

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

HADJI DJEBAR

Spécialité : Chimie

Option : Chimie computationnelle

Intitulée

*Étude théorique et modélisation des propriétés
optique nonlinéaire des molécules
organophosphoriques*

Soutenue le.....

Devant le jury composé de :

Président : Guemra Kaddour, Professeur, université de Sidi Bel Abbès

Examineurs : Mekelleche Sidi Mohamed, Professeur, université de Tlemcen

Sekkal-Rahal Majda, Professeur, université de Sidi Bel Abbès

Hammoutène Dalila, Professeur, université USTHB d'Alger

Directeur de thèse : Rahmouni Ali, Professeur, université de Saïda

Année universitaire 2016/2017

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de modélisation et méthodes de calcul de la faculté des sciences de l'université de Saïda sous la direction du monsieur Ali Rahmouni, professeur à l'université de Saïda. Je suis très heureux de pouvoir lui exprimer ici ma profonde et déférente gratitude pour m'avoir suivi mon travail durant ces années, pour son savoir, son expérience et surtout sa disponibilité permanente durant ces années, ses conseils, ses encouragements qu'il m'a sans cesse prodigués.

Monsieur Guemra Kaddour professeur à l'université de Sidi Bel Abbès m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse, je l'en remercie particulièrement.

Je suis très reconnaissant envers monsieur Mekelleche Sidi Mohamed, professeur à l'université de Tlemcen, qui me font l'honneur d'accepter de juger mon travail en participant à mon jury de thèse. Leur regard apporte une validité supplémentaire à mes travaux de recherche.

Je remercie madame Sekkal-Rahal Majda, professeur à l'université de Sidi Bel Abbès pour avoir accepté de juger mon travail. Veuillez accepter mes plus vifs remerciements pour votre présence dans ce jury et d'avoir manifesté de l'intérêt pour nos résultats.

Je ne saurais continuer ces remerciements sans exprimer ma plus profonde gratitude à madame Hammoutène Dalila, professeur à l'université USTHB d'Alger d'accepter de juger mon travail de doctorat. Notre première rencontre a eu lieu lorsque j'étais étudiant en magister, je le remercie pour l'accueil chaleureux qu'elle nous a réservé lors de ma visite. Madame Hammoutène Dalila participe au jury de ma mémoire de magister aussi. Je le remercie aussi d'avoir apporté des suggestions intéressantes à cette thèse.

Table des matières

Introduction	8
Références.....	10
1 Généralités sur les phosphazènes.....	11
1.1 Introduction.....	11
1.2 Fonction phosphazène.....	13
1.3 Synthèse des phosphazènes.....	13
1.3.1 Les monophosphazènes.....	14
1.3.1.1 Méthode de taudinger.....	14
1.3.1.2 Méthode de Kirsanov.....	14
1.3.2 Les polyphosphazènes.....	15
1.3.2.1 Les polychlorophosphazènes.....	15
1.3.2.2 Les poly(organophosphazènes) (POPZ).....	16
1.4 Les propriétés physiques des organophosphazènes.....	17
Références.....	18
2 Polarisation et optique de molécules et de matériaux : Aspects généraux et estimation théorique	20
2.1 Introduction.....	20
2.2 Polarisation de la matière.....	21
2.3 Mécanisme de polarisation.....	22
2.4 Estimation par les méthodes de mécanique quantique des tenseurs μ , α , β et γ	24
2.4.1 Introduction.....	24
2.4.2 Calcul de l'énergie d'une molécule dans une géométrie fixe.....	27
2.4.2.1 Méthode Hartree-Fock.....	27
2.4.2.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.....	30
2.4.3 Les méthodes de calcul des éléments des tenseurs μ , α , β , et γ	36
2.4.3.1 Théorie des perturbations couplées de Hartree-Fock (CPHF).....	38
2.4.3.2 Théorie des perturbations finies FF.....	40
2.4.4 Séparation des propriétés électriques en contributions électroniques et vibrationnelles.....	42
2.4.4.1 Méthode des perturbations de Bishop et Kirtman (BK).....	44
2.4.4.2 Méthode des perturbations finies.....	45

2.5 Revue historique sur des calculs théoriques des polarisabilités et des Hyperpolarisabilités.....	47
Références.....	49
3 Étude théorique de la structure et des propriétés optiques nonlinéaires de phosphazènes	56
3.1 Introduction.....	56
3.2 Étude structurale.....	57
3.2.1 Distances.....	58
3.2.2 Angles de valence.....	61
3.2.3 Angles dièdres.....	61
3.3 Propriétés électriques.....	62
3.3.1 Polarisation.....	62
3.3.1.1 Contributions vibrationnelles.....	64
3.3.1.2 Contributions électroniques.....	67
3.3.2 Moment dipolaire et hyperpolarisabilité.....	68
3.4 Analyse des orbitales moléculaires HOMO-LUMO.....	68
3.5 Conclusions	74
Références.....	75
4 Étude théorique de la structure et des propriétés optiques nonlinéaires d'organophosphazènes.....	77
4.1 Étude théorique de la structure et des propriétés optiques nonlinéaires des alkylphosphazènes	77
4.1.1 Introduction.....	77
4.1.2 Étude structurale.....	78
4.1.2.1 Distances de liaisons.....	79
4.1.2.2 Angles de valence.....	82
4.1.2.3 Angles dièdres.....	82
4.1.3 Propriétés électriques.....	83
4.1.3.1 Moment dipolaire.....	83
4.1.3.2 Polarisation.....	86
4.1.3.3 Hyperpolarisation.....	90
Effet de la chaîne conjuguée.....	91
Effet de la géométrie	94

Effet des groupements.....	96
4.1.4 Analyse des orbitales frontières HOMO et LUMO.....	100
4.1.5 Conclusions.....	105
4.2 Étude théorique de la structure et des propriétés ONL de phosphazènes fonctionnalisés à l'acide phosphonique.....	106
4.2.1 Introduction.....	106
4.2.2 Étude structurale.....	108
4.2.2.1 Distances de liaisons.....	108
4.2.2.2 Angles de valence.....	110
4.2.2.3 Angles dièdres.....	111
4.2.3 Propriétés électriques.....	112
4.2.3.1 Moment dipolaire.....	112
4.2.3.2 Polarisabilité.....	113
4.2.3.3 Hyperpolarisabilité.....	114
4.2.4 Analyse des orbitales frontières HOMO et LUMO.....	120
4.2.5 Conclusions.....	124
Références	124
Conclusion générale.....	128

Liste des tableaux

3.1 Paramètres structuraux et la déviation de la moyenne de la racine carrée (RMSD) des phosphazènes $(\text{NPX}_2)_n$; ($n=3$; X=H, F, Cl et Br) ; calculs HF, PBE et CAM-B3LYP avec les bases 6-31G*, 6-31++G* et 6-311++G** ; comparaison avec des résultats théoriques et expérimentaux, (distances en (Å), angles en (°)).....	60
3.2 Effets du choix des bases d'orbitales atomiques sur la polarisabilité vibrationnelle, moyenne et l'anisotropie de la polarisabilité en u.a de $(\text{NPX}_2)_3$ avec X=H, Br, Cl et F. (1 a.u.= $1.6488 \times 10^{-41} \text{ C}^2 \text{ m}^2 \text{ J}^{-1} = 0.14818 \text{ \AA}^3$) ; calcul PBE.....	63
3.3 Valeurs des contributions vibrationnelles et électroniques à la polarisabilité en u.a évaluées à différents niveaux de calcul avec la base 6-311++G**.....	65
4.1 Paramètres structuraux des phosphazènes $(\text{R}_2\text{P}=\text{N})_n$; $n=2$ à 8 pour R= -H, -CH ₃ , -C ₂ H ₅ , -CH(CH ₃) ₂ , -C(CH ₃) ₃ et de Cl des calculs HF, PBE utilisant les bases d'orbitales atomiques 6-31G** comparaison avec des résultats expérimentaux et théoriques pour des polychlorophosphazènes, (distances en (Å), angles en (°)).....	81

4.2 Moment dipolaire μ en D calculé au niveau CAM-B3LYP/6-31G*.....	84
4.3 Valeurs de la polarisabilité α en u.a avec différents niveaux de calcul pour le diéthylpolyphosphazène $-((C_2H_5)_2P=N)_n-$ avec $n=2$ à 11.....	87
4.4 Effets de choix des bases d'orbitales atomiques sur le calcul HF des polarisabilités α en u.a de phosphazènes linéaires $-((C_2H_5)_2P=N)_4-$	89
4.5 Effet du choix de la géométrie sur le calcul de l'hyperpolarisabilité β en u.a pour le diéthylpolyphosphazène $-((C_2H_5)_2P=N)_n-$ avec $n=2$ à 10.....	92
4.6 Hyperpolarisabilité du premier ordre en u.a calculée au niveau CAM-B3LYP/6-31G*.....	98
4.7 Valeurs des énergies HOMOs, LUMOs, $gap HOMO-LUMO $ en Kcal/mole et l'hyperpolarisabilité β en unité atomique pour les polyphosphazènes avec $n=4$	104
4.8 Paramètres structuraux pour les phosphazènes fonctionnalisés à l'acide phosphonique, calculs HF et PBE utilisant la base d'orbitale atomique 6-31G**, comparaison avec des résultats expérimentaux et théoriques de l'acide phosphonique, (Distances en (Å), angles en (°)).....	109
4.9 Contributions des moments dipolaires μ en D calculées au niveau HF et CAM-B3LYP utilisant la base d'orbitale atomique 6-31G**.....	112
4.10 Calcul HF et CAM-B3LYP utilisant la base 6-31G** des polarisabilités α en u.a des phosphazènes fonctionnalisés à l'acide phosphonique.....	113
4.11 Effets de choix des bases d'orbitales atomiques sur le calcul HF des polarisabilités α en u.a de phosphazène fonctionnalisé au phosphonate de phényle.....	114
4.12 Contributions des hyperpolarisabilités du premier ordre en u.a des phosphazènes fonctionnalisés à l'acide phosphonique calculées au niveau HF CAM- B3LYP utilisant la base 6-31G**.....	116
4.13 Contributions des hyperpolarisabilités du premier ordre en u.a des phosphazènes fonctionnalisés à l'acide phosphonique ($n=1, 2$ et 3) calculées au niveau HF CAM- B3LYP utilisant la base 6-31G**.....	119
4.14 Valeurs des énergies HOMOs, LUMOs, $gap HOMO-LUMO $ en Kcal/mole et l'hyperpolarisabilité β en unités atomiques des phosphazènes fonctionnalisés à l'acide phosphonique.....	120

Liste des figures

1.1 Le polydichlorophosphazène.....	12
-------------------------------------	----

1.2 Exemple d'un polyphosphazènes.....	12
1.3 Structure de l'hexachlorocyclophosphazène.....	12
1.4 Motif répétitif $(-RR'P=N-)_n$	12
1.5 Formes mésomères d'un phosphazène.....	13
1.6 Structure géométrique de la fonction phosphazène et nature de l'interaction π	13
1.7 Le cyclophosphazène trimer et tétramère.....	15
2.1 Principe de la polarisation électronique.....	22
3.1 Structures de phosphazènes $(NPX_2)_n$ ($n=3$; X=H, F, Cl, Br).....	57
3.2 Effets de choix des bases sur la polarisabilité vibrationnelle, moyenne et l'anisotropie de la polarisabilité en u.a de de $(NPF_2)_3$; calcul PBE.....	64
3.3 Contributions vibrationnelles α_{xx}^v en u.a évaluées au niveau 6-311++G**.....	66
3.4 Contributions électroniques α_{xx}^e en u.a évaluées au niveau 6-311++G**.....	67
3.5 Orbitales HOMO et LUMO de $(NPH_2)_3$	69
3.6 Orbitales HOMO et LUMO de $(NPCl_2)_3$	69
3.7 Orbitales HOMO et LUMO de $(NPF_2)_3$	70
3.8 Orbitales HOMO et LUMO de $(NPBr_2)_3$	70
3.9 Orbitales HOMO-1 et LUMO+1 de $(NPH_2)_3$	71
3.10 Orbitales HOMO-1 et LUMO+1 de $(NPF_2)_3$	72
3.11 Orbitales HOMO-1 et LUMO+1 de $(NPBr_2)_3$	73
3.12 Orbitales HOMO-1 et LUMO+1 de $(NPCl_2)_3$	73
4.1 Structure des organophosphazènes linéaires $-(R_2P=N)_n-$ avec $n=2$ à 8 optimisées au niveau PBE/6-31G**.....	79
4.2 L'angle $\angle PNP$ dans la structure de O,O'-bis(3-(diméthylamino)phényl)-(triphénylphosphanylidène)-amidothiophosphate.....	82
4.3 Moment dipolaire μ en fonction de la force des groupements donneurs.....	85
4.4 Vecteur du moment dipolaire autour du poly phosphazène $-((C_2H_5)_2P=N)_4-$	86
4.5 Effet de l'extension du système conjugué sur les valeurs du moment dipolaire μ (résultats CAM-B3LYP/6-31G).....	86
4.6 Polarisation en fonction des unités phosphazènes.....	88
4.7 Effets de choix des bases d'orbitales atomiques sur le calcul HF des polarisabilités α en u.a des polyorganophosphazènes linéaires $-((C_2H_5)_2P=N)_4-$	90
4.8 Effet de l'extension du système conjugué sur les valeurs de l'hyperpolarisabilité β (résultats CAM-B3LYP/6-31G).....	93

