286 |
| C | -2.92145 | -0.03766 | -0.57863 |
| C | -9.11065 | 0.70415 | -0.06224 |
| S | -10.19987 | 0.32946 | 2.50866 |
| H | -11.12417 | 0.96561 | 1.75437 |
| S | 10.28386 | -2.28534 | 0.16716 |
| H | 11.20233 | -1.50001 | 0.77354 |
| Ge | 0.00131 | -0.11436 | 0.04042 |
| S | -10.41509 | 1.63629 | -0.6818 |
| S | 10.43841 | 0.91532 | 1.45698 |
| N | -11.60975 | 0.20509 | -1.32363 |
| O | -11.28057 | -0.92738 | -1.09514 |
| O | -12.58873 | 0.62334 | -1.88503 |
| N | 11.56752 | 1.58826 | -0.01286 |
| O | 11.21081 | 1.34449 | -1.13373 |
| O | 12.54064 | 2.18227 | 0.37279 |

T4: symmetry c1 -9295.7520543

0 1

| | | | |
|---|-------------|-------------|-------------|
| S | -1.11015500 | -1.37855300 | -0.91203100 |
| S | -4.04951800 | -1.51429000 | -0.17869200 |
| S | -7.31339400 | -1.26202800 | -0.61912900 |
| C | -2.52173000 | -0.59844700 | -0.18153500 |
| C | -5.00850600 | -0.12047400 | 0.37709400 |
| C | -6.33832700 | -0.02057900 | 0.20106500 |
| C | -8.76668900 | -0.25646400 | -0.79976200 |
| S | -1.09619300 | 1.62297300 | 0.68198400 |
| S | -4.03640400 | 1.11551500 | 1.21320500 |
| S | -7.30336500 | 1.36124600 | 0.76763900 |
| C | -2.51693300 | 0.58998400 | 0.44737800 |
| C | -8.75793200 | 0.95658300 | -0.17062600 |
| S | 1.86885500 | 0.93366400 | -1.52054000 |
| S | 4.80061300 | 0.17527400 | -1.67922700 |
| S | 8.05376400 | 0.63520800 | -1.45005700 |
| C | 3.28358600 | 0.19985600 | -0.74574900 |
| C | 5.76935200 | -0.36882400 | -0.28775400 |
| C | 7.09933500 | -0.18828900 | -0.19065200 |
| C | 9.52970200 | 0.76946500 | -0.48399400 |
| S | 1.87242100 | -0.63735500 | 1.49203200 |
| S | 4.80448600 | -1.19937600 | 0.95738800 |
| S | 8.07573200 | -0.74754100 | 1.18149900 |
| C | 3.28460700 | -0.42395800 | 0.44555500 |
| C | 9.54671000 | 0.16185200 | 0.72725100 |
| S | 10.84654900 | 1.77634200 | -1.10923400 |
| H | 10.64257100 | 1.47056900 | -2.40927500 |

| | | | |
|----|--------------|-------------|-------------|
| S | -10.06575500 | -0.92105900 | -1.74808800 |
| Ge | 0.38358700 | 0.09277400 | -0.05171500 |
| S | 10.91457500 | 0.03815000 | 1.78794400 |
| S | -10.03839500 | 2.13093700 | -0.15660700 |
| N | 11.95930600 | -1.37573500 | 0.73010600 |
| N | -10.91985300 | -2.20400500 | -0.41479000 |
| N | -11.21091300 | 1.42622500 | 1.34005200 |
| O | 11.49635800 | -1.64328800 | -0.28657900 |
| O | -10.45870400 | -2.22351000 | 0.63763100 |
| O | -10.90230900 | 0.41246200 | 1.78864400 |

T5 : symmetry c1 -9425.0302378

0 1

| | | | |
|---|-------------|-------------|-------------|
| S | -1.49438100 | 1.38398900 | -1.13842300 |
| S | -4.43296900 | 0.72395000 | -1.47676200 |
| S | -7.70122200 | 1.06696600 | -1.10387100 |
| C | -2.90628100 | 0.45869300 | -0.59909800 |
| C | -5.39161000 | -0.21576500 | -0.30632500 |
| C | -6.72154000 | -0.07779300 | -0.15943400 |
| C | -9.15257100 | 0.93969200 | -0.08583900 |
| S | -1.47795700 | -1.01053900 | 1.27257500 |
| S | -4.41890400 | -1.37641700 | 0.63090700 |
| S | -7.68170200 | -1.02782400 | 0.99834400 |
| C | -2.89892700 | -0.49030000 | 0.35347400 |
| C | -9.14748200 | -0.03229600 | 0.87463400 |
| S | 1.47784300 | -1.01055300 | -1.27228300 |

| | | | |
|----|--------------|-------------|-------------|
| S | 4.41882900 | -1.37650400 | -0.63091700 |
| S | 7.68160100 | -1.02779700 | -0.99872100 |
| C | 2.89889700 | -0.49043000 | -0.35322600 |
| C | 5.39164200 | -0.21595500 | 0.30633200 |
| C | 6.72155300 | -0.07796700 | 0.15931700 |
| C | 9.14742600 | -0.03227700 | -0.87499800 |
| S | 1.49449800 | 1.38362000 | 1.13913400 |
| S | 4.43311800 | 0.72362400 | 1.47699400 |
| S | 7.70131900 | 1.06668200 | 1.10381100 |
| C | 2.90633400 | 0.45839900 | 0.59951500 |
| C | 9.15250500 | 0.93962200 | 0.08556300 |
| S | 10.44084000 | -0.40393300 | -1.97832200 |
| S | -10.44880300 | 2.03959500 | -0.44563300 |
| Ge | 0.00001100 | 0.14323300 | 0.00022700 |
| S | 10.44873600 | 2.03954300 | 0.44539400 |
| S | -10.44100800 | -0.40408200 | 1.97783300 |
| N | 11.59655100 | 0.91225400 | 1.67909800 |
| N | -11.59650200 | 0.91175800 | -1.67959700 |
| N | -11.27547400 | -2.03132800 | 1.07875700 |
| O | 11.26821100 | -0.18231800 | 1.81440800 |
| O | -11.26766000 | -0.18262200 | -1.81485600 |
| O | -10.81100900 | -2.35124400 | 0.07742900 |
| N | 11.27534100 | -2.03155200 | -1.07881800 |
| O | 10.81085100 | -2.35109200 | -0.07745900 |

T6 : symmetry c1 -9000.1158294

0 1

| | | | |
|---|----------|----------|----------|
| S | -1.8995 | -0.55957 | -1.6205 |
| S | -4.82269 | -1.20154 | -1.12082 |
| S | -8.09618 | -0.71338 | -1.22183 |
| C | -3.29295 | -0.50571 | -0.5291 |
| C | -5.76351 | -0.55558 | 0.24587 |
| C | -7.09364 | -0.35535 | 0.19684 |
| C | -9.52506 | 0.18017 | -0.63021 |
| S | -1.84069 | 0.5485 | 1.59047 |
| S | -4.77024 | -0.22989 | 1.68787 |
| S | -8.02599 | 0.26037 | 1.58358 |
| C | -3.2703 | -0.065 | 0.74122 |
| C | -9.48221 | 0.6299 | 0.6391 |
| S | 1.09188 | 1.54741 | -0.53471 |
| S | 4.01955 | 1.11727 | -1.18212 |
| S | 7.31585 | 1.23415 | -0.89093 |
| C | 2.51003 | 0.48653 | -0.48032 |
| C | 4.99882 | -0.24087 | -0.58007 |
| C | 6.3383 | -0.18809 | -0.46106 |
| C | 8.68279 | 0.74173 | 0.1377 |
| S | 1.11678 | -1.65815 | 0.59732 |
| S | 4.04118 | -1.69108 | -0.19826 |
| S | 7.33686 | -1.55194 | 0.1019 |
| C | 2.51908 | -0.78193 | -0.03487 |
| C | 8.70534 | -0.53109 | 0.58255 |
| S | 9.90131 | 1.99318 | 0.47533 |

| | | | |
|----|-----------|----------|----------|
| S | -10.85881 | 0.43833 | -1.76924 |
| Ge | -0.38534 | -0.07072 | -0.01006 |
| S | 9.93703 | -1.33288 | 1.56912 |
| S | -10.71388 | 1.51803 | 1.5446 |
| H | -11.65073 | 1.40065 | 0.57732 |
| H | -11.42329 | -0.78857 | -1.65976 |
| H | 10.99888 | -1.0029 | 0.79914 |
| C | 11.24278 | 1.33939 | -0.35277 |
| N | 12.18141 | 0.88975 | -0.86182 |

T7: symmetry c1 -9092.3130741

0 1

| | | | |
|---|----------|----------|----------|
| S | 0.75626 | 1.63294 | -0.14531 |
| S | 3.69929 | 1.47745 | 0.55636 |
| S | 6.95775 | 1.51309 | 0.07351 |
| C | 2.18512 | 0.63012 | 0.15411 |
| C | 4.68239 | -0.00088 | 0.446 |
| C | 6.01287 | 0.00988 | 0.24835 |
| C | 8.41914 | 0.70123 | -0.50475 |
| S | 0.79975 | -1.76568 | -0.05125 |
| S | 3.73766 | -1.49509 | 0.64462 |
| S | 6.999 | -1.4714 | 0.14198 |
| C | 2.20145 | -0.71386 | 0.19356 |
| C | 8.44044 | -0.64554 | -0.46477 |
| S | -2.20073 | 0.04084 | 1.67063 |
| S | -5.1265 | -0.74083 | 1.47532 |

| | | | |
|----|-----------|----------|----------|
| S | -8.38355 | -0.24023 | 1.45118 |
| C | -3.60883 | -0.30036 | 0.65208 |
| C | -6.08902 | -0.6242 | -0.0187 |
| C | -7.41889 | -0.41701 | -0.03506 |
| C | -9.82328 | 0.3909 | 0.62767 |
| S | -2.19089 | -0.07653 | -1.72504 |
| S | -5.11738 | -0.83765 | -1.49551 |
| S | -8.38913 | -0.33706 | -1.51752 |
| C | -3.60578 | -0.34518 | -0.69196 |
| C | -9.83688 | 0.33815 | -0.71855 |
| S | -11.07958 | 0.96874 | 1.72913 |
| H | -11.99467 | 1.1456 | 0.75015 |
| S | 9.73319 | 1.70023 | -1.18178 |
| Ge | -0.71262 | -0.07319 | -0.02976 |
| S | -11.14822 | 0.92195 | -1.75885 |
| H | -11.70943 | -0.2818 | -2.0267 |
| S | 9.79356 | -1.67894 | -1.00986 |
| C | 10.10951 | 2.6724 | 0.17016 |
| C | 10.61165 | -1.90695 | 0.4725 |
| N | 10.41064 | 3.38119 | 1.03416 |
| N | 11.21513 | -2.10171 | 1.44058 |