4.9	Dépendance entre le moment dipolaire μ et l'hyperpolarisabilité β (résultats CAM-B3LYP/6-31G).....	94
4.10	Géométries des polyphosphazènes optimisées au niveau PBE/6-31G*, $n=4$	97
4.11	Dépendance de l'hyperpolarisabilité β en fonction de la force des groupements donneurs d'électrons.....	99
4.12	Diagramme énergétique des orbitales HOMO et LUMO de A1 (R= -H, $n=4$).....	101
4.13	Diagramme énergétique des orbitales HOMO et LUMO de A2 (R= -CH ₃ , $n=4$).....	102
4.14	Diagramme énergétique des orbitales HOMO et LUMO de A3 (R= -C ₂ H ₅ , $n=4$).....	102
4.15	Diagramme énergétique des orbitales HOMO et LUMO de A4 (R= CH(CH ₃) ₂ , $n=4$)...	103
4.16	Diagramme énergétique des orbitales HOMO et LUMO de A5 (R= -C(CH ₃) ₃ , $n=4$).....	103
4.17	Effets de l'introduction d'un donneur sur les niveaux énergétiques des orbitales HOMOs et LUMOs.....	104
4.18	Gap HOMO-LUMO en fonction des hyperpolarisabilités du premier ordre β	105
4.19	Structure de systèmes conjugués relié à des groupements phosphonates, et le composé nitro correspondant.....	107
4.20	Azobenzène fonctionnalisé à l'acide phosphonique.....	107
4.21	Les phosphazènes fonctionnalisés à l'acide phosphonique.....	109
4.22	Les angles dièdres $\angle R-O-P-O'$ et $\angle C-O-P-O'$, ici R=H.....	111
4.23	Valeurs du moment dipolaire des trois phosphazènes fonctionnalisés à l'acide phosphonique, résultats HF et CAM-B3LYP utilisant la base 6-31G**.....	112
4.24	Géométries des phosphazènes fonctionnalisés à l'acide phosphonique ($n=1, 2$ et 3 unités phosphazènes, R= PO(OH) ₂ , PO(OC ₂ H ₅) ₂ et PO(C ₂ H ₅) ₂) optimisées au niveau PBE/6-31G*.....	118
4.25	Diagramme énergétique des orbitales HOMO et LUMO du phosphazène fonctionnalisé à l'acide phosphonique (R=PO(OH) ₂).....	121
4.26	Diagramme énergétique des orbitales HOMO et LUMO du phosphazène fonctionnalisé au phosphonate d'éthyle =PO(OC ₂ H ₅) ₂	122
4.27	Diagramme énergétique des orbitales HOMO et LUMO du phosphazène fonctionnalisé au phosphonate de phényle R=PO(OC ₆ H ₅) ₂	123
4.28	Hperpolarisabilité β en fonction du gap HOMO-LUMO	124
4.2.5	Conclusion.....	124
	Références.....	124
	Conclusion générale.....	128

Introduction

Les propriétés au niveau moléculaire ou microscopique de matériaux permettent la description de leurs propriétés au niveau macroscopique. La compréhension des mécanismes qui régissent ses propriétés et leurs expressions au niveau macroscopique à partir des propriétés moléculaires est une exigence importante lors de l'élaboration des dispositifs ayant une propriété recherchée. Cet objectif ne peut être atteint que par la collaboration d'équipes pluridisciplinaires, où les travaux de modélisation moléculaire au niveau quantique sont d'une importance capitale puisqu'ils permettent la réduction de temps et du coût de la recherche.

Les premiers phénomènes de l'optique nonlinéaire (ONL) ont été signalés à partir de 1875 [1]. Cependant le champ de l'optique nonlinéaire ne s'est développé qu'après l'invention du LASER [2]. Depuis diverses applications, en particulier en photonique [3-5] ont été développées. Ceci a nécessité, dans un premier temps la compréhension des interactions entre la matière et les champs forts d'un LASER. Les premiers matériaux utilisés dans ce domaine sont inorganiques [6, 7]. Les performances de ces matériaux peuvent présenter des limites et ne plus répondre aux exigences de fonctionnement des dispositifs à partir desquels ils sont fabriqués. Les matériaux organiques et hybrides (organiques/inorganiques), possèdent de nombreux atouts tels que le faible coût, la facilité de mise en œuvre, la faible constante diélectrique, la très grande largeur de bande passante, et la résistance à des conditions extrêmes pour remplacer les cristaux inorganiques.

L'élaboration de dispositifs optiques pour la génération de la seconde harmonique ou des effets électro-optiques nécessite en particulier, un travail d'optimisation des propriétés ONL moléculaires. Cependant la capacité des molécules de fournir une réponse nonlinéaire caractérisée par leurs hyperpolarisabilités n'est pas suffisante pour la mise au point de matériaux ayant de bonnes propriétés ONL. En effet ces propriétés dépendent de l'alignement des molécules dans les matériaux. Cet alignement doit avoir lieu de manière à permettre aux propriétés moléculaires des interférences constructives.

Les travaux de ma thèse ont pour objectif de proposer à la synthèse, à partir de résultats de calculs de chimie quantique, de matériaux possédant de bonnes propriétés d'optique nonlinéaire. Ces matériaux sont à base de polyphosphazène fonctionnalisé à l'acide phosphonique.

Les organophosphazènes possèdent des facilités de synthèse [8, 9] et une stabilité particulière [10]. Ce qui fait de ces matériaux de très bons candidats à des applications de l'optique nonlinéaire. La fonctionnalisation des polyphosphazènes à l'acide phosphonique est dictée par les bonnes propriétés ONL d'autres polymères fonctionnalisés à l'acide phosphonique [11-13].

Le manuscrit est découpé en quatre chapitres :

Chapitre 1 : Généralités sur les phosphazènes

Dans ce chapitre, on aborde les approches de synthèse envisageable pour accéder aux phosphazènes. Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont : la réaction de Staudinger et la réaction de Kirsanov pour accéder aux monophosphazènes. On y aborde aussi, les méthodes de synthèse des polyorganophosphazènes et les polychlorophosphazènes. Les caractéristiques physiques les plus importantes de ce type de composés ont été rapportées dans ce premier chapitre.

Chapitre 2 : Polarisation et optique de molécules et de matériaux : Aspects généraux et estimation théorique

Dans ce chapitre, on introduit quelques généralités sur les polarisabilités et les hyperpolarisabilités et leurs liens avec les propriétés ONL au niveau macroscopique. On passe ensuite à une présentation des méthodes théoriques de calcul de ces propriétés. Ce qui conduit nécessite la présentation des méthodes de chimie quantique utilisées dans les travaux de cette thèse. Des aspects généraux de l'approche Hartree-Fock et la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT sont présentés. Par la suite, deux approches de calcul des polarisabilités et des hyperpolarisabilités sont détaillées. Il s'agit de la théorie de perturbations finies (FF) et de la théorie de perturbations couplées de Hartree-Fock (CPHF).

Chapitre 3 : Étude théorique de la structure et des propriétés optiques nonlinéaires de phosphazènes

La présentation d'une étude théorique de la structure et de propriétés électriques tel que le moment dipolaire, la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité du premier ordre d'une série de phosphazènes cycliques type $(PNX_2)_3$ est faite dans ce chapitre. Les données structurales recueillies ont été comparées avec des résultats expérimentaux et d'autres résultats théoriques. La dépendance entre ces propriétés et en particulier entre le moment dipolaire μ et l'hyperpolarisabilité du premier ordre β a été discutée. À la fin de ce chapitre, une analyse

des orbitales moléculaires frontières HOMO, LUMO, HOMO-1 et LUMO+1 a été faite, la relation entre le $\text{gap}|HOMO-LUMO|$ et l'hyperpolarisabilité du premier ordre β y est discutée.

Chapitre 4 : Étude théorique de la structure et des propriétés optiques nonlinéaires d'organophosphazènes

Ce chapitre présente dans une première partie une étude structurale, les résultats de calcul de moment dipolaire, la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité du premier ordre d'alkylphosphazènes linéaires type $-(R_2P=N)_n-$; ($n=2$ à 10). On expose les résultats obtenus par les différentes méthodes de calcul avec leurs discussions détaillées. On s'intéresse à l'influence de plusieurs facteurs sur ces propriétés électriques telles que l'effet de la chaîne conjuguée, l'effet de la géométrie et l'effet des groupements. On termine pour cette série avec une analyse des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO. On met l'accent sur le lien entre le $\text{gap}|HOMO-LUMO|$ et l'hyperpolarisabilité β .

Dans une deuxième partie, on présente une étude structurale, ainsi que l'étude du moment dipolaire, de la polarisabilité et de l'hyperpolarisabilité du premier ordre pour une série de phosphazènes fonctionnalisés à l'acide phosphonique. Les résultats ont été comparés avec des résultats expérimentaux et théoriques. À la fin de ce chapitre, une analyse des orbitales moléculaires frontières a été faite, on met l'accent sur le lien entre le $\text{gap}|HOMO-LUMO|$ et l'hyperpolarisabilité du premier ordre β .

Références

- [1] J. Kerr, *Philos. Mag.* 1875, 50: 336-348.
- [2] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, et G. Weinreich, *Phys. Rev. Letters*, 1961, 7, 118.
- [3] J. Zyss et D. S. Chemla, *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*. Academic Press: Orlando, FL, 1987.
- [4] J. Zyss, *Molecular Nonlinear Optics*. Academic Press, San Diego, CA, 1994.
- [5] H. S. Nalwa et S. Miyata, *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*. CRC Press, Boca Raton, FL, 1996.
- [6] P. Harper et B. Wherrett, *Nonlinear Optics*. Academic Press, New York, 1977.
- [7] B. E. A. Saleh et M. C. Teich, *Fundamentals of Photonics*. Wiley, New York, 1991.
- [8] R. De Jaegar et M. Gleria, *Prog. Polym. Sci.*, 1998, 23, 179.
- [9] S. H. Rose, *J. Polym. Sci. Part B*, 1968, 6, 837.
- [10] J. Jozefonvicz et M. Jozefonvicz, *Sciences et Avenir*, 1986, 66.
- [11] T. Ogawa, N. Usuki et N. Ono, *J. Chem. Soc, Perkin Trans*, 1998, 1.
- [12] R. Frantz, J. O. Durand et G. F. Lanneau, *J. Orga. Chem*, 2004, 689, 1867-1871.
- [13] D. G. Hanken, R. R. Naujok, J. M. Gray et R. M. Corn, *Anal. Chem*, 1997, 69, 240-248.

Chapitre 1

Généralités sur les phosphazènes

Introduction

L'ensemble des composés intégrant une fonction phosphazène (-P=N-) sont appelés indifféremment phosphinimines, phosphazènes, ou iminophosphoranes. Sous ces différents noms sont regroupées différentes familles de molécules incorporant le motif P=N, ouvrant un champ assez vaste dans la chimie des composés phosphorés.

Ayant la structure générale $R_3P=NR$, les phosphazènes ont d'abord été appelés polymères phosphonitriliques. Plus tard, le nouveau nom a été conçu comme suit : Phosph pour indiquer la présence du **phosphore**, az pour celle de l'**azote** et ene pour signaler la double liaison P=N. Ils sont donc des composés des liaisons PN insaturés contenant du phosphore. Comme cela est habituel avec des polymères, ils peuvent avoir la structure cyclique ou structure en chaînes linéaires.

Depuis quelques années, l'industrie des polymères s'intéresse à la mise en œuvre de nouveaux matériaux à base de polymères inorganiques et particulièrement aux polyphosphazènes et polyorganophosphazènes. En effet, le développement de la chimie des polymères organiques vers la recherche de nouveaux matériaux thermostables et ignifuges est limité par la nature même des macromolécules à structure carbonée. Les composés macromoléculaires polyphosphazènes possèdent, quant à eux, d'excellentes propriétés physiques et chimiques: résistance au feu, aux agents chimiques, propriétés thermoplastiques et élastomères, ... etc.

L'exceptionnelle adaptabilité des polyphosphazènes aux objectifs d'applications en fait une famille particulière dans le domaine de la chimie macromoléculaire. Le choix des groupements latéraux portés par l'atome de phosphore permis de rendre leurs propriétés modulables.

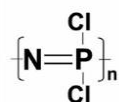


Figure 1.1 : Le polydichlorophosphazène

Le polydichlorophosphazène $(-\text{N}=\text{PCl}_2-)_n$ est le composé de base de pour tous les polyphosphazènes (figure 1.1). L'extrême réactivité des atomes de chlore, portés par le phosphore est un avantage pour greffer des substituants organiques ou inorganiques très variés. Cependant, cette propriété chimique est un désavantage pour manipuler ce composé du fait de son extrême sensibilité à l'eau atmosphérique.

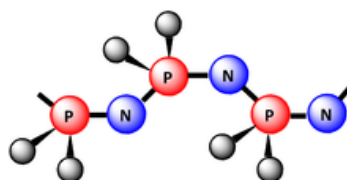


Figure 1.2 : Exemple d'un polyphosphazènes

La chimie des phosphazènes remonte à 1834 quand Liebig et Wöhler ont isolé une petite quantité de produit cristallin à partir d'une réaction de l'ammoniac avec le pentachlorure de phosphore [1]. En 1864 Gladstone et Holmes ont proposé sa formule moléculaire : $(\text{NPCl}_2)_3$ [2, 3]. En 1895, Stokes a proposé une structure cyclique de ce composé (figure 1.3) [4]. Les polyphosphazènes cycliques et les polyphosphazènes linéaires sont caractérisés par un motif répétitif $(-\text{RR}'\text{P}=\text{N}-)_n$ dans lequel l'azote est trivalent et le phosphore pentavalent (figure 1.4).

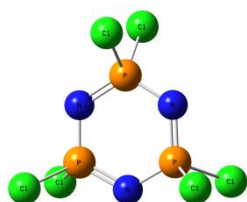


Figure 1.3: Structure de l'hexachlorocyclophosphazène

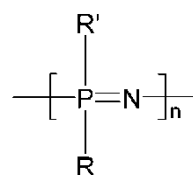


Figure 1.4: Motif répétitif $(-\text{RR}'\text{P}=\text{N}-)_n$

La taille de cycle pour les dérivés cycliques varie de trois à une quarantaine d'unités alors que les dérivés polyphosphazènes linéaires peuvent avoir jusqu'à 15.000 unités [5, 6]. Des études sur des réactions de substitution avec différents groupements et d'hydrolyse de chlorocyclophosphazènes ont été effectuées [7-10].

1.2 Fonction phosphazène

On peut décrire la fonction phosphazène sous deux formes mésomères limites: la première, sans séparation de charge et une liaison double azote-phosphore, et la deuxième, avec séparation de charge et une liaison simple azote-phosphore (figure 1.5).



Figure 1.5 : Formes mésomères d'un phosphazène

Les données expérimentales des rayons X montrent que la structure est mieux représentée par la forme I sans séparation de charge (figure 1.6). La longueur de la liaison P-N est en effet comprise entre 1,54 et 1,64 Å. Cette distance est inférieure à la somme des deux rayons covalents qui est de 1,84 Å, ce qui prouve son caractère multiple [11]. L'azote est hybridé sp^2 , avec un angle P-N-R' d'environ 120° tandis que le phosphore possède un environnement tétraédrique avec des angles d'environ $109,5^\circ$ entre les substituants R (figure 1.6) [12, 13].

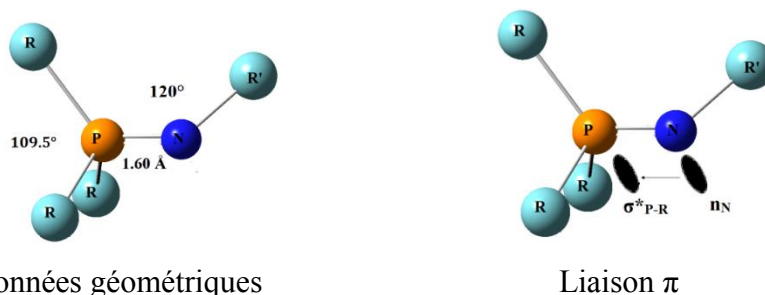


Figure 1.6 : Structure géométrique de la fonction phosphazène et nature de l'interaction π

Plusieurs études théoriques ont soutenu cette représentation par des calculs qui montrent une population de recouvrement significative entre le phosphore et l'azote. Paradoxalement, la barrière de rotation autour de la liaison phosphore-azote est relativement faible d'environ 8 kcal/mol, et le moment dipolaire important d'environ 5 D [14], ce qui est en faveur de la forme ionique (forme II).

1.3 Synthèse des phosphazènes

Les chimistes ont proposé de nombreuses approches synthétiques envisageables pour accéder aux phosphazènes. Parmi lesquelles, on cite les plus utilisées et qui sont la réaction de Staudinger et la réaction de Kirsanov. Ces deux réactions permettent l'obtention de monophosphazènes. Dans la très grande majorité des cas, les phosphines servent de briques élémentaires à la

construction des phosphazènes, seule la «source» d'azote varie. Ce sont des azides qui sont utilisés dans l'approche développée par Staudinger et des amines dans celle de Kirsanov.

1.3.1 Les monophosphazènes

Les monophosphazènes ce sont des composés du type $R_3P=NR'$, ($R=Cl, OR'', Ar, \dots$ etc). Ils peuvent être préparés en utilisant l'approche développée par Staudinger ou celle de Kirsanov.

1.3.1.1 Méthode de Staudinger

L'approche la plus directe pour préparer les monophosphazènes nommés aussi les iminophosphoranes est la méthode de Staudinger [15]. Cette méthode dont les premiers éléments connus dans la littérature remontent à 1919, repose sur la condensation d'un azide et d'une phosphine (Schéma 1). Le mécanisme de H. Staudinger a entièrement été explicité et vérifié par une étude théorique utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [16].

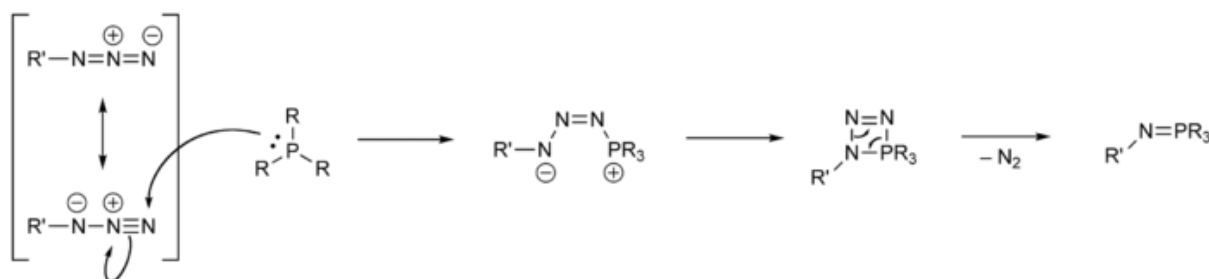
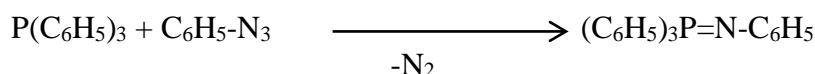


Schéma 1: Réaction de Staudinger

Exemple: la réaction d'un Azide $R-N_3$ avec R_3P avec R représente le groupement $-C_6H_5$



1.3.1.2 Méthode de Kirsanov

Le principe de base de la réaction de Kirsanov a été découvert par ce dernier en 1950 à la suite du mélange de pentachlorure de phosphore et de phénylsulfonamide [17-20]. Le N-phénylsulfonylimino-P,P,P trichlorophosphorane obtenu, a été converti en N-phénylsulfonylimino-P,P,P triphénylphosphorane par action du bromure de phénylmagnésium

(Schéma 2). Comparée à la méthode de Staudinger, cette approche présente par ailleurs, l'énorme avantage d'exploiter les amines primaires comme source d'azote pour construire le motif phosphazène.

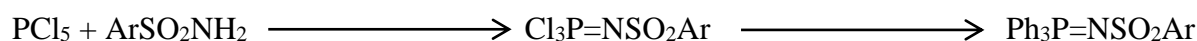
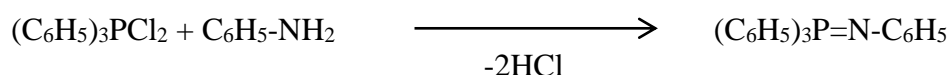


Schéma 2: Réaction de Kirsanov

Exemple: la réaction d'un dihalotriphenylphosphenes avec des amines aromatiques

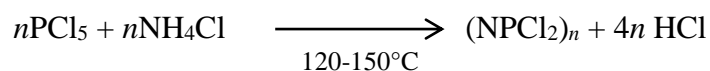


Bien que les monophosphazènes $\text{R}_3\text{P=NR}'$ aient été décrits dès 1919 par H. Staudinger et J. Meyer [15], leur chimie ne s'est vraiment développée que depuis ces trente dernières années [21, 22]. Les monophosphazènes réagissent essentiellement par le doublet libre de l'azote, en tant que nucléophiles ou bases. Ce sont effectivement des bases neutres remarquables. Les monophosphazènes sont les analogues azotés des ylures de phosphore, ils réagissent pareillement avec de nombreux dérivés carbonylés pour former une imine (au lieu d'un alcène) par une réaction dite d'Aza-Wittig [23, 24]. Cette réactivité, décrite dès les premiers travaux de Staudinger [15], a trouvé de nombreuses applications comme la synthèse de cycles azotés [23, 13]. Les monophosphazènes sont aussi de plus en plus utilisés comme ligands en chimie de coordination [25].

1.3.2 Les polyphosphazènes

1.3.2.1 Les polychlorophosphazènes

La représentation simple du polydichlorophosphazènes est faite par $(\text{N=PCl}_2)_n$, n pouvant atteindre jusqu'à 10^4 . Ceux-ci sont préparés comme suit :



Les polydichlorophosphazènes cycliques : trimère, tétramère, ...etc, sont préparés en utilisant des conditions différentes. Le cyclotriphosphazène $(\text{N=PCl}_2)_3$ est préparé par le chauffage de 150 à 300°C . Cependant le chauffage à des températures plus élevées (350 à 360°C) provoque le clivage et la dépolymérisation du produit.

Le cyclotriphosphazène trimère et le cyclotétraphosphazène tétramère sont les plus étudiés des phosphazènes cycliques [26] (figure 1.7).