T8 : symmetry c1 -9092.3194008

0 1

| | | | |
|---|----------|----------|----------|
| S | -1.43998 | 0.49446 | -1.65653 |
| S | -4.37559 | -0.24992 | -1.74231 |

| | | | |
|---|-----------|----------|----------|
| S | -7.66603 | 0.1315 | -1.70917 |
| C | -2.8799 | -0.07319 | -0.79339 |
| C | -5.38211 | -0.54957 | -0.30556 |
| C | -6.71922 | -0.39756 | -0.29601 |
| C | -9.05471 | 0.67607 | -0.74953 |
| S | -1.52988 | -0.49213 | 1.59517 |
| S | -4.45473 | -1.11705 | 1.10307 |
| S | -7.74472 | -0.74831 | 1.11404 |
| C | -2.91449 | -0.46547 | 0.49216 |
| C | -9.0776 | 0.28223 | 0.53991 |
| S | 1.50174 | -1.67601 | -0.5528 |
| S | 4.4171 | -1.68725 | 0.27695 |
| S | 7.71348 | -1.56237 | -0.01625 |
| C | 2.90027 | -0.7803 | 0.06093 |
| C | 5.37499 | -0.22427 | 0.60701 |
| C | 6.71487 | -0.177 | 0.49049 |
| C | 9.08744 | -0.5632 | -0.52594 |
| S | 1.47486 | 1.57029 | 0.45505 |
| S | 4.39399 | 1.15642 | 1.15283 |
| S | 7.69199 | 1.25974 | 0.86963 |
| C | 2.89046 | 0.50431 | 0.45761 |
| C | 9.06491 | 0.72548 | -0.12955 |
| S | 10.32324 | -1.40432 | -1.47372 |
| H | 11.38097 | -1.04733 | -0.71013 |
| S | -10.24408 | 1.6509 | -1.62607 |
| H | -11.32851 | 0.91106 | -1.30046 |

| | | | |
|----|-----------|----------|----------|
| Ge | 0.00112 | -0.0644 | -0.01945 |
| S | 10.28919 | 1.9606 | -0.50471 |
| S | -10.32684 | 0.68911 | 1.7396 |
| C | 11.62288 | 1.33316 | 0.35574 |
| C | -11.66156 | -0.14351 | 1.07781 |
| N | 12.55632 | 0.89898 | 0.88723 |
| N | -12.59425 | -0.6556 | 0.61939 |

T9: symmetry c1 -9184.51656

0 1

| | | | |
|---|----------|----------|----------|
| S | -1.13805 | -1.64103 | -0.1414 |
| S | -4.08675 | -1.48684 | 0.53802 |
| S | -7.33753 | -1.51637 | 0.00606 |
| C | -2.56909 | -0.6388 | 0.15099 |
| C | -5.0673 | -0.0068 | 0.42254 |
| C | -6.39469 | -0.01497 | 0.20533 |
| C | -8.80244 | -0.69965 | -0.5547 |
| S | -1.17936 | 1.75666 | -0.02937 |
| S | -4.12315 | 1.4852 | 0.64214 |
| S | -7.3768 | 1.46868 | 0.09422 |
| C | -2.58459 | 0.70503 | 0.19765 |
| C | -8.82254 | 0.64688 | -0.50721 |
| S | 1.79771 | -0.05867 | 1.72003 |
| S | 4.729 | 0.69698 | 1.56364 |
| S | 8.02055 | 0.33062 | 1.57059 |

| | | | |
|----|-----------|----------|----------|
| C | 3.21873 | 0.27841 | 0.71874 |
| C | 5.7096 | 0.62346 | 0.08035 |
| C | 7.04748 | 0.47812 | 0.08592 |
| C | 9.39958 | -0.43302 | 0.75768 |
| S | 1.82776 | 0.07706 | -1.67659 |
| S | 4.7551 | 0.81045 | -1.40994 |
| S | 8.04748 | 0.46169 | -1.38446 |
| C | 3.23137 | 0.3303 | -0.62471 |
| C | 9.39898 | -0.38118 | -0.58977 |
| S | 10.61048 | -1.14639 | 1.83359 |
| H | 11.68333 | -0.51051 | 1.31048 |
| S | -10.12145 | -1.69657 | -1.22558 |
| Ge | 0.3281 | 0.06328 | 0.00164 |
| S | 10.63289 | -1.07447 | -1.66779 |
| S | -10.17813 | 1.68126 | -1.0432 |
| C | 11.97199 | -0.09822 | -1.25953 |
| C | -10.50534 | -2.65453 | 0.13456 |
| C | -10.94817 | 1.96428 | 0.45542 |
| N | 12.90797 | 0.51554 | -0.96036 |
| N | -11.51874 | 2.19697 | 1.435 |
| N | -10.81206 | -3.35284 | 1.00506 |

T10 : symmetry c1 -9276.7136587

0 1

| | | | |
|---|---------|---------|---------|
| S | 1.4778 | 1.47503 | 0.82444 |
| S | 4.41396 | 0.8793 | 1.28959 |

| | | | |
|----|----------|----------|----------|
| S | 7.67901 | 1.17562 | 0.92135 |
| C | 2.89697 | 0.48898 | 0.44181 |
| C | 5.38578 | -0.22075 | 0.28328 |
| C | 6.71739 | -0.10424 | 0.13464 |
| C | 9.16759 | 0.81512 | 0.0395 |
| S | 1.49205 | -1.24954 | -1.20563 |
| S | 4.42543 | -1.50299 | -0.49171 |
| S | 7.68609 | -1.21734 | -0.86824 |
| C | 2.90335 | -0.58817 | -0.36351 |
| C | 9.17017 | -0.26274 | -0.76946 |
| S | -1.51501 | 0.97996 | -1.49559 |
| S | -4.45499 | 1.36793 | -0.87213 |
| S | -7.70797 | 0.90774 | -1.15521 |
| C | -2.91477 | 0.55684 | -0.49528 |
| C | -5.39206 | 0.33069 | 0.22925 |
| C | -6.71918 | 0.14309 | 0.11762 |
| C | -9.16471 | -0.02911 | -0.8025 |
| S | -1.45639 | -1.06998 | 1.21657 |
| S | -4.40325 | -0.42032 | 1.50394 |
| S | -7.65402 | -0.89385 | 1.22766 |
| C | -2.89051 | -0.25199 | 0.57875 |
| C | -9.14072 | -0.84022 | 0.27347 |
| S | -10.5365 | 0.11316 | -1.93668 |
| S | 10.53626 | 1.9446 | 0.24633 |
| Ge | -0.00105 | 0.04033 | -0.11961 |
| S | -10.4769 | -1.91349 | 0.7782 |

| | | | |
|---|-----------|----------|----------|
| S | 10.54041 | -0.75199 | -1.80448 |
| C | -11.07101 | -1.04171 | 2.12177 |
| C | 11.09345 | 1.46098 | 1.78711 |
| C | 11.00123 | -2.20394 | -1.03191 |
| N | -11.52169 | -0.50863 | 3.04481 |
| N | 11.36342 | -3.20091 | -0.56908 |
| N | 11.52076 | 1.19035 | 2.828 |
| C | -11.05381 | 1.70319 | -1.58789 |
| N | -11.45353 | 2.77514 | -1.4133 |

T11: symmetry c1 -9113.4275079

0 1

| | | | |
|---|----------|----------|----------|
| S | -2.29456 | 1.35599 | -1.1576 |
| S | -5.20061 | 0.62 | -1.61545 |
| S | -8.48403 | 0.85522 | -1.2572 |
| C | -3.68322 | 0.34352 | -0.72395 |
| C | -6.14815 | -0.42276 | -0.52686 |
| C | -7.48251 | -0.31947 | -0.38361 |
| C | -9.92463 | 0.6246 | -0.22643 |
| S | -2.24354 | -1.21106 | 1.06926 |
| S | -5.15531 | -1.6299 | 0.32685 |
| S | -8.42173 | -1.39252 | 0.68294 |
| C | -3.66188 | -0.67338 | 0.15556 |
| C | -9.88536 | -0.38906 | 0.66025 |
| S | 0.77689 | -0.90332 | -1.38349 |

| | | | |
|----|-----------|----------|----------|
| S | 3.7041 | -1.22912 | -0.66093 |
| S | 6.96735 | -0.74074 | -0.8873 |
| C | 2.14737 | -0.4106 | -0.37768 |
| C | 4.60417 | -0.11371 | 0.3944 |
| C | 5.93228 | 0.08043 | 0.3019 |
| C | 8.40491 | 0.25166 | -0.55576 |
| S | 0.63097 | 1.30102 | 1.19769 |
| S | 3.57548 | 0.70223 | 1.59599 |
| S | 6.82313 | 1.19353 | 1.37329 |
| C | 2.09015 | 0.46377 | 0.64253 |
| C | 8.3366 | 1.13596 | 0.46135 |
| S | 9.79866 | 0.00567 | -1.61795 |
| S | -11.2652 | 1.76764 | -0.42503 |
| H | -11.81363 | 1.20474 | -1.52867 |
| Ge | -0.78392 | 0.0907 | -0.07191 |
| S | 9.62256 | 2.27045 | 0.90509 |
| H | 9.44327 | 2.15683 | 2.2396 |
| S | -11.1274 | -0.9127 | 1.80418 |
| H | -12.0664 | -0.06703 | 1.32449 |
| C | 10.82058 | -1.16616 | -0.69391 |
| O | 11.85436 | -1.56346 | -1.1497 |
| C | 10.33662 | -1.57603 | 0.62735 |
| N | 10.00829 | -1.92858 | 1.67531 |

T12 : symmetry c1 -9394.9283441

0 1

| | | | |
|---|----------|----------|----------|
| S | 0.36387 | -1.71034 | 0.54361 |
| S | -2.57781 | -1.36682 | 1.16892 |
| S | -5.86485 | -1.55907 | 0.96096 |
| C | -1.08432 | -0.69365 | 0.4735 |
| C | -3.59431 | -0.03238 | 0.58296 |
| C | -4.93545 | -0.11315 | 0.49545 |
| C | -7.2936 | -1.07705 | 0.02656 |
| S | 0.24528 | 1.48877 | -0.60781 |
| S | -2.68124 | 1.43315 | 0.16503 |
| S | -5.96508 | 1.23044 | -0.07275 |
| C | -1.1307 | 0.5714 | 0.0205 |
| C | -7.34453 | 0.18759 | -0.43553 |
| S | 3.29815 | 0.4803 | 1.60568 |
| S | 6.20627 | 1.18467 | 1.09642 |
| S | 9.46906 | 0.72933 | 1.21578 |
| C | 4.69094 | 0.45181 | 0.51166 |
| C | 7.15766 | 0.54299 | -0.26587 |
| C | 8.48937 | 0.35169 | -0.22206 |
| C | 10.909 | -0.14461 | 0.65709 |
| S | 3.25795 | -0.64113 | -1.60138 |
| S | 6.17016 | 0.19975 | -1.70738 |
| S | 9.44584 | -0.25412 | -1.58691 |
| C | 4.6758 | 0.00655 | -0.75725 |
| C | 10.90934 | -0.58212 | -0.61721 |
| S | 12.18247 | -0.27457 | 1.87625 |
| H | 13.08826 | -0.79244 | 1.01688 |

| | | | |
|----|-----------|----------|----------|
| S | -8.51394 | -2.37542 | -0.20184 |
| Ge | 1.797 | -0.05369 | 0.00247 |
| S | 12.21779 | -1.49197 | -1.39352 |
| H | 12.76211 | -0.46162 | -2.08472 |
| S | -8.71505 | 0.84275 | -1.48861 |
| C | -9.94688 | -1.61878 | -0.14921 |
| C | -8.97181 | 2.39178 | -1.26335 |
| C | -11.19232 | -2.26755 | -0.46262 |
| O | -11.62114 | -2.3832 | -1.59551 |
| C | -8.44663 | 3.46113 | -0.47911 |
| O | -7.47032 | 4.12658 | -0.78001 |
| C | -9.27051 | 3.77571 | 0.70372 |
| N | -9.87989 | 4.00526 | 1.65627 |
| C | -11.97461 | -2.65451 | 0.72515 |
| N | -12.56629 | -3.0006 | 1.65335 |