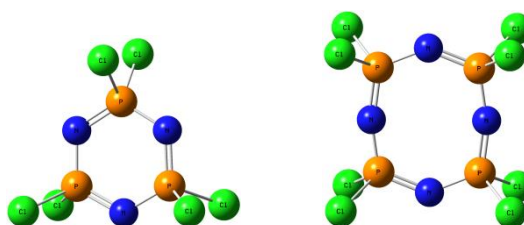


Figure 1.7 : Le cyclophosphazène trimer et tétramère

1.3.2.2 Les poly(organophosphazènes) (POPZ)

Les organophosphazènes constituent une famille ayant pour structure commune comme les phosphazènes une chaîne linéaire dans laquelle s'alternent les atomes de phosphore P et d'azote N. Lorsque chaque atome de phosphore porte deux groupements organiques (alcoxy, amino, aryloxy, aryloxy lié à un acide phosphonique ... etc), le phosphazène correspondant est appelé organophosphazène. Ces composés présentent des masses moléculaires variables pouvant atteindre des valeurs élevées correspondant parfois à des enchainements de l'ordre de 15000 motifs. Leur préparation s'effectue généralement en trois étapes : la synthèse d'un précurseur, la polymérisation ou la polycondensation de ce précurseur qui conduit à la formation du polydichlorophosphazène $-(N=PCl_2)_n-$ et la substitution des atomes de chlore dans ce dernier par des groupements organiques qui permet d'obtenir les polyorganophosphazènes notés POPZ.

C'est H. N. Stokes qui le premier en 1897 [27] synthétisa le PCPZ par polymérisation thermique de l'hexachlorocyclotriphosphazène $(NPCl_2)_3$. Malheureusement le polymère obtenu se présentait alors sous la forme d'un gel élastomère insoluble rapidement hydrolysable, et donc inapte à une quelconque application.

En stoppant la réaction de polymérisation à 50% de conversion. C'est H. R. Allcock [6], en 1964, améliora le procédé de H. N. Stokes, ce qui lui permit en évitant la réticulation d'obtenir le premier organophosphazène linéaire, et ainsi de réaliser les premières réactions de substitution conduisant aux organophosphazènes.

R. D. Jaeger et *al* en 1982 [28], ont proposé une nouvelle voie d'accès au POPZ qui repose sur la polycondensation en solution du N-dichlorophosphoryle P-trichloro monophosphazène $Cl_2(O)PN=PCl_3$. Ce monomère s'obtient avec un rendement et une pureté élevés par réaction de PCl_5 sur un sel d'ammonium. Cette polycondensation, qui s'effectue avec élimination de l'oxychlorure de phosphore $POCl_3$, peut être conduite jusqu'à conversion totale avec un taux de gel négligeable.

L'intérêt de ce procédé tient au fait qu'il est possible de contrôler la masse moléculaire de l'organophosphazène formé (de 3×10^4 à 1×10^6), à l'inverse du procédé précédent qui ne permet d'obtenir que des hautes masses. Ces deux méthodes de préparation ont donné lieu à un développement industriel de la part des sociétés Ethyl Corporation aux Etats-Unis (polymérisation de $(NPCl_2)_3$ et Atochem en France (polycondensation de $Cl_2(O)PNPCl_3$).

Le procédé de polycondensation a été modifié par C. W. Allen et *al* en 1999 qui a réalisé la synthèse du polyorganophosphazène en une seule étape à partir de PCl_5 et $(NH_4)_2SO_4$ en absence du solvant [29].

En effet, pratiquement tous les nucléophiles pouvant être substitués aux atomes de chlore des composés phosphorés, peuvent également l'être dans le cas du polyorganophosphazène à l'exception cependant des organométalliques (magnésiens-lithiens), pour lesquels la réaction de substitution s'accompagne d'une dégradation de la longueur de chaîne.

1.4 Les propriétés physiques des organophosphazènes

Les propriétés physiques des organophosphazènes dépendant des facteurs suivants :

- Dépendent à la fois des caractéristiques inhérentes au squelette phosphazène $-(P=N)-$.
- La flexibilité inhérente au squelette est conservée dans le cas de petits substituants.
- Et ainsi, dépendent de l'unicité ou de la pluralité des substituants.

En effet, ce type de composés possède souvent de remarquables propriétés physiques et chimiques, parmi lesquelles, on peut citer les suivantes:

- Un squelette non carboné.
- Une flexibilité de la chaîne qui résulte de l'absence de substituent sur l'atome d'azote.
- Une alternance des liaisons simples et doubles.
- Un grand choix possible de la nature des substituants R1 et R2 qui entraîne une très grande diversité de propriétés et donc des applications potentielles.
- Possibilité de la cristallisation pour les polyorganophosphazènes porteurs d'un seul type de substituant que ceux portant des substituants différents.
- Leurs stabilités thermiques (de 300 à 400°C) sont comparables à celles des polymères organiques. C'est une caractéristique principale pour ce type de polymères phosphazènes.
- Les composés organophosphazènes peuvent être utilisés pour former des polymères hybrides dans lesquels le phosphazène est lié de manière covalente au polymère organique

Les polyorganophosphazènes linéaires sont actuellement abondamment étudiés du point de vue synthèses [8, 28, 30-36], propriétés [37-40] et applications [41, 42] et surtout dans le domaine de l'optique nonlinéaire [43-50]. Le squelette linéaire non carboné de phosphazène $-(P=N)-$ confère en effet à ce large domaine de polymères des propriétés mécaniques et ignifuges uniques. D'autre part, le choix des groupements latéraux liés à la chaîne principale de phosphazène permet de moduler ces propriétés selon les besoins à satisfaire.

La majorité des études expérimentales sur la synthèse et l'étude des propriétés optiques nonlinéaires des polyorganophosphazènes ont été effectuées par H. R. Allcock et *al.* Parmi lesquelles on cite celles de H. R. Allcock et leur collaborateur A. A. Dembek [51, 52], pour vérifier l'efficacité des polyorganophosphazènes dans le domaine de l'optique nonlinéaire. Ils ont greffé plusieurs types de groupements organiques sur les atomes de phosphore. Ces auteurs ont

mesuré les coefficients des propriétés optiques nonlinéaires ONL du premier et de deuxième ordre. Ils ont mesuré les coefficients de la génération de second et de troisième harmonique (GSH, GTH) ainsi que d'autres paramètres comme l'index de réfraction. Les résultats montrent l'efficacité de ce type de polymères dans le domaine de l'optique nonlinéaire ONL.

Dans la présente étude, nous souhaitons de calculer et d'étudier les propriétés structurales, d'optique linéaire et d'optique nonlinéaire ONL pour des phosphazènes. Trois séries ont été étudiées, une série de phosphazènes cycliques, une série de phosphazènes linéaires avec des groupements alkyles et une série de phosphazènes linéaire avec des groupements phosphoniques. Les résultats de calcul ont été comparés avec celles dans la littérature pour les mêmes phosphazènes et des phosphazènes similaires. Cette démarche a conduit à la mise au point d'une nouvelle activité de ce type de phosphazènes, qui est l'activité en optique nonlinéaire. Cette propriété ajoutée aux différentes propriétés physicochimiques de ce type de composés.

Références

- [1] J. Liebig, *Ann. Chem*, 1834, 11, 139.
- [2] J. H. Holmes et J. D. Gladstone, *J. Chem. Soc*, 1864, 17, 225-235.
- [3] J. H. Holmes et J. D. Gladstone, *Ann. Chim. Phys*, 1864, 3, 465.
- [4] H. N. Stokes, *Chem. Ber*, 1895, 28, 437.
- [5] R. T. Oakley, S. J. Rettig, N. L. Paddock et J. Trotter, *J. Am. Chem. Soc*, 1985, 107, 6923.
- [6] H. R. Allcock et R. L. Kugel, *J. Am. Chem. Soc*, 1965, 87, 4216-4217.
- [7] H. N. Stokes, *Amer. Chem. J*, 1896, 18, 629.
- [8] N. S. Stokes, *Am. Chem. J*, 1987, 18, 782.
- [9] H. N. Stokes, *Amer. Chem. J*, 1898, 20, 740.
- [10] H. N. Stokes, *Z. Anorg. Chem*, 1899, 19, 36.
- [11] L. Pauling, *Nature of the chemical bond* et 3rd ed, Cornell University Press, New York, 1960.
- [12] A. W. Johnson, W. C. Kaska et K. A. Ostojza Starzewski, *Ylides and imines of phosphorus*, John Wiley & Sons, INC ed, Wiley-Interscience, 1993.
- [13] E. W. Abel, S. A. Mucklejohn, *Phosphorus and Sulfur*, 1981, 9, 235-266.
- [14] C. Freund, thèse de Doctorat de l'université de Paul Sabatier Toulouse III, 2009.
- [15] H. Staudinger et J. Meyer, *Helv. Chim. Acta*, 1919, 2, 635-646.
- [16] W. Q. Tian et Y. A. Wang, *J. Org. Chem*, 2004, 69, 4299-4308.
- [17] A. V. Kirsanov, *Isv. Akad. Nauk*, 1950, 426-437.
- [18] I. N. Zhmurova et A. V. Kirsanov, *J. Gen. Chem*, 1961, 31, 3440.
- [19] I. N. Zhmurova et A. V. Kirsanov, *J. Gen. Chem*, 1962, 32, 2540.
- [20] I. N. Zhmurova et A. V. Kirsanov, *J. Gen. Chem*, 1963, 33, 1004.
- [21] K. Dehnicke et F. Weller, *Coord. Chem. Rev*, 1997, 158, 103-169.
- [22] K. Dehnicke, M. Krieger et W. Massa, *Coord. Chem. Rev*, 1999, 182, 19-65.
- [23] P. Molina et M. J. Vilaplana, *Synthesis*, 1994, 1197-1218.
- [24] Y. G. Gololobov et L. F. Kasukhin, *Tetrahedron*, 1992, 48, 1353-1406.
- [25] B. M. Trost et M. L. Crawley, *Chem. Rev*, 2003, 103, 2921-2943.
- [26] H. R. Allcock, *Chemistry and Applications of Polyphosphazenes*, John Wiley, 2003.

- [27] H. N. Stokes, *J. Am. Chem. Soc.*, 1897, 19, 782.
- [28] M. Helioui, R. D. Jaeger, E. Puskaric et J. Heubel. *Makromol. Chem.*, 1982, 183,1137.
- [29] C. W. Allen et A. S. Hneihen. *Phosphorus, Sulfur and silicon*, 1999,146, 213-216.
- [30] H. R. Allcock et R. L. kugel, *Brevet US*, 3370029, 1968.
- [31] H. R. Allcock, *Phosphorus-Nitrogen componds*, Acadpmic Press, New York, 1972.
- [32] G. L. Hagnauer, *J. Macromol. Sci. Chem A*, 1981, 16, 35.
- [33] M. S. Sonnett, G. L. Hagnauw, R. L. Singler et G. Dawis, *Macromolecules*, 1989, 22, 4235.
- [34] A. N. Mujumdar, S. G. young, R. L. Merker et J. H. Magill, *Macromolecules*, 1990, 23, 14.
- [35] E. D. Hornbaker et H. M. Li, *Brevet US*, 1978, 419811.
- [36] R. D. Jeager, M. Heloui et E. Puskaric, *Bravet F*, 1981, E466435.
- [37] H. R. Allcock et S. Kwon, *Macromolecules*,1989, 22, 75.
- [38] D. P. Craig et N. C. Padock, *Nonbenzoid Aromatics*, acadimic New York, 1971.
- [39] H. R. Allcock, *Inorganic and Organometallic Polymers*, 1988, 250–267.
- [40] S. Usaki, K. Adachi et T. Otaka, *Macromolecules*, 1988, 21, 153.
- [41] R. L. Dieck, A. B. Magwsson et E. J. Quinn, *Brevet US*, 1978, 119670.
- [42] J. E. Thomson, J. W. Wittmann et k. A. Rynard, *Open cell fire resistant Foam*, 1976, N76-27424.
- [43] Y. Zhang, Y. Li, X. Wang et C. J. Qiu, *Materials Letters*, 2014, 136, 449-451.
- [44] L. Zhang, J. Shi, Z. Yang, M. Huang, Z. Chen, Q. Gong et S. Cao, *Polymer*, 2008, 49, 2107-2114.
- [45] L. Zhang, M. Huang, Z. Jiang, Z. Yang, Z. Chen, Q. Gong et S. Cao, *Reactive and Functional Polymers*, 2006, 66, 1404-1410.
- [46] Z. Li, J. Li, J. Qin, *Reactive and Functional Polymers*, 2001, 48, 113-118.
- [47] G. Rojo, F. Agulló-López, G. A Carriedo, F. J. G. Alonso et J. I. F. Martinez, *Synthetic Metals*, 2000, 115, 241-244.
- [48] P. C. Jha, A. Krishnan, P. K. Das et S. Ramasesha, *J. Chem. Phy*, 2002, 117, 6.
- [49] A. V. Hippel, *Dielectrics and waves*, Boston London, Artech House, 1995.
- [50] Z. Li, W. Gong, J. Qin, Z. Yang et C. Ye, *Polymer*, 2005, 46, 4971-4978.
- [51] H. R. Allcock, A. A. Dembek, C. Kim, R. L. S. Devine, Y. Shi et W. H. Steier, *Macromolecules*, 1991, 24, 1000-1010.
- [52] A. A. Dembek, C. Kim, H. R. Allcock, R. L. S. Devine, W. H. Steier et C. W. Spangler, *Chem. Mater*, 1990, 2, 97.

Chapitre 2

Polarisation et optique de molécules et de matériaux : Aspects généraux et estimation théorique

2.1 Introduction

C'est en 1961 que les phénomènes d'optique nonlinéaire furent mis en évidence pour la première fois, par Franken et *al* [1]. Ils détectent la transmission du signal de second harmonique émis par une lame de quartz à faces parallèles, illuminée par un faisceau focalisé issu d'un laser à rubis émettant à 694.3 nm des impulsions d'une durée d'environ une milliseconde. N. Bloembergen et *al* [2], furent ensuite les premiers, en 1962, à développer de manière théorique ce phénomène appliqué aux surfaces dans une configuration de réflexion. Pour cela, ils résolurent les équations de Maxwell pour les diélectriques nonlinéaires.

Le domaine de l'optique nonlinéaire ne cesse d'évoluer d'année en année et suscite de plus en plus d'intérêts dans divers domaines (médical, militaire, grand public ...). Aujourd'hui, différentes applications sont développées, parmi lesquelles :

Le guidage d'ondes lumineuses (fibres optiques), utilisé dans les télécommunications pour échanger une information quelconque (texte, image et/ou vidéo) avec des vitesses beaucoup plus importantes que les systèmes électriques et électroniques. Cette fonction trouve également des applications en médecine. En chirurgie, par exemple, un faisceau laser est guidé par une fibre optique afin de découper une tumeur ou de réparer une rétine. L'oscillation paramétrique,

principalement utilisée pour produire des lumières avec des longueurs d'onde impossibles à obtenir avec les lasers habituels ou encore lorsque ce laser spécifique existe mais qu'il est difficile de le miniaturiser. Toutes ses propriétés optiques nonlinéaires regroupent l'ensemble des phénomènes optiques présentant une réponse nonlinéaire par rapport au champ électrique ζ , c'est-à-dire une réponse non proportionnelle au champ électrique ζ .

2.2 Polarisation de la matière

Le phénomène de polarisation qui apparaît lors de l'interaction d'un rayonnement laser, avec un matériau, s'exprime suivant le modèle du N. Bloembergen [3], par la relation suivante (2.1) :

$$P_i = \sum_j \chi_j^{(1)} \xi_j + \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} \xi_j \xi_K + \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)} \xi_j \xi_K \xi_l + \dots \quad (2.1)$$

Où P_i est la polarisation induite le long de l'axe i par le champ électrique ζ de composantes ξ_j , ξ_K et ξ_l . $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$, sont respectivement les éléments des tenseurs des susceptibilités électriques d'ordre un, deux et trois.

Dans le cas où la polarisation est due à un champ électrique ζ appliqué au matériau, on écrit au premier ordre que la polarisation induite est simplement proportionnelle au champ électrique :

$$P = \chi^{(1)} \varepsilon_0 \xi \quad (2.2)$$

Le terme $\chi^{(1)}$ représente la susceptibilité linéaire, une quantité tenseur de rang deux. Il est directement relié à l'indice de réfraction linéaire du milieu également responsable de l'absorption linéaire et est le seul terme non négligeable lorsque l'intensité de l'onde électromagnétique est faible. L'équation (2.2) est la relation sur laquelle l'optique a été construite avant 1961. Cette linéarité, existant entre la polarisation du milieu et le champ électrique appliqué, n'est valable que dans le cas des excitations par des champs dont l'intensité est inférieure à celui qui est présent à l'intérieur de l'atome.

Dans le cas d'un champ électrique de forte intensité généré par un Laser. Le rayonnement électromagnétique incident induit dans le milieu, un dipôle électrique oscillant qui conduit à l'émission d'un rayonnement électromagnétique secondaire (négligeable en champ faible). Il se combine avec l'onde incidente pour donner naissance à des nouveaux champs modifiés en fréquence, ces champs contribuent également à la polarisation de la matière. La très grande luminance des lasers permet d'obtenir des champs élevés qui modifient la réponse électromagnétique de la lumière et qui ne peut alors plus être décrite par des relations

constitutives linéaires. Les propriétés optiques peuvent varier en fonction de la racine carrée, du cube ou des puissances supérieures du champ électromagnétique incident. Ceci entraîne des interactions entre les ondes qui changent profondément l'aspect des phénomènes optiques. Ces effets d'optique nonlinéaire deviennent observables à des intensités lumineuses assez élevées, c'est-à-dire, lorsque le champ électrique de l'onde lumineuse est significatif par rapport au champ électrique de Coulomb ordonnant les électrons dans les molécules.

2.3 Mécanisme de polarisation

Les interactions électrostatiques gouvernent une grande variété de phénomènes physiques. Dans cette perspective, la polarisabilité et le dipôle électrique, qui caractérisent de manière globale les propriétés électriques microscopiques d'un système, apparaissent comme des grandeurs fondamentales pour comprendre les propriétés des atomes, des molécules et des agrégats. Elles permettent de comprendre les effets d'interactions interatomiques ou intermoléculaires (les différents types de liaison chimique, les phénomènes de collision, de diffusion) et les effets d'interaction matière/rayonnement (qui conduisent, à l'échelle macroscopique, aux propriétés optiques des milieux).

Quand un matériau est soumis à un champ électrique, les nuages électroniques des atomes constituant la matière se déforment, si bien que les noyaux ne se trouvent plus confondus avec le centre de charge des électrons ; "le milieu est dit polarisé" [4]. Le champ de polarisation \vec{P} , est localisé dans le milieu diélectrique et peut avoir plusieurs origines, dont les principales sont citées ci-dessous [5].

- La polarisation électronique : est présente quel que soit l'état du matériau, et traduit la modification de la répartition des charges internes à chaque atome ; sous l'effet du champ électrique, les barycentres des charges positives du noyau et négatives du nuage électronique se dissocient, ce qui donne naissance à un moment dipolaire induit, comme le montre la figure 2.1.

Sans champ

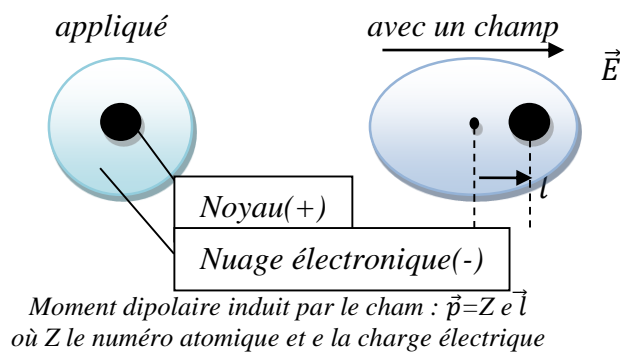


Figure 2.1 : Principe de la polarisation électronique.

- La polarisation ionique : correspond au déplacement des ions dans l'édifice auquel ils appartiennent sous l'effet du champ électrique.
- La polarisation d'orientation : apparaît lorsque le milieu comporte des entités polaires, dont le moment dipolaire est susceptible d'être réorienté sous l'action du champ électrique.

Dans la théorie de P. Langevin [6], la susceptibilité électrique χ d'un matériau, est donnée par la formule de Langevin-Debye [6, 7] :

$$\chi = N\left(\alpha + \frac{\mu^2}{3KT}\right) \quad (2.3)$$

où N est le nombre de molécules par unité de volume, α est une constante, μ le moment dipolaire permanent de la molécule, K et T respectivement la constante de Boltzmann et la température absolue. Le second terme de l'équation 2.3 dû à l'orientation des axes de polarité (axes des moments permanents) de chaque molécule suivant la direction du champ électrique appliqué, s'annule dans le cas des molécules apolaires ou quand la température devient infinie. Lorsque T décroît, ce terme est responsable de l'augmentation de la susceptibilité χ , cette dernière tendant vers une valeur de saturation [7].

Le premier terme de l'équation 2.3, indépendant de la température T , apparaît aussi bien dans le cas des molécules apolaires que dans celui des molécules polaires ; il décrit la polarisation induite due à la déformation de la distribution électronique de la molécule soumise à un champ électrique externe. La constante α , définie par l'aptitude de cette même distribution électronique à se déformer sous l'influence du champ électrique appliqué, est la polarisabilité linéaire; elle caractérise l'apparition dans la molécule, de moments dipolaires induits, tels que :

$$\mu_i(\xi) - \mu_i^0 = \sum_j \alpha_{ij} \xi_j \quad (2.4)$$

Où ξ_j représente une composante suivant x , y ou z du champ électrique appliqué ξ , $\mu_i(\xi)$ et μ_i^0 (avec $i = x, y$ ou z) sont respectivement les composantes des moments dipolaires total et permanent des systèmes perturbés et non perturbés. Ces composantes peut se développés en série de Taylor, et s'écrit comme suit:

$$\mu_i(\xi) - \mu_i^0 = \sum_j \alpha_{ij} \xi_j + \frac{1}{2!} \sum_{jk} \beta_{ijk} \xi_j \xi_k + \frac{1}{3!} \sum_{jkl} \gamma_{ijkl} \xi_j \xi_k \xi_l + \dots \quad (2.5)$$

Où β_{ijk} et γ_{ijkl} qui sont respectivement les éléments des tenseurs des hyperpolarisabilités de premier ordre β et de second ordre γ décrivent l'écart à la linéarité de la loi de la polarisation linéaire [8, 9].

La nonlinéarité macroscopique $\chi^{(2)}$ provenait d'un arrangement non-centrosymétrique de molécules possédant une hyperpolarisabilité nonlinéaire quadratique β non négligeable. Le champ électrique à prendre en compte est le champ local correspondant au champ réel ressenti par la molécule :

$$\vec{E}_L = f_\omega \vec{E} \quad (2.6)$$

Le facteur f_ω , est un facteur de correction qui dépend de la pulsation du champ appliqué, de la géométrie des molécules et de leurs environnements. Pour un milieu assimilable à une répartition totalement aléatoire, le facteur de champ local déterminé est donné par la formule de Lorentz:

$$f_\omega = \frac{n_\omega^2}{3} \quad (2.7)$$

où n , est l'indice du matériau à la pulsation ω .

Il convient de rappeler que les susceptibilités dépendent en toute rigueur des fréquences des champs mis en jeu :

$$\chi^{(n)} \equiv \chi^{(n)}(\omega; \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n) \quad (2.8)$$

Il est possible ainsi de relier les susceptibilités macroscopiques aux hyperpolarisabilités moléculaires :

$$\chi^{(1)}(\omega; \omega) = f_\omega \sum_{N/V} \alpha(\omega; \omega) \quad (2.9)$$

$$\chi^{(2)}(\omega; \omega_1, \omega_2) = f_{\omega_1} f_{\omega_2} \sum_{N/V} \beta(\omega; \omega_1, \omega_2) \quad (2.10)$$

$$\chi^{(3)}(\omega; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = f_{\omega_1} f_{\omega_2} f_{\omega_3} \sum_{N/V} \gamma(\omega; \omega_1, \omega_2, \omega_3) \quad (2.11)$$

2.4 Estimation par les méthodes de mécanique quantique des tenseurs μ , α , β et γ

2.4.1 Introduction

L'estimation des polarisabilités et des hyperpolarisabilités s'opère en deux étapes. La première, consiste en une optimisation géométrique de la structure considérée, afin de déterminer l'énergie minimale qui lui est associée. Deux méthodes ont été utilisées, la méthode Hartree-Fock et la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT utilisant la fonctionnelle PBE avec différents niveaux des bases d'orbitales atomiques. L'estimation des polarisabilités et des hyperpolarisabilités constitue la deuxième étape. Une fois la géométrie optimale a été obtenue, la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité du premier ordre ont été calculées utilisant la méthode de champ fini (finite field FF). Dans cette approche, la polarisabilité α_{ij} et les hyperpolarisabilités β_{ijk} sont obtenues par dérivations numériques successives du moment dipolaire ou de l'énergie

totale par rapport aux composantes du champ électrique dans la limite d'un champ nul. En pratique, des champs électriques de l'ordre de 10^{-3} u.a dans les directions x, y et z sont appliqués aux systèmes étudiés. Cette valeur qui la valeur par défaut utilisée par le logiciel Gaussian.