T13: symmetry c1 -9318.9428393

0 1

| | | | |
|---|---------|----------|----------|
| S | 1.46336 | 1.54757 | -1.06026 |
| S | 4.41924 | 1.72167 | -0.41031 |
| S | 7.65584 | 1.44876 | -0.95883 |
| C | 2.89674 | 0.8002 | -0.33488 |
| C | 5.39665 | 0.35546 | 0.17841 |
| C | 6.71917 | 0.2409 | -0.04045 |
| C | 9.13291 | 0.48251 | -1.06025 |
| S | 1.50092 | -1.37987 | 0.66484 |

| | | | |
|----|-----------|----------|----------|
| S | 4.45255 | -0.8376 | 1.10252 |
| S | 7.70053 | -1.11713 | 0.5534 |
| C | 2.911 | -0.35703 | 0.3501 |
| C | 9.15606 | -0.67447 | -0.36607 |
| S | -1.43649 | 1.08943 | 1.38258 |
| S | -4.36931 | 0.37051 | 1.66902 |
| S | -7.62411 | 0.85032 | 1.50705 |
| C | -2.87792 | 0.32547 | 0.69535 |
| C | -5.38109 | -0.24369 | 0.33969 |
| C | -6.71109 | -0.05305 | 0.27014 |
| C | -9.13362 | 0.92288 | 0.58953 |
| S | -1.54014 | -0.65844 | -1.53021 |
| S | -4.4598 | -1.1527 | -0.88254 |
| S | -7.72662 | -0.67175 | -1.05117 |
| C | -2.92004 | -0.36448 | -0.45821 |
| C | -9.18272 | 0.22407 | -0.56386 |
| S | -10.44035 | 1.94381 | 1.21257 |
| H | -10.28762 | 1.57951 | 2.50493 |
| S | 10.4415 | 1.06655 | -2.10166 |
| H | 10.33883 | 2.36138 | -1.72856 |
| Ge | -0.00195 | 0.1383 | -0.09179 |
| S | -10.56751 | 0.13641 | -1.66239 |
| S | 10.5053 | -1.81823 | -0.3062 |
| C | 11.55203 | -1.15318 | 1.01063 |
| O | 12.56095 | -1.71483 | 1.32798 |
| C | -11.56999 | -1.19426 | -0.95789 |

| | | | |
|---|-----------|----------|----------|
| O | -12.59193 | -1.52999 | -1.48422 |
| C | 11.12029 | 0.09957 | 1.63679 |
| N | 10.83262 | 1.08708 | 2.15868 |
| C | -11.08629 | -1.80877 | 0.28156 |
| N | -10.75716 | -2.32277 | 1.26023 |

T14: symmetry c1 -9524.4583333

0 1

| | | | |
|---|----------|----------|----------|
| S | -0.7903 | -1.4794 | -0.77293 |
| S | -3.75025 | -1.62559 | -0.14274 |
| S | -7.01111 | -1.4026 | -0.64434 |
| C | -2.2274 | -0.7041 | -0.08562 |
| C | -4.73089 | -0.24648 | 0.40501 |
| C | -6.05811 | -0.15928 | 0.20272 |
| C | -8.42391 | -0.36363 | -0.89965 |
| S | -0.83867 | 1.513 | 0.84139 |
| S | -3.79222 | 0.98998 | 1.27386 |
| S | -7.04779 | 1.20643 | 0.77569 |
| C | -2.24542 | 0.47813 | 0.55466 |
| C | -8.42471 | 0.83323 | -0.27186 |
| S | 2.12449 | -0.89897 | 1.62591 |
| S | 5.05077 | -0.14154 | 1.861 |
| S | 8.34777 | -0.47841 | 1.73235 |
| C | 3.55293 | -0.14669 | 0.89827 |
| C | 6.04665 | 0.4539 | 0.51147 |
| C | 7.38514 | 0.32198 | 0.46603 |

| | | | |
|----|-----------|----------|----------|
| C | 9.75564 | -0.75702 | 0.69438 |
| S | 2.18743 | 0.73502 | -1.35355 |
| S | 5.10532 | 1.28294 | -0.75123 |
| S | 8.3947 | 0.96765 | -0.84712 |
| C | 3.57844 | 0.49785 | -0.2815 |
| C | 9.76514 | -0.11337 | -0.49127 |
| S | 10.9872 | -1.84946 | 1.35181 |
| H | 11.96454 | -0.91754 | 1.41867 |
| S | -9.66839 | -0.9099 | -2.03516 |
| Ge | 0.67093 | -0.02096 | 0.12801 |
| S | 10.99099 | -0.23175 | -1.75475 |
| S | -9.61178 | 2.13759 | -0.44353 |
| C | -11.054 | 1.46223 | 0.40586 |
| O | -11.17093 | 0.35479 | 0.84571 |
| C | -10.72276 | -2.02641 | -1.05974 |
| O | -11.72997 | -2.44918 | -1.54717 |
| C | 12.39812 | 0.57612 | -0.98113 |
| O | 12.46583 | 0.95663 | 0.15668 |
| C | -12.11379 | 2.46773 | 0.47448 |
| N | -12.94476 | 3.26588 | 0.52802 |
| C | -10.25717 | -2.42719 | 0.26488 |
| N | -9.90544 | -2.81751 | 1.29117 |
| C | 13.513 | 0.6903 | -1.92226 |
| N | 14.38931 | 0.78401 | -2.66657 |

T15: symmetry c1

-9729.9671302

0 1

| | | | |
|---|-----------|----------|----------|
| S | 1.60324 | 1.37553 | 0.7797 |
| S | 4.52958 | 0.75307 | 1.2466 |
| S | 7.81214 | 0.81517 | 0.95166 |
| C | 2.9865 | 0.30979 | 0.47815 |
| C | 5.45176 | -0.48817 | 0.36633 |
| C | 6.78912 | -0.45034 | 0.22393 |
| C | 9.16088 | 0.527 | -0.17112 |
| S | 1.50316 | -1.54692 | -0.95634 |
| S | 4.44215 | -1.80922 | -0.26648 |
| S | 7.72953 | -1.68708 | -0.63985 |
| C | 2.94587 | -0.84656 | -0.20645 |
| C | 9.13881 | -0.63477 | -0.86614 |
| S | -1.43559 | -0.81761 | 1.50399 |
| S | -4.38396 | -1.26159 | 0.95835 |
| S | -7.64698 | -0.80628 | 1.18203 |
| C | -2.84404 | -0.50724 | 0.47786 |
| C | -5.32814 | -0.36105 | -0.25069 |
| C | -6.6581 | -0.17952 | -0.15997 |
| C | -9.05948 | 0.19811 | 0.81477 |
| S | -1.39513 | 0.89607 | -1.43067 |
| S | -4.3486 | 0.24516 | -1.60677 |
| S | -7.61488 | 0.69187 | -1.38411 |
| C | -2.8288 | 0.17301 | -0.68207 |
| C | -9.03002 | 0.89712 | -0.34143 |
| S | -10.34552 | 0.30491 | 2.02798 |

| | | | |
|----|-----------|----------|----------|
| S | 10.39592 | 1.75746 | -0.49838 |
| Ge | 0.06857 | -0.06673 | -0.01532 |
| S | -10.21775 | 2.08259 | -0.91049 |
| S | 10.34462 | -1.1722 | -2.04887 |
| C | 11.6356 | -1.92855 | -1.02433 |
| O | 12.60512 | -2.40627 | -1.5375 |
| C | 10.57249 | 2.58632 | 1.08169 |
| O | 9.9607 | 2.35683 | 2.08748 |
| C | -11.62227 | 1.0355 | -1.34682 |
| O | -11.72171 | -0.14181 | -1.15331 |
| C | -11.36809 | -1.17321 | 1.74743 |
| O | -12.39315 | -1.29426 | 2.35198 |
| C | 11.43402 | -1.91205 | 0.42496 |
| N | 11.32293 | -1.9219 | 1.57298 |
| C | 11.58129 | 3.64205 | 0.983 |
| N | 12.37893 | 4.47218 | 0.91227 |
| C | -10.85864 | -2.19994 | 0.84292 |
| N | -10.47342 | -3.06306 | 0.18264 |
| C | -12.67463 | 1.83738 | -1.96969 |
| N | -13.49953 | 2.47493 | -2.46312 |

T16 : symmetry c1 -9021.2197938

0 1

| | | | |
|---|----------|----------|---------|
| S | -1.94924 | -0.39607 | 1.64893 |
|---|----------|----------|---------|

| | | | |
|----|-----------|----------|----------|
| S | -4.88357 | 0.37386 | 1.59987 |
| S | -8.15023 | -0.13441 | 1.42587 |
| C | -3.35302 | 0.1471 | 0.71638 |
| C | -5.83276 | 0.58182 | 0.108 |
| C | -7.16031 | 0.36953 | 0.04303 |
| C | -9.57326 | -0.57847 | 0.44175 |
| S | -1.91384 | 0.46696 | -1.63718 |
| S | -4.85226 | 1.12512 | -1.27598 |
| S | -8.10306 | 0.61404 | -1.44794 |
| C | -3.33969 | 0.48633 | -0.58477 |
| C | -9.54058 | -0.24728 | -0.86383 |
| S | 1.04383 | -1.51676 | -0.44059 |
| S | 3.97033 | -1.49774 | 0.34566 |
| S | 7.25618 | -1.38811 | -0.04005 |
| C | 2.45435 | -0.59465 | 0.10699 |
| C | 4.93717 | -0.0226 | 0.58313 |
| C | 6.27291 | 0.01415 | 0.42246 |
| C | 8.67991 | -0.41477 | -0.5125 |
| S | 1.04161 | 1.77611 | 0.4 |
| S | 3.96851 | 1.38238 | 1.08881 |
| S | 7.23959 | 1.48436 | 0.70279 |
| C | 2.45244 | 0.70764 | 0.44159 |
| C | 8.65996 | 0.89511 | -0.18322 |
| S | 9.98368 | -1.2455 | -1.36381 |
| S | -10.88769 | -1.45147 | 1.24992 |
| Ge | -0.44641 | 0.10536 | 0.03046 |

| | | | |
|---|-----------|----------|----------|
| S | 9.871 | 2.14274 | -0.49688 |
| S | -10.77007 | -0.50911 | -2.10694 |
| H | -11.69567 | -0.96772 | -1.23518 |
| H | -11.47742 | -0.38 | 1.83293 |
| H | 10.77394 | 1.29032 | -1.0282 |
| C | 11.01483 | -1.76564 | 0.05771 |
| O | 12.02964 | -2.37038 | -0.08328 |
| H | 10.57894 | -1.44327 | 1.02185 |