Équation de Schrödinger dépendante du temps et fonction d'onde

La mécanique quantique postule la dualité onde-particule de la matière. L'état de la particule est complètement bien décrit par la donnée de sa fonction d'onde. Le physicien autrichien Schrödinger proposait une équation pour trouver la fonction d'onde d'un système. Cette équation qui est appelée équation de Schrödinger dépendante du temps, exprime l'évolution au cours du temps t du système. Pour une molécule de N noyaux dont les positions sont indiquées par R_l et n électrons dont les positions sont indiquées r_i , cette équation s'écrit :

$$H\Psi(R_1, R_2 \dots R_N, t) = -i\hbar \frac{\partial \Psi(R_1, R_2 \dots R_N, t)}{\partial t} \quad (2.11)$$

H est l'hamiltonien du système. La molécule est considéré comme un système conservateur de l'énergie si elle n'est soumise à aucun champ externe dépendant du temps. Son hamiltonien est indépendant du temps. Dans ce cas les solutions $\Psi(R_1, R_2 \dots R_N, t)$ peuvent s'écrire :

$$\Psi(R_1, R_2 \dots R_N, t) = \Psi(R_1, R_2 \dots R_N) e^{-iEt/\hbar} \quad (2.12)$$

Où E est l'énergie associée à la fonction d'onde $\Psi(R_1, R_2 \dots R_N)$, obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H\Psi(R_1, R_2 \dots R_N) = E\Psi(R_1, R_2 \dots R_N) \quad (2.13)$$

qui n'est autre que l'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien H qui s'écrit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_k^n \nabla_k^2 - \sum_{k=1}^{n-1} \sum_v^n \frac{Z_v e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kv}} + \frac{1}{2} \sum_k^n \sum_{l \neq k}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kl}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_v^N \frac{\nabla_v^2}{M_v} + \frac{1}{2} \sum_v^n \sum_\mu^N \frac{Z_v Z_\mu e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{\mu v}} \quad (2.14)$$

A l'équation 2.13 de Schrödinger, pour un système de N noyaux et n électrons indépendante du temps, où E est l'énergie et H l'hamiltonien du système.

La connaissance de la fonction d'onde est suffisante pour la détermination de toutes les propriétés d'un système quantique telle qu'une molécule. L'estimation de la polarisabilité et les hyperpolarisabilités nécessite la détermination de la fonction d'onde de la molécule sous l'effet d'une radiation LASER. L'hamiltonien de la molécule doit inclure l'effet du champ électrique de cette radiation qui est exprimé par l'ajout d'un potentiel dépendant du temps $U(t)$:

$$H(\vec{\xi}) = H + U(t) \quad (2.15)$$

L'application du théorème Hellmann Feynman à ce système permet d'accéder aux propriétés électriques telles que la polarisabilité et les hyperpolarisabilités.

Dans ce qui suit quelques aspects de base des méthodes chimie quantique utilisées dans les études de cette thèse seront abordés. Ces méthodes ont été utilisées principalement dans la recherche des géométries optimales des molécules étudiées. Les méthodes de détermination de la polarisabilité et les hyperpolarisabilité seront abordées ensuite.

Approximation de Born-Oppenheimer

L'approche de Born-Oppenheimer est fondée sur le fait que les électrons, dont la masse est beaucoup plus faible que celle des noyaux, se déplacent beaucoup plus rapidement que ces derniers. En d'autres termes, ils s'adaptent presque instantanément aux positions des noyaux. Leur comportement n'est donc pratiquement pas modifié par les faibles déplacements des noyaux, que l'on peut considérer comme figés dans leurs positions instantanées. On considère donc que les électrons se déplacent dans un champ de noyaux figés, ce qui permet de poser :

$$H = H_e + T_n \quad (2.16)$$

donc

$$\Psi(r, R) = \Psi_R(r) \varphi_r(R) \quad (2.17)$$

avec

$$H_e \Psi(r, R) = E_e \Psi(r, R) \quad (2.18)$$

et

$$T_n \varphi_r(r, R) = E_n \varphi_r(r, R) \quad (2.19)$$

Où $\Psi(r, R)$ est la fonction d'onde totale à n électrons et N noyaux ; $\Psi_R(r)$ est la fonction d'onde électronique correspondant à un jeu de positions R de noyaux figés, mais pas forcément à l'équilibre ; $\varphi_r(R)$ est la fonction d'onde nucléaire, décrivant le mouvement des noyaux ; r et R symbolisant les coordonnées des électrons et des noyaux, respectivement [10].

La fonction d'onde électronique $\Psi_R(\vec{r})$ ne dépend pas du mouvement des noyaux, mais seulement de leurs positions.

Dans cette approche, l'énergie cinétique des noyaux peut être négligée, tandis que la répulsion entre les noyaux peut être considérée comme constante. Ainsi, si l'on remplace $\Psi(R, r)$ par $\Psi_R(r)$ $\varphi(R)$ dans l'équation de Schrödinger (équation 2.13), on obtient :

$$\begin{aligned} H \Psi_R(\vec{r})\varphi(R) = & -\frac{1}{2} \frac{\partial \Psi_R(\vec{r})}{\partial \vec{r}^2} \varphi(\vec{r}) + V_{ne} \Psi_R(\vec{r})\varphi(\vec{r}) + V_{ee} \Psi_R(\vec{r})\varphi(\vec{r}) \\ & - \sum_v^N \frac{1}{2M_v} \frac{\partial \Psi_R(\vec{r})}{\partial \vec{R}} \Psi_R(r) - \sum_v^N \frac{1}{2M_v} \left(2 \frac{\partial \Psi_R(\vec{r})}{\partial \vec{r}} \frac{\partial \varphi(\vec{r})}{\partial \vec{R}} + \frac{\partial^2 \Psi_R(\vec{r})}{\partial \vec{R}^2} \varphi(\vec{r}) \right) \\ & + V_{nn} \Psi_R(\vec{r})\varphi(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.20)$$

$$\begin{aligned}
 H \Psi_R(\vec{r})\varphi(R) &= (T_e + V_{ne} + V_{ee}) + \Psi_R(\vec{r})\varphi_r(\vec{r}) + (T_{nn} + V_{nn})\Psi_R(\vec{r})\varphi(R) \\
 &= (E^e + T_{nn} + V_{nn})\Psi_R(\vec{r})\varphi(R) = E \Psi_R(\vec{r})\varphi(R)
 \end{aligned} \tag{2.21}$$

$$H^e \Psi_R(\vec{r}) = E^e \Psi_R(\vec{r}) \tag{2.22}$$

avec

$$H^e = -\frac{1}{2} \sum_k^n \nabla_k^2 - \sum_k^n \sum_v^N \frac{Z_v}{r_{kv}} + \frac{1}{2} \sum_k^n \sum_{l \neq k}^n \frac{1}{r_{kl}} \tag{2.23}$$

Cette équation ne contient plus que des termes cinétiques relatifs aux électrons, des termes d'interactions électron-noyau et électron-électron.

La résolution de l'équation de Schrödinger pour ce hamiltonien électronique mène aux fonctions d'ondes électroniques. Une fonction d'onde électronique donnée dépend paramétriquement des coordonnées nucléaires, dans le sens où, pour un différent choix de ces paramètres, on obtient différentes fonctions d'ondes électroniques.

2.4.2 Calcul de l'énergie d'une molécule dans une géométrie fixe

2.4.2.1 Méthode Hartree-Fock

L'approximation orbitale décrit la fonction d'onde à n électrons comme un produit de n fonctions d'espace et de spin associées à chaque électron (ou spin-orbitales). Ceci est valable pour un modèle de particules indépendantes où le terme de répulsion inter-électronique de l'hamiltonien est omis. L'équation de Schrödinger à n électrons peut être séparée en n équations à un électron.

Cependant la fonction d'onde à n électrons décrite de cette manière ne satisfait pas au principe de Pauli (les électrons sont des fermions), car elle n'est pas asymétrique sous une permutation de deux électrons. Ce problème est levé par la description de la fonction d'onde comme un déterminant de Slater construit à partir des n spin-orbitales (les n spin-orbitales Ψ proviennent des $n/2$ orbitales spatiales combinées avec deux fonctions de spin α et β).

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_1(2) & \dots & \Psi_1(n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_n(1) & \dots & \dots & \Psi_n(n) \end{vmatrix} \tag{2.24}$$

Les équations Hartree-Fock

De par la méthode variationnelle, le choix des meilleures spin-orbitales correspond au minimum de l'énergie électronique (E^e). Cette fonction d'onde électronique optimale, atteinte pour l'énergie

la plus basse, sera toujours au-dessus de l'énergie exacte. La procédure de minimisation de l'énergie est une procédure auto-cohérente avec des contraintes d'orthonormalité pour les orbitales.

La méthode Hartree-Fock est l'application du principe variationnel pour minimiser l'énergie calculée, en utilisant une fonction d'onde par exemple de type Slater (φ). Les équations Hartree-Fock (HF) peuvent être vues comme les équations de Schrödinger pour un électron se déplaçant dans un potentiel créé par les noyaux et les autres électrons. Les valeurs propres de cette équation sont les énergies mono-électroniques associées aux fonctions d'ondes qui sont, dans ce cas, les orbitales.

$$H^{HF} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (2.25)$$

L'énergie calculée avec l'hamiltonien électronique H du système a pour expression :

$$E = \sum_k \langle \chi_k(1) | H^c(1) | \chi_k(1) \rangle + \sum_k \sum_{l>k} \left[\langle \chi_k(1) \chi_l(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_k(1) \chi_l(2) \rangle - \langle \chi_k(1) \chi_l(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_k(2) \chi_l(1) \rangle \right] \quad (2.26)$$

Soit χ_l la spinorbitale que l'on a choisi de modifier. La modification peut se mettre sous la forme

$$\chi'_l = \chi_l + \varepsilon_l \chi_t \quad (2.27)$$

La fonction Ψ est alors modifiée en Ψ' qui, conformément aux propriétés des déterminants, peut s'écrire :

$$\Psi' = \Psi + \varepsilon_l \Psi_l^t \quad (2.28)$$

Où Ψ_l^t est le déterminant Ψ dans lequel la colonne χ_l est remplacée par la colonne χ_t

La variation de $\langle E \rangle$ s'écrit, au premier ordre en ε_t :

$$\delta E = 2\varepsilon_t \langle \Psi | H | \Psi_l^t \rangle \quad (2.29)$$

On pose :

$$F_{lt} = \langle \Psi | H | \Psi_l^t \rangle \quad (2.30)$$

L'expression F_{lt} se développe en :

$$F_{lt} = \langle \chi_l(1) | H^c | \chi_t(1) \rangle + \left[\sum_i \langle \chi_l(1) \chi_i(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_t(1) \chi_i(2) \rangle - \langle \chi_l(1) \chi_i(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_t(2) \chi_i(1) \rangle \right] \quad (2.31)$$

On définit l'opérateur ou l'hamiltonien de Fock par la relation:

$$F(1) = H^c(1) + \sum_i [j_i(1) - K_i(1)] \quad (2.32)$$

Où $H_c(1)$ est l'hamiltonien relatif à un électron, $J_i(1)$ est un *opérateur coulombien* défini par :

$$J_i(1) = \int \chi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(2) d\tau_2 \quad (2.33)$$

$K_i(1)$ est un *opérateur d'échange* défini par son action sur une fonction $\chi_t(1)$

$$K_i(1)\chi_t(1) = \chi_t(1) \int \chi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_t(2) d\tau_2 \quad (2.34)$$

Les équations Hartree-Fock, prennent la forme :

$$F\chi_k = e_k\chi_k \quad (2.35)$$

Approximation LCAO de systèmes à couches fermées

Équations de Roothaan

Considérons un ensemble de N orbitales atomiques : $\{\varphi_\lambda, \dots, \varphi_\mu, \dots, \varphi_\nu, \dots, \varphi_\eta, \dots\}$ servant de base au développement des n orbitales moléculaires Ψ_i d'un système à couches fermées comportant $2n$ électrons.

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \varphi_\mu \quad (2.36)$$

où les coefficients $c_{\mu i}$ seront supposés réels.

Nous introduisons les notations suivantes :

$$H_{\mu\nu}^c = \langle \varphi_\mu(1) | H^c(1) | \varphi_\nu(1) \rangle \quad (2.37)$$

et :

$$(\lambda\mu|\nu\eta) = \iint \varphi_\lambda(1)\varphi_\mu(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_\nu(2)\varphi_\eta(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.38)$$

de sorte que, dans le cas où chaque orbitale moléculaire est occupée par deux électrons, l'une de spin α et l'autre de spin β , l'expression (2.23) de l'énergie prend la forme :

$$\begin{aligned} E = & 2 \sum_{i=1}^n \sum_{\lambda} \sum_{\mu} c_{\lambda i} c_{\mu i} H_{\lambda\mu}^c \\ & + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\eta} c_{\lambda i} c_{\mu i} c_{\nu j} c_{\eta j} [2(\lambda\mu|\nu\eta) - (\lambda\eta|\nu\mu)] \end{aligned} \quad (2.39)$$

et l'opérateur de Fock s'écrit comme suit :

$$F_{\lambda\mu} = H_{\lambda\mu}^c + \sum_{i=1}^n \sum_{\nu} \sum_{\eta} c_{\nu j} c_{\eta j} [2(\lambda\mu|\nu\eta) - (\lambda\eta|\nu\mu)] \quad (2.40)$$

Ou encore introduisant les éléments de la matrice densité

$$p_{\lambda\mu} = 2 \sum_{j=1}^n c_{\nu j} c_{\eta j} \quad (2.41)$$

$$F_{\lambda\mu} = H_{\lambda\mu}^c + \sum_{\nu} \sum_{\eta} P_{\nu\eta} \left[(\lambda\mu|\nu\eta) - \frac{1}{2} (\lambda\eta|\nu\mu) \right] \quad (2.42)$$

on constate que :

$$F_{\lambda\mu} = \langle \varphi_\lambda(1) | F(1) | \varphi_\mu(1) \rangle \quad (2.43)$$

et donc

$$\sum_{\mu=1}^n c_{\mu i} = \langle \varphi_{\lambda} | F(1) | \varphi_{\mu} \rangle e_{\mu} \sum_{\mu=1}^n c_{\mu i} \langle \varphi_{\lambda} | \varphi_{\mu} \rangle \quad (2.44)$$

Supposons le problème résolu et tous les coefficients $c_{\mu i}$ connus, ce qui nous permet de calculer tous les éléments $F_{\lambda\mu}$ de la matrice carrée $[F]$ construits avec ces éléments. On appellera de

même $[S]$ la matrice carrée regroupant les intégrales de recouvrement. Enfin, on peut ranger en colonnes d'une matrice $[C]$ les coefficients $c_{\mu i}$ correspondants aux diverses orbitales moléculaires et définir une matrice diagonale $[e]$ avec les valeurs propres e_i .

$$[F][C] = [S][C][e] \quad (2.45)$$

Ces équations sont nommées *les équations de Roothaan*.

La carence majeure de la méthode HF est le manque de corrélation électronique, et donc, pour avoir plus précision que HF, un certain nombre de théories ont été avancées. Comme celle dite méthodes des perturbations de Møller-Plesset et la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT que l'on utilisera ici.

2.4.2.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'est beaucoup développée ces dernières années. Dans cette approche, l'énergie de l'état fondamental d'un système est une fonctionnelle d'une densité électronique tridimensionnelle. L'application du principe variationnel donne les équations appelées équations de Kohn-Sham qui sont similaires aux équations Hartree-Fock. En principe, il suffit de remplacer la contribution d'échange de l'opérateur de Fock par un potentiel d'échange et de corrélation qui correspond à la dérivation de la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation par rapport à la densité. Le point crucial en DFT est que l'énergie d'échange et de corrélation n'est pas connue de façon exacte. Néanmoins les formules approchées pour cette énergie donnent des résultats qui sont comparables ou meilleurs que ceux donnés par MP2 à un moindre coût de ressource informatique.

Théorème de Hohenberg et Kohn

Dans un système électronique le nombre d'électrons par unité de volume, dans un état donné, est appelée la densité électronique pour cet état [11]. Cette quantité est désignée par $\rho(\vec{r})$ et sa formule, en terme de Ψ , pour l'électron un, est :

$$\rho(\vec{r}_1) = \int \dots \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)|^2 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_n \quad (2.46)$$

Cela correspond à une simple fonction à trois variables x , y , et z intégrant sur le nombre total d'électrons. La densité électronique possède la propriété suivante :

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = n \quad (2.47)$$

Hohenberg et Kohn ont prouvé [12] que l'énergie moléculaire fondamentale E_0 , la fonction d'onde et toutes les autres propriétés électroniques sont uniquement déterminées par la connaissance de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ en chaque point \vec{r} du volume moléculaire. E_0 est une fonctionnelle de $\rho(\vec{r})$ et est représentée par $E_0[\rho]$ avec $\rho = \rho(\vec{r})$. En d'autres termes, les propriétés de l'état fondamental sont totalement déterminées par le nombre n et le potentiel externe dû au champ des noyaux $v(\vec{r})$.

Premier théorème de Hohenberg et Kohn

La densité électronique $\rho(\vec{r})$, pour l'état fondamental non dégénéré d'un système à n électrons, détermine $v(\vec{r})$. Autrement dit, $\rho(\vec{r})$ détermine de manière unique la fonction d'onde de l'état fondamental Ψ et de là toutes les autres propriétés du système avec l'équation 2.46.

$$E[\rho] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (2.48)$$

Pour démontrer le premier théorème de Hohenberg et Kohn, la densité d'électrons est suffisante pour déterminer le potentiel $v(\vec{r})$ à une constante additive près, seul le principe variationnel (minimum d'énergie) pour l'état fondamental [12, 13] est employé. Donc ρ détermine n et v de toutes les propriétés de l'état fondamental.

Second théorème de Hohenberg et Kohn

Le second théorème de Hohenberg-Kohn [12] découle du premier théorème et reconsidère le principe variationnel d'énergie en fonction de la densité électronique. Il dit que pour une densité d'essai, telle que $\rho(r) \geq 0$ et $\int \rho(r) = n$.

$$E_0 \leq E_v[\rho] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (2.49)$$

Où $E_v[\rho]$ est la fonctionnelle d'énergie de $E_v[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho]$

Cependant les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne nous disent pas comment calculer E_0 à partir de ρ , ou comment trouver ρ sans trouver Ψ en premier.

Ainsi, il n'y a pas à présent de procédure rigoureuse pour tirer précisément E_0 de ρ et une approximation doit être faite.

L'avantage de travailler avec ρ , bien que des expressions approchées pour $E_0[\rho]$ doivent être utilisées, réside dans la résolution plus facile, pour un niveau comparable de précision, des équations de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) amenant à ρ par rapport aux

méthodes *abinitio* correspondantes. De plus, les théorèmes de Hohenberg et Kohn fournissent les fondements théoriques pour l'obtention de méthodes de calcul toujours plus précises.

Les équations de Kohn-Sham

L'absence d'une expression analytique pour l'hamiltonien (équation 2.23) a amené Kohn et Sham à reformuler le problème en introduisant des orbitales moléculaires ϕ_i et en scindant l'hamiltonien en terme classique et résiduel.

L'énergie électronique totale d'un système à n électrons peut être écrite sans approximation comme [12, 14] :

$$E^e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int \Phi_i(\vec{r}_1) \nabla^2 \Phi_i(\vec{r}_1) d(\vec{r}_1) - \sum_{A=1}^N \int \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_1|} \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc} = T_s[\rho] + V_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.50)$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique de n électrons non-interagissant [15-17] avec la même densité $\rho(\vec{r}_1) = \sum_i \Phi_i(\vec{r}_1)\Phi_i(\vec{r}_1)$ que le système actuel d'électrons interagissant. Le second terme tient compte de l'attraction électron-noyau, soit du potentiel externe, et le troisième terme de l'interaction Coulombienne ($J[\rho]$) entre les deux distributions de charge $\rho(\vec{r}_1)$ et $\rho(\vec{r}_2)$. Le dernier terme représente l'énergie d'échange et de corrélation ($E_{xc}[\rho]$) contient la différence entre l'énergie cinétique du système non-interagissant ($T_s[\rho]$) par rapport au système interagissant ($T[\rho]$), et le terme non classique du potentiel d'interaction électron-électron, soit :

$$E_{xc} = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee} - J[\rho] \quad (2.51)$$

En appliquant le principe variationnel (équation 2.49) et en tenant compte de la contrainte (équation 2.47) grâce au multiplicateur de Lagrange, les orbitales $\Phi_i(\vec{r}_1)$ de l'équation 2.50, sont des solutions du système d'équations à un électron de Kohn-Sham :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_1|} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d(\vec{r}_2) + v_{xc} \right] \Phi_i(\vec{r}_1) = \epsilon_i \Phi_i(\vec{r}_1) \quad (2.52)$$

Où ϵ_i sont les énergies des orbitales KS, le potentiel d'échange et de corrélation v_{xc} est défini comme la dérivée fonctionnelle de E_{xc} en fonction de la densité électronique :

$$v_{xc}(\rho) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.53)$$

Ce terme n'est pas connu de manière exacte et quelques approximations seront développées plus loin.

Ainsi des applications pratiques de la DFT deviennent possibles avec les travaux de Kohn-Sham (KS) [18] qui donnent en 1965 un ensemble d'équations nanoélectroniques (équation 2.50) à partir desquelles on peut, en principe, obtenir la densité électronique, et ensuite l'énergie totale. Les orbitales de Kohn-Sham Φ_i n'ont pas de signification physique mais permettent de calculer la densité électronique $\rho(\vec{r})$:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\Phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.54)$$

Le problème pour trouver $\rho(\vec{r})$ est toujours présent avec les équations de Kohn-Sham : la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ exacte n'est pas connue, notamment la partie dite d'échange et de corrélation. Cela signifie qu'une fonctionnelle approchée doit être utilisée dans les calculs moléculaires, comme celle décrite par Dirac [19] pour un gaz homogène d'électrons.

Les équations KS sont résolues par la méthode du champ autocohérent (SCF). On donne une densité d'essai, comme la somme des densités atomiques par exemple, afin d'obtenir des orbitales KS de départ. Puis ces orbitales sont utilisées pour calculer une meilleure densité, jusqu'à ce que l'énergie totale converge.

Expression du terme d'échange et de corrélation E_{xc}

La dépendance explicite de la forme analytique de la fonctionnelle d'échange et de corrélation par rapport à la densité électronique (équation 2.53) n'est pas connue. Toutes les expressions analytiques de la littérature sont des approximations plus ou moins sophistiquées.

1-Approximation de la densité locale (LDA)

L'expression la plus simple de l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} est celle provenant de l'approximation LDA (approximation de la densité locale) dans laquelle un gaz homogène d'électrons est pris en compte. La fonctionnelle d'échange et de corrélation peut se scinder en une somme sur l'énergie d'échange et sur l'énergie de corrélation. Pour une densité électronique constante, l'énergie d'échange est définie de manière exacte par la fonctionnelle de Dirac (19).

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}(\rho) dr \quad (2.55)$$

où $E_{xc}(\rho)$ est la densité d'énergie d'échange-corrélation.

L'énergie d'échange proposée par Dirac [19] comme approximation de ε_x est donné par:

$$K_D[\rho(r)] = -C_x \int \rho(r)^{4/3} dr \quad (2.56)$$

avec $C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$

Si l'on partitionne l'énergie d'échange-corrélation en deux (énergie d'échange ε_x et énergie de corrélation ε_c) telle que :

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c \quad (2.57)$$

Cependant des versions simplifiées de la LDA étaient connues longtemps avant le développement formel de la théorie de la fonctionnelle de la densité. La méthode Hartree-Fock-Slater, retient seulement la partie d'échange de l'expression E_{xc} . Les équations relatives à cette méthode du calcul de l'énergie d'échange peuvent être trouvées dans la publication de Slater [20] ou celle de Dirac [19].