T17: symmetry c1 -9134.5248035

0 1

| | | | |
|---|----------|----------|----------|
| S | 0.65916 | 1.73731 | -0.11457 |
| S | 3.59485 | 1.47801 | 0.59543 |
| S | 6.8666 | 1.40887 | 0.12818 |
| C | 2.05464 | 0.68797 | 0.17594 |
| C | 4.53219 | -0.02919 | 0.46187 |
| C | 5.86407 | -0.05692 | 0.27611 |
| C | 8.31194 | 0.56462 | -0.45911 |
| S | 0.59521 | -1.66137 | -0.07352 |
| S | 3.53819 | -1.49652 | 0.62681 |
| S | 6.80939 | -1.56297 | 0.15882 |
| C | 2.03009 | -0.65634 | 0.19022 |
| C | 8.28588 | -0.7873 | -0.44514 |
| S | -2.34414 | 0.00215 | -1.71753 |
| S | -5.26846 | 0.77893 | -1.513 |
| S | -8.52632 | 0.29007 | -1.51983 |

| | | | |
|----|-----------|----------|----------|
| C | -3.75643 | 0.31469 | -0.69332 |
| C | -6.23871 | 0.62623 | -0.02726 |
| C | -7.56943 | 0.42418 | -0.02398 |
| C | -9.97137 | -0.3609 | -0.7214 |
| S | -2.34915 | 0.01931 | 1.68044 |
| S | -5.27386 | 0.79669 | 1.4594 |
| S | -8.54876 | 0.30906 | 1.45027 |
| C | -3.75789 | 0.32369 | 0.65138 |
| C | -9.99254 | -0.34357 | 0.62564 |
| S | -11.22202 | -0.90792 | -1.8449 |
| H | -12.14307 | -1.10939 | -0.87631 |
| S | 9.62884 | 1.58795 | -1.05738 |
| Ge | -0.86207 | 0.05688 | -0.02566 |
| S | -11.31057 | -0.95297 | 1.6426 |
| H | -11.87227 | 0.24391 | 1.93856 |
| S | 9.56252 | -1.87302 | -1.02029 |
| C | 10.48618 | -2.14682 | 0.52983 |
| O | 11.43905 | -2.85725 | 0.57626 |
| H | 10.06024 | -1.5826 | 1.38059 |
| C | 10.55989 | 1.86542 | 0.48766 |
| O | 11.53763 | 2.54211 | 0.51896 |
| H | 10.11312 | 1.33741 | 1.35089 |

T18: symmetry c1 **-9134.5274149**

0 1

| | | | |
|---|----------|----------|----------|
| S | -1.48174 | 1.77815 | -0.35525 |
| S | -4.39549 | 1.38429 | -1.09852 |
| S | -7.6716 | 1.48577 | -0.757 |
| C | -2.89095 | 0.70877 | -0.42573 |
| C | -5.37163 | -0.02236 | -0.61189 |
| C | -6.70946 | 0.0141 | -0.46951 |
| C | -9.10692 | 0.89135 | 0.10096 |
| S | -1.49627 | -1.51751 | 0.47397 |
| S | -4.40806 | -1.4984 | -0.3659 |
| S | -7.69887 | -1.39011 | -0.02701 |
| C | -2.89768 | -0.59472 | -0.09577 |
| C | -9.13161 | -0.41999 | 0.42402 |
| S | 1.43432 | 0.46887 | 1.73306 |
| S | 4.38172 | 1.11091 | 1.43609 |
| S | 7.63991 | 0.66642 | 1.6514 |
| C | 2.88122 | 0.48399 | 0.71009 |
| C | 5.3894 | 0.58696 | 0.06539 |
| C | 6.71996 | 0.40232 | 0.14872 |
| C | 9.0657 | -0.24156 | 1.1107 |
| S | 1.53451 | -0.38628 | -1.55501 |
| S | 4.46969 | 0.36524 | -1.442 |
| S | 7.74231 | -0.07881 | -1.21876 |
| C | 2.92018 | 0.14787 | -0.59121 |
| C | 9.12483 | -0.57216 | -0.19765 |
| S | 10.22885 | -0.57256 | 2.39873 |
| H | 11.15184 | -1.11831 | 1.5775 |

| | | | |
|----|-----------|----------|----------|
| S | -10.32442 | 2.13658 | 0.39851 |
| H | -11.23488 | 1.2812 | 0.91202 |
| Ge | -0.001 | 0.10804 | 0.03629 |
| S | 10.44233 | -1.44464 | -0.98355 |
| S | -10.44966 | -1.25572 | 1.24798 |
| C | 11.51167 | -0.03978 | -1.47147 |
| O | 12.5432 | -0.19749 | -2.04272 |
| H | 11.08049 | 0.93146 | -1.1645 |
| C | -11.45473 | -1.77015 | -0.19451 |
| O | -12.47115 | -2.37653 | -0.07447 |
| H | -11.00197 | -1.44271 | -1.14909 |

T19: symmetry c1 -9247.837081

0 1

| | | | |
|---|---------|----------|----------|
| S | 1.05919 | 1.50752 | -0.87722 |
| S | 4.01202 | 1.68593 | -0.21752 |
| S | 7.27502 | 1.45953 | -0.704 |
| C | 2.49429 | 0.75582 | -0.15894 |
| C | 4.99616 | 0.31792 | 0.35694 |
| C | 6.32354 | 0.22612 | 0.1578 |
| C | 8.69886 | 0.42571 | -0.92552 |
| S | 1.109 | -1.45299 | 0.79231 |
| S | 4.05549 | -0.90231 | 1.24843 |
| S | 7.31455 | -1.13232 | 0.74292 |
| C | 2.51313 | -0.4142 | 0.50333 |

| | | | |
|----|-----------|----------|----------|
| C | 8.72495 | -0.74977 | -0.26325 |
| S | -1.8679 | 0.96529 | 1.51212 |
| S | -4.7917 | 0.19637 | 1.75025 |
| S | -8.06671 | 0.53743 | 1.59791 |
| C | -3.28885 | 0.19012 | 0.7945 |
| C | -5.77803 | -0.42487 | 0.40498 |
| C | -7.11517 | -0.28731 | 0.33758 |
| C | -9.50393 | 0.7513 | 0.5788 |
| S | -1.90872 | -0.73113 | -1.43202 |
| S | -4.82673 | -1.28387 | -0.82989 |
| S | -8.11445 | -0.93964 | -0.9749 |
| C | -3.30585 | -0.47972 | -0.37128 |
| C | -9.53804 | 0.07057 | -0.58741 |
| S | -10.71102 | 1.84078 | 1.2698 |
| H | -11.62499 | 1.6225 | 0.29958 |
| S | 9.95453 | 1.05188 | -2.00459 |
| Ge | -0.40094 | 0.06049 | 0.04116 |
| S | -10.86052 | 0.08914 | -1.75601 |
| S | 10.02029 | -1.95566 | -0.29992 |
| C | 11.13618 | 1.75798 | -0.82452 |
| O | 11.07102 | 1.69353 | 0.36585 |
| H | 11.94669 | 2.25952 | -1.38234 |
| C | 11.04996 | -1.38404 | 1.10994 |
| O | 12.02386 | -1.98192 | 1.43937 |
| H | 10.66571 | -0.45574 | 1.5621 |
| C | -11.87256 | -1.29799 | -1.11796 |

| | | | |
|---|-----------|----------|----------|
| O | -12.89271 | -1.62715 | -1.63388 |
| H | -11.42013 | -1.75875 | -0.21998 |

T20: symmetry c1 -9361.1371729

0 1

| | | | |
|---|----------|----------|----------|
| S | 1.49063 | -1.46211 | -0.84655 |
| S | 4.42705 | -0.87561 | -1.3207 |
| S | 7.69937 | -1.12571 | -0.93103 |
| C | 2.90202 | -0.44923 | -0.50581 |
| C | 5.38869 | 0.27518 | -0.36142 |
| C | 6.72103 | 0.17512 | -0.2061 |
| C | 9.16209 | -0.78128 | 0.01129 |
| S | 1.48051 | 1.35501 | 1.0551 |
| S | 4.41768 | 1.58767 | 0.34832 |
| S | 7.69078 | 1.33346 | 0.73877 |
| C | 2.89876 | 0.66407 | 0.2483 |
| C | 9.15826 | 0.33741 | 0.77092 |
| S | -1.48836 | -0.90883 | 1.47754 |
| S | -4.42712 | -1.37003 | 0.90098 |
| S | -7.69645 | -0.96704 | 1.17141 |
| C | -2.90292 | -0.55644 | 0.47028 |
| C | -5.39125 | -0.40313 | -0.24137 |
| C | -6.72238 | -0.24301 | -0.13305 |
| C | -9.15596 | -0.01519 | 0.83944 |
| S | -1.48474 | 1.0128 | -1.32677 |

| | | | |
|----|-----------|----------|----------|
| S | -4.42438 | 0.30776 | -1.55616 |
| S | -7.69459 | 0.70917 | -1.28324 |
| C | -2.90073 | 0.20195 | -0.64007 |
| C | -9.15516 | 0.74741 | -0.27723 |
| S | -10.45325 | -0.12493 | 2.04107 |
| S | 10.46682 | -1.97447 | -0.10276 |
| Ge | -0.00064 | -0.00893 | 0.04721 |
| S | -10.44963 | 1.83106 | -0.81526 |
| S | 10.45568 | 0.88741 | 1.84497 |
| C | -11.38653 | -1.55205 | 1.38878 |
| O | -12.35407 | -1.97356 | 1.93705 |
| H | -10.95069 | -1.94919 | 0.45292 |
| C | -11.37574 | 0.71553 | -1.92455 |
| O | -12.33801 | 1.08007 | -2.52095 |
| H | -10.94179 | -0.30131 | -1.9599 |
| C | 11.38405 | -1.32294 | -1.5406 |
| O | 12.35171 | -1.86687 | -1.96745 |
| H | 10.93882 | -0.39188 | -1.93861 |
| C | 11.36945 | 1.99653 | 0.71912 |
| O | 12.33069 | 2.59958 | 1.07531 |
| H | 10.92934 | 2.025 | -0.29529 |

T21 : symmetry c1 -9112.3876197

0 1

| | | | |
|---|----------|---------|----------|
| S | -2.14648 | 0.96762 | -1.41738 |
| S | -5.05356 | 0.16123 | -1.72586 |

| | | | |
|----|-----------|----------|----------|
| S | -8.33983 | 0.51628 | -1.51738 |
| C | -3.55836 | 0.12297 | -0.75828 |
| C | -6.03752 | -0.53974 | -0.418 |
| C | -7.37266 | -0.38901 | -0.33802 |
| C | -9.80058 | 0.59092 | -0.49155 |
| S | -2.17644 | -0.90185 | 1.41986 |
| S | -5.07951 | -1.48033 | 0.75221 |
| S | -8.34822 | -1.12582 | 0.95677 |
| C | -3.56922 | -0.61848 | 0.36347 |
| C | -9.79329 | -0.1467 | 0.63591 |
| S | 0.88507 | -1.31329 | -0.9608 |
| S | 3.8102 | -1.43288 | -0.17604 |
| S | 7.09732 | -1.08887 | -0.41367 |
| C | 2.25356 | -0.56983 | -0.11945 |
| C | 4.71116 | -0.08426 | 0.55504 |
| C | 6.04598 | 0.04752 | 0.44371 |
| C | 8.45965 | 0.07078 | -0.56991 |
| S | 0.73984 | 1.5118 | 0.92465 |
| S | 3.68163 | 1.03849 | 1.4754 |
| S | 6.94263 | 1.39303 | 1.19587 |
| C | 2.19648 | 0.5489 | 0.62399 |
| C | 8.37228 | 1.20448 | 0.18986 |
| S | 9.78798 | -0.35113 | -1.57579 |
| S | -11.11683 | 1.65605 | -1.01662 |
| Ge | -0.67555 | 0.0227 | -0.00059 |
| S | 9.52942 | 2.51552 | 0.33303 |

| | | | |
|---|-----------|----------|----------|
| S | -11.06184 | -0.32613 | 1.85408 |
| H | -11.97686 | 0.37448 | 1.14787 |
| H | -11.66149 | 0.82262 | -1.93566 |
| H | 10.47472 | 1.89818 | -0.41074 |
| N | 10.9497 | -1.27352 | -0.27777 |
| O | 10.59446 | -1.27911 | 0.86981 |
| O | 11.93886 | -1.74188 | -0.77884 |

T22: symmetry c1 -9316.8550138

0 1

| | | | |
|---|----------|----------|----------|
| S | -0.20054 | -1.65338 | -0.24308 |
| S | -3.15162 | -1.5103 | 0.42541 |
| S | -6.41501 | -1.5504 | -0.08803 |
| C | -1.63708 | -0.65646 | 0.04045 |
| C | -4.14079 | -0.03513 | 0.31039 |
| C | -5.46988 | -0.05216 | 0.10806 |
| C | -7.89067 | -0.75495 | -0.63326 |
| S | -0.25805 | 1.74427 | -0.14881 |
| S | -3.20245 | 1.46349 | 0.51395 |
| S | -6.46637 | 1.42176 | 0.00373 |
| C | -1.65903 | 0.6874 | 0.08014 |
| C | -7.91438 | 0.61099 | -0.59079 |
| S | 2.71887 | -0.05106 | 1.62428 |
| S | 5.64565 | 0.73739 | 1.47972 |
| S | 8.90418 | 0.24906 | 1.5124 |
| C | 4.14337 | 0.29398 | 0.63027 |

| | | | |
|----|-----------|----------|----------|
| C | 6.63426 | 0.62432 | 0.00261 |
| C | 7.96496 | 0.42214 | 0.00943 |
| C | 10.35954 | -0.37879 | 0.71435 |
| S | 2.76742 | 0.06695 | -1.7712 |
| S | 5.68774 | 0.83464 | -1.49086 |
| S | 8.96151 | 0.34568 | -1.45573 |
| C | 4.16347 | 0.33904 | -0.71359 |
| C | 10.39666 | -0.32607 | -0.63143 |
| S | 11.59769 | -0.95355 | 1.83784 |
| H | 12.53082 | -1.12709 | 0.87544 |
| S | -9.18317 | -1.77317 | -1.21944 |
| Ge | 1.25952 | 0.05793 | -0.10204 |
| S | 11.72763 | -0.90661 | -1.64839 |
| H | 12.29048 | 0.29854 | -1.90636 |
| S | -9.24267 | 1.61766 | -1.11318 |
| N | -10.14062 | 1.92505 | 0.57144 |
| O | -9.68194 | 1.41464 | 1.55468 |
| O | -11.10685 | 2.63031 | 0.44534 |
| N | -10.07627 | -2.20626 | 0.43932 |
| O | -9.63948 | -1.73675 | 1.4525 |
| O | -11.01713 | -2.93587 | 0.26789 |

T23: symmetry c1 -9316.8630288

0 1

| | | | |
|---|---------|----------|----------|
| S | 1.46768 | -1.72691 | -0.57862 |
| S | 4.39213 | -1.26854 | -1.23445 |

| | | | |
|---|-----------|----------|----------|
| S | 7.66092 | -1.45015 | -0.89036 |
| C | 2.88827 | -0.67421 | -0.48815 |
| C | 5.37853 | 0.04936 | -0.55774 |
| C | 6.71615 | -0.0124 | -0.42176 |
| C | 9.08054 | -1.01395 | 0.05094 |
| S | 1.50858 | 1.42458 | 0.69547 |
| S | 4.42844 | 1.48551 | -0.10976 |
| S | 7.72313 | 1.30709 | 0.19152 |
| C | 2.90573 | 0.57176 | 0.01678 |
| C | 9.12602 | 0.2513 | 0.56768 |
| S | -1.43546 | -0.69322 | 1.67474 |
| S | -4.39076 | -1.24971 | 1.30321 |
| S | -7.6385 | -0.80479 | 1.58792 |
| C | -2.88402 | -0.54827 | 0.66457 |
| C | -5.39514 | -0.53677 | 0.0183 |
| C | -6.72535 | -0.35997 | 0.12242 |
| C | -9.04143 | 0.18137 | 1.19942 |
| S | -1.53047 | 0.60441 | -1.46606 |
| S | -4.47569 | -0.1124 | -1.44465 |
| S | -7.75387 | 0.28907 | -1.16286 |
| C | -2.92145 | -0.03766 | -0.57863 |
| C | -9.11065 | 0.70415 | -0.06224 |
| S | -10.19987 | 0.32946 | 2.50866 |
| H | -11.12417 | 0.96561 | 1.75437 |
| S | 10.28386 | -2.28534 | 0.16716 |
| H | 11.20233 | -1.50001 | 0.77354 |

| | | | |
|----|-----------|----------|----------|
| Ge | 0.00131 | -0.11436 | 0.04042 |
| S | -10.41509 | 1.63629 | -0.6818 |
| S | 10.43841 | 0.91532 | 1.45698 |
| N | -11.60975 | 0.20509 | -1.32363 |
| O | -11.28057 | -0.92738 | -1.09514 |
| O | -12.58873 | 0.62334 | -1.88503 |
| N | 11.56752 | 1.58826 | -0.01286 |
| O | 11.21081 | 1.34449 | -1.13373 |
| O | 12.54064 | 2.18227 | 0.37279 |

T24 : symmetry c1 -9521.3302842

0 1

| | | | |
|---|----------|----------|----------|
| S | -0.89472 | -1.55163 | -0.59677 |
| S | -3.82904 | -1.52069 | 0.16159 |
| S | -7.09656 | -1.42705 | -0.30457 |
| C | -2.31116 | -0.62206 | -0.085 |
| C | -4.80077 | -0.04166 | 0.35198 |
| C | -6.13215 | -0.00506 | 0.16779 |
| C | -8.56638 | -0.52551 | -0.67204 |
| S | -0.90703 | 1.76005 | 0.17199 |
| S | -3.84006 | 1.3785 | 0.83014 |
| S | -7.11219 | 1.46995 | 0.36521 |
| C | -2.31705 | 0.68817 | 0.21725 |
| C | -8.5737 | 0.80597 | -0.36396 |
| S | 2.05614 | 0.5546 | -1.79721 |
| S | 4.98561 | -0.22051 | -1.78136 |

| | | | |
|----|-----------|----------|----------|
| S | 8.25137 | 0.17704 | -1.72611 |
| C | 3.47873 | 0.04515 | -0.87145 |
| C | 5.96818 | -0.41213 | -0.30948 |
| C | 7.30516 | -0.26012 | -0.27935 |
| C | 9.67656 | 0.68606 | -0.83148 |
| S | 2.08803 | -0.18841 | 1.51824 |
| S | 5.01533 | -0.86917 | 1.1222 |
| S | 8.30932 | -0.50966 | 1.15605 |
| C | 3.49106 | -0.25166 | 0.44002 |
| C | 9.72006 | 0.38774 | 0.50226 |
| S | 10.888 | 1.49448 | -1.80986 |
| H | 11.8083 | 1.53124 | -0.82004 |
| S | -9.87313 | -1.39471 | -1.43854 |
| Ge | 0.58664 | 0.10595 | -0.15171 |
| S | 11.03695 | 0.72592 | 1.55401 |
| S | -9.89248 | 1.91012 | -0.66776 |
| N | 12.14599 | -0.88012 | 1.27213 |
| O | 11.77904 | -1.65919 | 0.43469 |
| O | 13.11861 | -0.91264 | 1.98013 |
| N | -10.75002 | -2.15819 | 0.10671 |
| O | -10.29571 | -1.91384 | 1.18906 |
| O | -11.69963 | -2.8296 | -0.20004 |
| N | -10.7879 | 1.87494 | 1.0454 |
| O | -10.33754 | 1.16541 | 1.90067 |
| O | -11.7444 | 2.60377 | 1.0692 |

T25: symmetry c1 -9725.8030333

0 1

| | | | |
|---|----------|----------|----------|
| S | -1.54262 | -1.48431 | -1.1543 |
| S | -4.44757 | -1.78054 | -0.34489 |
| S | -7.74246 | -1.5111 | -0.47905 |
| C | -2.91315 | -0.88853 | -0.20531 |
| C | -5.36789 | -0.56601 | 0.57363 |
| C | -6.70771 | -0.46071 | 0.51978 |
| C | -9.11783 | -0.40025 | -0.47686 |
| S | -1.43196 | 1.08187 | 1.07365 |
| S | -4.3501 | 0.46838 | 1.60229 |
| S | -7.64784 | 0.7301 | 1.45192 |
| C | -2.87017 | 0.12741 | 0.6742 |
| C | -9.07143 | 0.63467 | 0.41243 |
| S | 1.42005 | 0.91452 | -1.36603 |
| S | 4.34799 | 0.26664 | -1.78973 |
| S | 7.6383 | 0.59108 | -1.66486 |
| C | 2.86665 | 0.04418 | -0.82819 |
| C | 5.3719 | -0.59522 | -0.61725 |
| C | 6.70983 | -0.46492 | -0.57187 |
| C | 9.06054 | 0.66567 | -0.61749 |
| S | 1.54894 | -1.30119 | 1.21068 |
| S | 4.46074 | -1.67699 | 0.46142 |
| S | 7.75315 | -1.34159 | 0.57426 |
| C | 2.91681 | -0.83333 | 0.18911 |
| C | 9.11108 | -0.22475 | 0.41621 |
| S | 10.29722 | 1.81659 | -1.04022 |

| | | | |
|----|-----------|----------|----------|
| S | -10.43546 | -0.76734 | -1.55453 |
| Ge | -0.00097 | -0.23975 | -0.05553 |
| S | 10.48237 | -0.45204 | 1.4671 |
| S | -10.37897 | 1.7465 | 0.71344 |
| N | -9.724 | 3.29572 | -0.22754 |
| O | -10.44241 | 4.2513 | -0.09295 |
| O | -8.70659 | 3.18218 | -0.85492 |
| N | -11.70339 | -1.54303 | -0.31999 |
| O | -11.44851 | -1.50012 | 0.85326 |
| O | -12.66535 | -1.99585 | -0.88131 |
| N | 9.84873 | 0.45616 | 3.04462 |
| O | 10.61523 | 0.36142 | 3.96703 |
| O | 8.79568 | 1.02894 | 2.97683 |
| N | 11.59383 | 0.65704 | -1.88117 |
| O | 11.40566 | -0.5286 | -1.83472 |
| O | 12.50183 | 1.27225 | -2.37369 |

T26: symmetry c1 -8963.2455633

0 1

| | | | |
|---|----------|---------|----------|
| S | -1.78283 | 1.37248 | 1.07425 |
| S | -4.70346 | 1.61538 | 0.28998 |
| S | -7.9792 | 1.24418 | 0.59912 |
| C | -3.16386 | 0.72616 | 0.1744 |
| C | -5.62799 | 0.32905 | -0.52231 |
| C | -6.95927 | 0.18184 | -0.38981 |
| C | -9.39369 | 0.15311 | 0.5844 |

| | | | |
|----|-----------|----------|----------|
| S | -1.68635 | -1.29309 | -1.03014 |
| S | -4.61837 | -0.71903 | -1.5488 |
| S | -7.87734 | -1.08826 | -1.23606 |
| C | -3.12633 | -0.33023 | -0.65665 |
| C | -9.3364 | -0.91002 | -0.24134 |
| S | 1.21981 | -0.97088 | 1.33042 |
| S | 4.1445 | -0.24963 | 1.6684 |
| S | 7.44107 | -0.55872 | 1.46104 |
| C | 2.64125 | -0.10123 | 0.7257 |
| C | 5.13187 | 0.55149 | 0.42166 |
| C | 6.46922 | 0.42121 | 0.3421 |
| C | 8.8083 | -0.72619 | 0.32297 |
| S | 1.26068 | 1.11607 | -1.35178 |
| S | 4.18059 | 1.58168 | -0.67592 |
| S | 7.47346 | 1.26091 | -0.86281 |
| C | 2.65655 | 0.72589 | -0.33399 |
| C | 8.82012 | 0.10742 | -0.73473 |
| S | 10.00188 | -1.95202 | 0.76601 |
| S | -10.73348 | 0.53352 | 1.68143 |
| Ge | -0.24634 | 0.09936 | -0.00041 |
| S | 10.06772 | 0.24441 | -1.98069 |
| S | -10.551 | -2.16315 | -0.5241 |
| H | -11.49582 | -1.55632 | 0.22814 |
| H | -11.31738 | 1.49068 | 0.92077 |
| H | 11.09479 | 0.1358 | -1.10314 |
| N | 11.48209 | -1.03098 | 0.75284 |

| | | | |
|---|----------|----------|---------|
| H | 11.78557 | -0.81309 | 1.69623 |
| H | 12.19932 | -1.57207 | 0.28137 |

T27: symmetry c1 -9018.5789986

0 1

| | | | |
|---|----------|----------|----------|
| S | 1.05323 | 1.69016 | -0.37845 |
| S | 3.97347 | 1.63948 | 0.45189 |
| S | 7.23028 | 1.49859 | -0.10004 |
| C | 2.45562 | 0.75186 | 0.1597 |
| C | 4.93311 | 0.14526 | 0.59882 |
| C | 6.2584 | 0.09048 | 0.36645 |
| C | 8.69282 | 0.55132 | -0.48222 |
| S | 1.03244 | -1.62444 | 0.36202 |
| S | 3.95513 | -1.25954 | 1.09721 |
| S | 7.18924 | -1.4265 | 0.53833 |
| C | 2.44819 | -0.56109 | 0.45052 |
| C | 8.66029 | -0.76099 | -0.18646 |
| S | -1.90137 | -0.38258 | -1.62937 |
| S | -4.82695 | 0.41357 | -1.6433 |
| S | -8.09295 | -0.01692 | -1.61859 |
| C | -3.33106 | 0.13256 | -0.71803 |
| C | -5.82526 | 0.58473 | -0.17858 |
| C | -7.15949 | 0.40869 | -0.16251 |
| C | -9.5576 | -0.48178 | -0.73071 |
| S | -1.96773 | 0.3351 | 1.69005 |
| S | -4.88549 | 1.04643 | 1.26112 |

| | | | |
|----|-----------|----------|----------|
| S | -8.16832 | 0.61724 | 1.28199 |
| C | -3.35652 | 0.41938 | 0.59547 |
| C | -9.60273 | -0.18577 | 0.58294 |
| S | -10.79345 | -1.243 | -1.74044 |
| H | -11.7367 | -1.22534 | -0.77265 |
| S | 10.07076 | 1.34649 | -1.24797 |
| Ge | -0.44305 | 0.04234 | 0.03562 |
| S | -10.94596 | -0.56229 | 1.67719 |
| H | -11.49808 | 0.67455 | 1.70981 |
| S | 10.01952 | -1.87987 | -0.45421 |
| N | 9.34984 | -3.28998 | 0.26558 |
| H | 9.24539 | -4.04638 | -0.39814 |
| H | 9.85965 | -3.58461 | 1.08843 |
| N | 10.79158 | 2.17815 | 0.08858 |
| H | 11.70265 | 1.79875 | 0.31448 |
| H | 10.85033 | 3.17233 | -0.09192 |

T28: symmetry c1 -9018.5808153

0 1

| | | | |
|---|---------|----------|----------|
| S | 1.41041 | -0.11974 | -1.71612 |
| S | 4.35149 | 0.6119 | -1.67061 |
| S | 7.63925 | 0.19019 | -1.69027 |
| C | 2.85104 | 0.28885 | -0.76782 |
| C | 5.3562 | 0.64903 | -0.20101 |
| C | 6.69108 | 0.47648 | -0.2121 |
| C | 9.00503 | -0.55019 | -0.82611 |

| | | | |
|----|-----------|----------|----------|
| S | 1.49723 | 0.30311 | 1.65497 |
| S | 4.42734 | 0.98938 | 1.27956 |
| S | 7.71639 | 0.56912 | 1.23607 |
| C | 2.88445 | 0.45909 | 0.56528 |
| C | 9.04311 | -0.38154 | 0.50954 |
| S | -1.53795 | 1.82545 | -0.26463 |
| S | -4.44913 | 1.69499 | 0.58644 |
| S | -7.71567 | 1.60304 | 0.09566 |
| C | -2.93396 | 0.83992 | 0.19988 |
| C | -5.40626 | 0.1929 | 0.62064 |
| C | -6.73704 | 0.15719 | 0.41903 |
| C | -9.18466 | 0.68905 | -0.33431 |
| S | -1.50636 | -1.54179 | 0.17626 |
| S | -4.42104 | -1.25134 | 0.96788 |
| S | -7.66839 | -1.36739 | 0.48375 |
| C | -2.92224 | -0.49372 | 0.37221 |
| C | -9.1498 | -0.64248 | -0.16321 |
| S | -10.5684 | 1.5691 | -1.00979 |
| H | -11.10144 | 1.9883 | 0.16296 |
| S | 10.20495 | -1.36166 | -1.84096 |
| H | 11.26458 | -0.82884 | -1.18525 |
| Ge | -0.03404 | 0.15118 | -0.00977 |
| S | -10.51906 | -1.7287 | -0.50024 |
| S | 10.27007 | -0.94359 | 1.65067 |
| N | 11.73417 | -0.3261 | 0.93332 |
| H | 12.0661 | 0.49511 | 1.4283 |

| | | | |
|---|-----------|----------|----------|
| H | 12.44352 | -1.05092 | 0.96295 |
| N | -9.82281 | -3.20811 | 0.02873 |
| H | -10.31231 | -3.60242 | 0.82163 |
| H | -9.73039 | -3.87992 | -0.72225 |

T29: symmetry c1 -9073.9124224

0 1

| | | | |
|---|----------|----------|----------|
| S | -1.31945 | -1.73646 | -0.36171 |
| S | -4.22983 | -1.62652 | 0.49711 |
| S | -7.49331 | -1.47404 | -0.01226 |
| C | -2.70698 | -0.76527 | 0.15604 |
| C | -5.17337 | -0.11867 | 0.60308 |
| C | -6.50132 | -0.05942 | 0.3878 |
| C | -8.95191 | -0.52672 | -0.40914 |
| S | -1.25793 | 1.60146 | 0.25886 |
| S | -4.17588 | 1.29378 | 1.03685 |
| S | -7.41521 | 1.4722 | 0.51651 |
| C | -2.6834 | 0.55714 | 0.39931 |
| C | -8.90263 | 0.79521 | -0.16262 |
| S | 1.64903 | 0.25671 | -1.70365 |
| S | 4.57915 | -0.51896 | -1.69836 |
| S | 7.8732 | -0.14994 | -1.69688 |
| C | 3.08308 | -0.22307 | -0.77918 |
| C | 5.58247 | -0.65152 | -0.23336 |
| C | 6.91996 | -0.50014 | -0.23579 |
| C | 9.24829 | 0.5249 | -0.79447 |

| | | | |
|----|-----------|----------|----------|
| S | 1.72771 | -0.34828 | 1.63934 |
| S | 4.64773 | -1.05591 | 1.22714 |
| S | 7.9434 | -0.68601 | 1.20488 |
| C | 3.11319 | -0.4653 | 0.54284 |
| C | 9.28333 | 0.28421 | 0.53016 |
| S | 10.45943 | 1.37353 | -1.7646 |
| H | 11.51167 | 0.79387 | -1.13715 |
| S | -10.34841 | -1.33583 | -1.12505 |
| Ge | 0.19849 | -0.09234 | -0.01584 |
| S | 10.51639 | 0.76844 | 1.70006 |
| S | -10.25512 | 1.91692 | -0.45206 |
| N | -9.56011 | 3.34693 | 0.20125 |
| H | -9.45811 | 4.0755 | -0.49326 |
| H | -10.05392 | 3.67923 | 1.01948 |
| N | -11.05948 | -2.10761 | 0.25217 |
| H | -11.96392 | -1.71063 | 0.47451 |
| H | -11.13027 | -3.10737 | 0.11114 |
| N | 11.97355 | 0.17339 | 0.95033 |
| H | 12.6913 | 0.88718 | 1.01906 |
| H | 12.29551 | -0.67724 | 1.40015 |

T30: symmetry c1 -9129.241849

0 1

| | | | |
|---|---------|---------|----------|
| S | 1.55805 | 1.67146 | -0.59532 |
| S | 4.47811 | 1.69307 | 0.23721 |
| S | 7.73556 | 1.44812 | -0.28292 |

| | | | |
|----|-----------|----------|----------|
| C | 2.95016 | 0.79278 | 0.05767 |
| C | 5.42124 | 0.21969 | 0.57519 |
| C | 6.74656 | 0.12236 | 0.35773 |
| C | 9.18655 | 0.44189 | -0.53793 |
| S | 1.5014 | -1.52373 | 0.5547 |
| S | 4.42731 | -1.10125 | 1.24267 |
| S | 7.6605 | -1.36898 | 0.72912 |
| C | 2.9282 | -0.47298 | 0.51116 |
| C | 9.13874 | -0.82068 | -0.07502 |
| S | -1.41113 | -0.50901 | -1.59404 |
| S | -4.34017 | 0.2693 | -1.70734 |
| S | -7.61206 | -0.20721 | -1.6163 |
| C | -2.84357 | 0.11099 | -0.75424 |
| C | -5.34156 | 0.60238 | -0.27181 |
| C | -6.67343 | 0.41298 | -0.23423 |
| C | -9.03165 | -0.64674 | -0.64496 |
| S | -1.48372 | 0.61139 | 1.61234 |
| S | -4.40596 | 1.2484 | 1.09924 |
| S | -7.69501 | 0.78934 | 1.16864 |
| C | -2.87184 | 0.55601 | 0.51418 |
| C | -9.06902 | -0.20793 | 0.62919 |
| S | -10.20719 | -1.64118 | -1.53174 |
| S | 10.57392 | 1.11423 | -1.39863 |
| Ge | 0.04197 | 0.10302 | 0.01449 |
| S | -10.39952 | -0.49121 | 1.76067 |
| S | 10.48343 | -1.98197 | -0.19599 |

| | | | |
|---|-----------|----------|----------|
| N | 9.80635 | -3.26967 | 0.71931 |
| H | 9.69109 | -4.11147 | 0.17013 |
| H | 10.31772 | -3.44925 | 1.57372 |
| N | 11.30132 | 2.10831 | -0.18192 |
| H | 12.20676 | 1.75127 | 0.09682 |
| H | 11.37336 | 3.06852 | -0.49375 |
| N | -11.35744 | 0.91466 | 1.46964 |
| H | -12.14752 | 0.70509 | 0.87171 |
| H | -11.62777 | 1.36096 | 2.33607 |
| N | -11.71511 | -0.84465 | -1.23478 |
| H | -12.10021 | -0.48504 | -2.10097 |
| H | -12.36082 | -1.49427 | -0.80144 |

T31: symmetry c1 -9041.8279617

0 1

| | | | |
|---|----------|----------|----------|
| S | -2.28646 | 0.98169 | 1.4245 |
| S | -5.22377 | 1.4218 | 0.80583 |
| S | -8.48716 | 0.91231 | 1.0244 |
| C | -3.67641 | 0.64777 | 0.37991 |
| C | -6.14912 | 0.45967 | -0.37205 |
| C | -7.47558 | 0.25314 | -0.27522 |
| C | -9.88887 | -0.13813 | 0.67335 |
| S | -2.20036 | -0.83605 | -1.44561 |
| S | -5.148 | -0.17248 | -1.70231 |
| S | -8.396 | -0.68383 | -1.4781 |
| C | -3.64301 | -0.0736 | -0.75425 |

| | | | |
|----|-----------|----------|----------|
| C | -9.83608 | -0.86916 | -0.45723 |
| S | 0.72986 | -1.29259 | 0.85993 |
| S | 3.65029 | -0.69327 | 1.40682 |
| S | 6.94653 | -0.87553 | 1.10544 |
| C | 2.13899 | -0.25607 | 0.57338 |
| C | 4.6212 | 0.4903 | 0.49708 |
| C | 5.95974 | 0.41063 | 0.37899 |
| C | 8.31208 | -0.63249 | -0.02372 |
| S | 0.73122 | 1.56868 | -0.97326 |
| S | 3.65196 | 1.81523 | -0.19305 |
| S | 6.94821 | 1.61963 | -0.47444 |
| C | 2.13878 | 0.87704 | -0.1501 |
| C | 8.30959 | 0.50924 | -0.74195 |
| S | 9.53508 | -1.901 | -0.01811 |
| S | -11.21024 | -0.16379 | 1.85506 |
| Ge | -0.75645 | 0.14803 | -0.025 |
| S | 9.56196 | 1.06845 | -1.85252 |
| S | -11.0416 | -1.98069 | -1.11819 |
| H | -11.98066 | -1.66669 | -0.19826 |
| H | -11.81715 | 0.98314 | 1.46526 |
| H | 10.56058 | 0.50595 | -1.10797 |
| N | 11.00422 | -0.95418 | 0.26146 |
| C | 11.20585 | -0.61195 | 1.67516 |
| H | 12.06845 | 0.05669 | 1.74667 |
| H | 10.33098 | -0.08087 | 2.05001 |
| H | 11.38539 | -1.49455 | 2.30469 |

| | | | |
|---|----------|----------|----------|
| C | 12.15827 | -1.65328 | -0.319 |
| H | 13.03587 | -1.01148 | -0.20986 |
| H | 12.37378 | -2.61387 | 0.17172 |
| H | 11.98263 | -1.83161 | -1.38063 |

T32: symmetry c1 -9175.7413647

0 1

| | | | |
|---|----------|----------|----------|
| S | -0.23704 | -1.746 | -0.0842 |
| S | -3.16465 | -1.62291 | 0.70538 |
| S | -6.42994 | -1.62842 | 0.19745 |
| C | -1.66103 | -0.75946 | 0.29275 |
| C | -4.1518 | -0.14142 | 0.62586 |
| C | -5.47859 | -0.14401 | 0.39742 |
| C | -7.87048 | -0.77483 | -0.43257 |
| S | -0.28161 | 1.6441 | 0.13384 |
| S | -3.20247 | 1.34125 | 0.90585 |
| S | -6.44359 | 1.35834 | 0.36418 |
| C | -1.67746 | 0.5821 | 0.38142 |
| C | -7.87403 | 0.56833 | -0.33669 |
| S | 2.76168 | -0.21525 | 1.72128 |
| S | 5.66955 | 0.61897 | 1.49264 |
| S | 8.94064 | 0.23918 | 1.38337 |
| C | 4.14092 | 0.18558 | 0.68645 |
| C | 6.60148 | 0.59142 | -0.02446 |
| C | 7.93731 | 0.43515 | -0.07526 |
| C | 10.37545 | -0.3286 | 0.50662 |

| | | | |
|----|-----------|----------|----------|
| S | 2.67402 | 0.02777 | -1.66538 |
| S | 5.59249 | 0.8257 | -1.47233 |
| S | 8.87926 | 0.44696 | -1.57872 |
| C | 4.10719 | 0.28004 | -0.65452 |
| C | 10.35849 | -0.22557 | -0.83667 |
| S | 11.66854 | -0.91793 | 1.55868 |
| H | 12.56973 | -1.02537 | 0.55709 |
| S | -9.13645 | -1.69448 | -1.23667 |
| Ge | 1.22574 | -0.04353 | 0.06035 |
| S | 11.66127 | -0.73782 | -1.92463 |
| H | 12.18459 | 0.4892 | -2.1622 |
| S | -9.18397 | 1.62703 | -0.89774 |
| N | -8.69916 | 3.07835 | -0.07976 |
| N | -9.37718 | -2.95745 | -0.0554 |
| C | -8.47633 | 4.21251 | -0.98176 |
| H | -8.01424 | 5.01976 | -0.4072 |
| H | -7.79203 | 3.91813 | -1.77648 |
| H | -9.40335 | 4.59703 | -1.43237 |
| C | -9.51621 | 3.41449 | 1.09053 |
| H | -9.02754 | 4.23247 | 1.62712 |
| H | -10.53634 | 3.73021 | 0.82795 |
| H | -9.57328 | 2.55374 | 1.75613 |
| C | -10.43967 | -2.66905 | 0.91065 |
| H | -11.44536 | -2.67806 | 0.46373 |
| H | -10.40232 | -3.42371 | 1.70165 |
| H | -10.26378 | -1.69258 | 1.36193 |

| | | | |
|---|-----------|----------|----------|
| C | -9.49546 | -4.28186 | -0.6681 |
| H | -9.47496 | -5.02968 | 0.12934 |
| H | -10.42606 | -4.41995 | -1.24104 |
| H | -8.64673 | -4.45732 | -1.32882 |

T33: symmetry c1 -9175.7437607

0 1

| | | | |
|---|----------|----------|----------|
| S | 1.48387 | 1.71344 | -0.57117 |
| S | 4.39384 | 1.78558 | 0.27897 |
| S | 7.68764 | 1.69566 | -0.02129 |
| C | 2.89084 | 0.85278 | 0.07374 |
| C | 5.37181 | 0.33987 | 0.63138 |
| C | 6.71166 | 0.30426 | 0.50669 |
| C | 9.06349 | 0.6992 | -0.54197 |
| S | 1.49731 | -1.51058 | 0.50476 |
| S | 4.40668 | -1.03813 | 1.21494 |
| S | 7.71188 | -1.10876 | 0.90497 |
| C | 2.89729 | -0.42307 | 0.4974 |
| C | 9.07889 | -0.58233 | -0.12145 |
| S | -1.41049 | -0.52705 | -1.66332 |
| S | -4.3451 | 0.21589 | -1.81589 |
| S | -7.63178 | -0.17744 | -1.82928 |
| C | -2.86619 | 0.05702 | -0.83767 |
| C | -5.37742 | 0.53419 | -0.40019 |
| C | -6.71368 | 0.37184 | -0.40698 |
| C | -9.02518 | -0.73445 | -0.878 |

| | | | |
|----|-----------|----------|----------|
| S | -1.55572 | 0.52398 | 1.56348 |
| S | -4.47336 | 1.14071 | 1.00891 |
| S | -7.7673 | 0.7392 | 0.97543 |
| C | -2.92302 | 0.47525 | 0.4389 |
| C | -9.0911 | -0.31865 | 0.40348 |
| S | -10.22346 | -1.69658 | -1.74582 |
| H | -11.26325 | -1.12962 | -1.06314 |
| S | 10.31056 | 1.52605 | -1.47774 |
| H | 11.31453 | 0.81102 | -0.88639 |
| Ge | 0.00329 | 0.08845 | -0.02239 |
| S | -10.36369 | -0.64427 | 1.57799 |
| S | 10.32046 | -1.79837 | -0.41295 |
| N | 11.7747 | -0.92423 | 0.0916 |
| N | -11.80026 | -0.16523 | 0.66053 |
| C | 11.96795 | -0.92417 | 1.54726 |
| H | 12.81824 | -0.27691 | 1.78045 |
| H | 11.08279 | -0.51247 | 2.03204 |
| H | 12.16251 | -1.92784 | 1.95016 |
| C | 12.94026 | -1.44887 | -0.63195 |
| H | 13.80826 | -0.84037 | -0.36678 |
| H | 13.16792 | -2.49615 | -0.38417 |
| H | 12.77022 | -1.37008 | -1.70647 |
| C | -12.96657 | -0.91353 | 1.14732 |
| H | -13.23101 | -0.67364 | 2.18777 |
| H | -13.82068 | -0.66382 | 0.51318 |
| H | -12.77268 | -1.98419 | 1.07097 |

| | | | |
|---|-----------|---------|----------|
| C | -12.02212 | 1.28632 | 0.66003 |
| H | -12.8576 | 1.50557 | -0.01095 |
| H | -12.25362 | 1.68106 | 1.65908 |
| H | -11.13505 | 1.79008 | 0.27614 |

T34: symmetry c1 -9309.6571512

0 1

| | | | |
|---|----------|----------|----------|
| S | 0.96032 | 1.65649 | -0.08725 |
| S | 3.89401 | 1.5171 | 0.6715 |
| S | 7.15743 | 1.59886 | 0.22246 |
| C | 2.39947 | 0.66499 | 0.20998 |
| C | 4.8981 | 0.05317 | 0.51235 |
| C | 6.22907 | 0.08488 | 0.31275 |
| C | 8.62643 | 0.80509 | -0.41365 |
| S | 1.04028 | -1.73664 | -0.08174 |
| S | 3.96356 | -1.45481 | 0.68718 |
| S | 7.22473 | -1.39129 | 0.23982 |
| C | 2.43025 | -0.67949 | 0.21535 |
| C | 8.65712 | -0.54092 | -0.39657 |
| S | -1.94148 | -0.02278 | 1.75727 |
| S | -4.86852 | -0.7994 | 1.60462 |
| S | -8.16056 | -0.46304 | 1.66122 |
| C | -3.36954 | -0.34013 | 0.75969 |
| C | -5.86727 | -0.67142 | 0.13607 |
| C | -7.2057 | -0.53011 | 0.16076 |
| C | -9.53987 | 0.35927 | 0.90098 |

| | | | |
|----|-----------|----------|----------|
| S | -2.00619 | -0.03963 | -1.64122 |
| S | -4.92681 | -0.80391 | -1.37 |
| S | -8.22605 | -0.45076 | -1.29156 |
| C | -3.39651 | -0.34375 | -0.58435 |
| C | -9.57334 | 0.36874 | -0.44741 |
| S | -10.76749 | 0.99412 | 1.9986 |
| H | -11.78594 | 0.66716 | 1.14782 |
| S | 9.88737 | 1.8184 | -1.11343 |
| Ge | -0.48489 | -0.06564 | 0.01904 |
| S | -10.82103 | 1.04782 | -1.48998 |
| S | 9.98083 | -1.53029 | -1.02645 |
| N | 9.69859 | -2.95998 | -0.07826 |
| N | 9.7725 | 3.17454 | -0.02541 |
| N | -12.27519 | 0.303 | -0.8085 |
| C | 9.64935 | -4.1839 | -0.88205 |
| H | 9.29503 | -4.99739 | -0.2433 |
| H | 8.94378 | -4.05493 | -1.70205 |
| H | 10.62761 | -4.47337 | -1.29511 |
| C | 10.55461 | -3.07473 | 1.10632 |
| H | 10.18645 | -3.90281 | 1.71858 |
| H | 11.60963 | -3.2635 | 0.85944 |
| H | 10.48812 | -2.1594 | 1.69392 |
| C | 10.7223 | 3.12784 | 1.08942 |
| H | 11.76663 | 3.26823 | 0.77329 |
| H | 10.46221 | 3.91963 | 1.79772 |
| H | 10.63487 | 2.16969 | 1.60146 |

| | | | |
|---|-----------|----------|----------|
| C | 9.76036 | 4.4615 | -0.72451 |
| H | 9.51533 | 5.2415 | 0.00137 |
| H | 10.72594 | 4.71694 | -1.18791 |
| H | 8.99053 | 4.45188 | -1.49557 |
| C | -13.43393 | 1.17111 | -1.05586 |
| H | -13.67253 | 1.28019 | -2.12413 |
| H | -14.30138 | 0.73233 | -0.55685 |
| H | -13.24777 | 2.15962 | -0.63399 |
| C | -12.4899 | -1.071 | -1.28001 |
| H | -13.34128 | -1.49121 | -0.73693 |
| H | -12.69363 | -1.12314 | -2.35857 |
| H | -11.61059 | -1.67471 | -1.05558 |

T35: symmetry c1 -9443.5705262

0 1

| | | | |
|---|---------|----------|----------|
| S | 1.51277 | 1.01642 | 1.3598 |
| S | 4.43136 | 0.21768 | 1.60738 |
| S | 7.69034 | 0.57107 | 1.31224 |
| C | 2.90594 | 0.15344 | 0.68815 |
| C | 5.37773 | -0.51345 | 0.28566 |
| C | 6.70926 | -0.36562 | 0.15302 |
| C | 9.12388 | 0.60432 | 0.25606 |
| S | 1.45827 | -0.94549 | -1.41088 |
| S | 4.38379 | -1.49241 | -0.82332 |
| S | 7.6524 | -1.16981 | -1.11949 |
| C | 2.88535 | -0.6215 | -0.41051 |

| | | | |
|----|-----------|----------|----------|
| C | 9.10708 | -0.16553 | -0.84845 |
| S | -1.48157 | 1.35621 | -0.98862 |
| S | -4.4057 | 1.64751 | -0.23231 |
| S | -7.66481 | 1.40168 | -0.63878 |
| C | -2.89809 | 0.70148 | -0.14736 |
| C | -5.38446 | 0.34001 | 0.48171 |
| C | -6.71531 | 0.22862 | 0.31194 |
| C | -9.10966 | 0.36067 | -0.70295 |
| S | -1.50286 | -1.42883 | 0.95518 |
| S | -4.42372 | -0.78616 | 1.47385 |
| S | -7.68982 | -1.0299 | 1.10165 |
| C | -2.90546 | -0.39939 | 0.62456 |
| C | -9.12057 | -0.74276 | 0.06837 |
| S | -10.3965 | 0.82455 | -1.82792 |
| S | 10.4421 | 1.69733 | 0.71186 |
| Ge | -0.00346 | -0.00829 | 0.02263 |
| S | -10.39575 | -1.95667 | 0.03524 |
| S | 10.36977 | -0.15095 | -2.07468 |
| N | 10.41592 | -1.85537 | -2.44301 |
| N | 10.05416 | 1.86835 | 2.39613 |
| N | -10.43765 | -2.35254 | 1.73286 |
| N | -10.01292 | 2.51339 | -1.96476 |
| C | 10.47096 | -2.1181 | -3.88253 |
| H | 10.32688 | -3.19055 | -4.03903 |
| H | 9.66443 | -1.58356 | -4.38382 |
| H | 11.42869 | -1.83154 | -4.34475 |

| | | | |
|---|-----------|----------|----------|
| C | 11.41847 | -2.60188 | -1.67878 |
| H | 11.25942 | -3.67022 | -1.85139 |
| H | 12.45203 | -2.35039 | -1.9603 |
| H | 11.28518 | -2.40459 | -0.61513 |
| C | 10.88977 | 1.06378 | 3.29277 |
| H | 11.92872 | 1.42011 | 3.34902 |
| H | 10.45429 | 1.10177 | 4.29524 |
| H | 10.89021 | 0.02657 | 2.95897 |
| C | 9.92015 | 3.26433 | 2.82217 |
| H | 9.50675 | 3.27422 | 3.83426 |
| H | 10.87701 | 3.80759 | 2.83642 |
| H | 9.22846 | 3.78427 | 2.16047 |
| C | -9.85628 | 2.96131 | -3.35139 |
| H | -9.44676 | 3.97497 | -3.33851 |
| H | -9.15308 | 2.31021 | -3.8693 |
| H | -10.80356 | 2.98063 | -3.91114 |
| C | -10.86784 | 3.39334 | -1.16218 |
| H | -10.43579 | 4.39796 | -1.1747 |
| H | -11.89982 | 3.45157 | -1.53805 |
| H | -10.88746 | 3.04212 | -0.13092 |
| C | -11.43882 | -1.60188 | 2.49506 |
| H | -12.47266 | -1.88199 | 2.24337 |
| H | -11.27511 | -1.79074 | 3.55993 |
| H | -11.30877 | -0.53505 | 2.31368 |
| C | -10.48829 | -3.7961 | 1.97416 |
| H | -10.34089 | -3.96819 | 3.04375 |

| | | | |
|---|-----------|----------|---------|
| H | -11.44569 | -4.25611 | 1.68328 |
| H | -9.68197 | -4.28722 | 1.43003 |

T36: symmetry c1 -9065.1056921

0 1

| | | | |
|---|----------|----------|----------|
| S | 1.39657 | 1.13777 | -1.08354 |
| S | 4.30727 | 0.56387 | -1.70924 |
| S | 7.60472 | 0.88442 | -1.56018 |
| C | 2.85017 | 0.17584 | -0.76183 |
| C | 5.35614 | -0.48733 | -0.72513 |
| C | 6.69373 | -0.35149 | -0.66658 |
| C | 9.04386 | 0.79621 | -0.50396 |
| S | 1.57185 | -1.51966 | 1.02545 |
| S | 4.46115 | -1.76614 | 0.13334 |
| S | 7.75981 | -1.42679 | 0.26237 |
| C | 2.91866 | -0.87722 | 0.07124 |
| C | 9.1153 | -0.26382 | 0.3312 |
| S | -1.5623 | -1.27138 | -1.28057 |
| S | -4.46186 | -1.71129 | -0.50405 |
| S | -7.75575 | -1.33013 | -0.60805 |
| C | -2.92025 | -0.8651 | -0.21862 |
| C | -5.36875 | -0.65832 | 0.61042 |
| C | -6.70475 | -0.50396 | 0.56196 |
| C | -9.10454 | -0.17023 | -0.43545 |
| S | -1.4164 | 0.83069 | 1.38632 |
| S | -4.33435 | 0.13315 | 1.82577 |

| | | | |
|----|-----------|----------|----------|
| S | -7.62926 | 0.5012 | 1.69793 |
| C | -2.86358 | -0.03186 | 0.83485 |
| C | -9.04617 | 0.67007 | 0.62136 |
| S | -10.46688 | -0.342 | -1.54431 |
| S | 10.31462 | 1.99212 | -0.76887 |
| Ge | -0.00306 | -0.24948 | 0.00653 |
| S | -10.317 | 1.78528 | 1.12792 |
| S | 10.49774 | -0.69187 | 1.34139 |
| C | -9.44786 | 3.40106 | 1.02974 |
| H | -9.14275 | 3.60712 | 0.00489 |
| H | -10.17937 | 4.14418 | 1.3491 |
| H | -8.58872 | 3.4308 | 1.69766 |
| C | -9.68019 | 0.04562 | -3.15867 |
| H | -10.47677 | -0.04488 | -3.89802 |
| H | -9.29638 | 1.06469 | -3.15988 |
| H | -8.88734 | -0.66186 | -3.39512 |
| C | 9.4589 | 3.54782 | -0.29638 |
| H | 9.16527 | 3.5169 | 0.75181 |
| H | 10.19324 | 4.34 | -0.44648 |
| H | 8.59366 | 3.73365 | -0.93036 |
| C | 9.75017 | -0.66868 | 3.01948 |
| H | 10.55917 | -0.93462 | 3.70077 |
| H | 9.385 | 0.32875 | 3.25962 |
| H | 8.9493 | -1.4007 | 3.10816 |