D'autres études consacrées à la détermination de l'expression pour l'approximation de densité locale de qualité toujours croissante ont suivi. Une fonctionnelle très populaire a été développée par S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair [21] (VWN) pour l'expression de la corrélation. Cette fonctionnelle est connue sous l'abréviation " VWN ".

2-Étendues non-locales pour l'approximation de la densité locale (GGA)

Dans l'utilisation de la densité électronique homogène pour des atomes ou des molécules, le terme énergétique d'échange est sous-estimé, tandis que le terme de corrélation est quant à lui surestimé. Afin de tenir compte des inhomogénéités existant dans des systèmes moléculaires de dimension finie ; des améliorations peuvent être apportées à la fonctionnelle locale.

H. Stoll et al [22], ont estimé que l'erreur principale provenait de la corrélation entre électrons de même spin, qui dans un système fini est beaucoup plus faible que dans le gaz homogène d'électrons, ils ont suggéré une nouvelle expression de l'énergie de corrélation dans leur publication.

La corrélation entre les électrons de même spin a été complètement éliminée, de telle sorte que la contribution, à l'énergie d'échange et de corrélation, des électrons de même spin est donnée uniquement par la partie d'échange.

L'expression pour l'énergie d'échange proposée par A. D. Becke et al [23] est obtenue en ajoutant un terme dit non local (NL) au terme local utilisé jusqu'à présent :

$$E_{xc} = E_{xc}^{LDA} + E_{xc}^{NL} \quad (2.58)$$

Ainsi une correction dite non-locale (ou correction par gradient) peut être apportée à l'approximation de densité locale ; différentes formules ont été proposées telles que H. Stoll [24], BP [25, 26], PW91 [27].

3-Fonction de connexion adiabatique, fonctionnelle hybride

Le chemin suivi jusqu'ici définit l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} comme la différence entre l'énergie cinétique de particule interagissant et non-interagissant plus la différence entre l'énergie d'interaction $V_{ee}[\rho]$ et l'interaction coulombienne classique $J[\rho]$ (équation 2.51).

Avec la connexion adiabatique, $E_{xc}[\rho]$ est exprimée comme une intégrale bornée par le système d'électrons non-interagissant de Kohn-Sham et le système physique d'électrons totalement interagissant :

$$\begin{aligned} E_{xc} &= (V_{ee}[\rho] - J[\rho]) + (T[\rho]T_s[\rho]) = \int_0^1 \langle \Psi_\lambda | T + \lambda V_{ee} | \Psi_\lambda \rangle d\lambda - J[\rho] \\ &= \int_0^1 \frac{\partial \langle \Psi_\lambda | T + \lambda V_{ee} | \Psi_\lambda \rangle}{d\lambda} d\lambda - J[\rho] = \int_0^1 \frac{\partial (T + \lambda V_{ee})}{d\lambda} d\lambda - J[\rho] \end{aligned} \quad (2.59)$$

où λ est un paramètre de couplage électronique, avec $\lambda = 0$ lorsque le système est non interagissant, et $\lambda = 1$ lorsque le système est "complètement" interagissant ; ces deux valeurs limitent un système partiellement interagissant ($0 \leq \lambda \leq 1$).

$$E_{xc,\lambda=0} = E_{xc}^{HF} \quad E_{xc,\lambda=1} = E_{xc}^{LDA} \quad (2.60)$$

Les fonctionnelles hybrides B3LYP

Parmi les fonctionnelles de type hybrides actuellement la plus utilisée est celle connue sous l'acronyme B3LYP [28]. Celle-ci est une fonctionnelle à trois paramètres combinant les fonctionnelles d'échange local, d'échange de Becke et d'échange HF, avec les fonctionnelles de corrélation locale (VWN) et corrigée du gradient de Lee, Yang et Parr. En introduisant des paramètres empiriques, pour coupler les fonctionnelles d'échange corrélation GGA à E_{xc}^{HF} on obtient les fonctionnelles hybrides telles B3LYP [28-30] ou G96LYP [31, 32] Par exemple avec B3LYP, l'intégrale de l'équation 2.59 est remplacée par une combinaison linéaire sur les termes d'échange-corrélation local (δE_{xc}^{LDA}) et non local (βE_{xc}^{NL}) et sur le terme d'échange Hartree-Fock (δE_x^{HF}). Une recherche sur un ensemble de molécules est faite afin d'obtenir les meilleurs paramètres α , β et δ .

$$E_{xc}^{B3LYP} = \alpha E_{xc}^{LDA} + \beta E_{xc}^{NL} + \delta E_x^{HF} \quad (2.61)$$

Une des raisons de la popularité grandissante de la DFT est sa moindre exigence en ressources informatiques par rapport aux méthodes post-Hartree-Fock, tel CI ou MP2, utilisées jusqu'alors pour des niveaux de calculs comparables [33, 34]. Un exemple ciblé par rapport aux systèmes d'intérêt ici est la comparaison entre différents niveaux de calcul [35], qui confirme la tendance générale de la littérature, à savoir l'efficacité des méthodes DFT corrigées par un gradient pour

traiter jusqu'aux des interactions intermoléculaires modérément fortes et sans transfert de charge ou des interactions essentiellement électrostatiques. De plus, pour les systèmes impliquant des métaux d, la DFT donne des résultats qui sont fréquemment plus proches des données expérimentales que ne le sont les calculs *abinitio*.

2.4.3 Les méthodes de calcul des éléments des tenseurs μ , α , β , et γ

Le théorème de Hellmann-Feynman

Le théorème de Hellmann-Feynman établit que les énergies électroniques et les fonctions d'onde exactes d'une molécule, obéissent à (la relation 2.62) nous donne la possibilité de calculer la polarisabilité et les hyperpolarisabilités de deux manières équivalentes. Soit par dérivation du moment dipolaire, soit par dérivation de l'énergie totale du système perturbé, par rapport au champ électrique externe appliqué. Ce théorème.

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda_i} = \left\langle \Phi \left| \frac{\partial H}{\partial \lambda_i} \right| \Phi \right\rangle \quad (2.62)$$

λ_i , étant des paramètres. Dans le cadre des études présentées dans cette thèse, il s'agit du champ électrique externe appliqué. Lorsque nous appliquons ce théorème à l'énergie totale $E(\vec{\xi})$, d'une molécule soumise à un champ électrique externe homogène et constant, nous obtenons, en remplaçant l'hamiltonien polyélectronique du système, $H(\vec{\xi})$ [37] par son expression :

$$H(\vec{\xi}) = H^0 - \vec{\mu} \vec{\xi} \quad (2.63)$$

$$= H^0 - \sum_i \mu_i \xi_i \quad (2.64)$$

d'où

$$\begin{aligned} \frac{-\partial E(\xi_i)}{\partial \xi_i} &= \frac{\partial \sum_j \langle \Phi | -\mu_j \xi_j | \Phi \rangle}{\partial \xi_i} \\ &= -\mu_i \end{aligned} \quad (2.65)$$

1-Fonction d'onde exacte

Dans le cas d'une fonction d'onde exacte, le théorème de Hellmann-Feynman se démontre aisément [38], en dérivant par rapport à la composante (du champ électrique, l'énergie totale du système perturbé, exprimée par :

$$E(\vec{\xi}) = \langle \Phi | H(\vec{\xi}) | \Phi \rangle \quad (2.66)$$

Ce qui nous amène à écrire :

$$\frac{\partial E(\vec{\xi})}{\partial \xi_i} = \left\langle \Phi \left| \frac{\partial H(\vec{\xi})}{\partial \xi_i} \right| \Phi \right\rangle + \left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial \xi_i} \left| H(\vec{\xi}) \right| \Phi \right\rangle + \left\langle \Phi \left| H(\vec{\xi}) \right| \frac{\partial \Phi}{\partial \xi_i} \right\rangle$$

$$\begin{aligned}
 &= \left\langle \Phi \left| \frac{\partial H(\vec{\xi})}{\partial \xi_i} \right| \Phi \right\rangle + E(\vec{\xi}) \left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial \xi_i} \middle| \Phi \right\rangle + E(\vec{\xi}) \left\langle \Phi \middle| \frac{\partial \Phi}{\partial \xi_i} \right\rangle \\
 &= \left\langle \Phi \left| \frac{\partial H(\vec{\xi})}{\partial \xi_i} \right| \Phi \right\rangle + E(\vec{\xi}) \frac{\partial}{\partial \xi_i} \langle \Phi | \Phi \rangle
 \end{aligned} \tag{2.67}$$

Φ étant normé, l'équation 2.67 devient :

$$\frac{\partial E(\vec{\xi})}{\partial \xi_i} = \left\langle \Phi \left| \frac{\partial H(\vec{\xi})}{\partial \xi_i} \right| \Phi \right\rangle \tag{2.68}$$

Une molécule est un système quantique complexe et l'accès à sa fonction d'onde exacte par la résolution directe de l'équation de Schrödinger est impossible. On fait appel alors à des approximations pour l'obtention de fonction d'onde approchée.

2-Fonction d'onde approchée

Φ est une fonction d'onde approchée de type Hartree-Fock (HF) tel que :

$$\Phi = \Phi(a_p, \vec{\xi}) \tag{2.69}$$

où $a_p, \vec{\xi}$ sont des paramètres dépendant du champ électrique $\vec{\xi}$ et $E_{(HF)}$ est l'énergie totale correspondante, telle que :

$$E_{HF} = E(a_p, \vec{\xi}) = \langle \Phi(a_p) | h(\vec{\xi}) | \Phi(a_p) \rangle \tag{2.70}$$

et dont la dérivée par rapport à ξ s'exprime par :

$$\frac{\partial E_{HF}}{\partial \xi} = \frac{\partial E(a_p, \vec{\xi})}{\partial \xi_i} \Big|_{a_p} + \sum_p \frac{\partial E(a_p, \vec{\xi})}{\partial a_p} \frac{\partial a_p}{\partial \xi_i} \tag{2.71}$$

Le développement du premier terme de cette équation, pour lequel les paramètres a sont maintenus constants, nous conduira alors à la relation :

$$\frac{\partial E(a_p, \vec{\xi})}{\partial \xi_i} \Big|_{a_p} = \left\langle \Phi(a_p) \left| \frac{\partial H(\vec{\xi})}{\partial \xi_i} \right| \Phi(a_p) \right\rangle = -\mu_i \tag{2.72}$$

et le théorème de Hellmann-Feynman n'est donc vérifié que si le second terme de l'équation (2.71) est nul :

$$\sum_p \frac{\partial E(a_p, \vec{\xi})}{\partial \xi_i} \frac{\partial a_p}{\partial \xi_i} = 0 \tag{2.73}$$

ou encore, si les paramètres a_p définissant la fonction d'onde obéissent l'une des deux conditions suivantes :

$$\frac{\partial E(a_p, \vec{\xi})}{\partial \xi_i} = 0 \quad (2.74)$$

$$\frac{\partial a_p}{\partial \xi_i} = 0 \quad (2.75)$$

Quand ces paramètres sont les coefficients LCAO, c'est première condition qui est satisfaite puisque l'énergie Hartree-Fock est obtenue par : un procédé de minimisation.

Quand s'agit d'autres paramètres (exposants de Slater, coefficients de contractions ...) c'est la deuxième condition qui est satisfaite car, dans cette approche, les fonctions d'onde de base indépendantes du champ électrique.

L'applicabilité du théorème de Hellmann-Feynman fonctions aux fonctions d'onde Hartree-Fock a été aussi démontrée par R. E. Stanton [36] en utilisant, pour cela, le théorème de L. Brillouin [39].

Les polarisabilités α_{ij} et les hyperpolarisabilités β_{ijk} peuvent être calculées en utilisant aussi bien la théorie des perturbations couplées CPHF (Coupled Perturbation Hartree-Fock Method) que la technique des perturbations finies FF (Finite Field Method) ; sur la base de la méthode Hartree-Fock-Roothaan, ces deux techniques qui conduisent à des résultats équivalents, peuvent être utilisées aussi bien en méthodes semiempiriques et aussi en méthodes *abinitio*.

2.4.3.1 Théorie des perturbations couplées de Hartree-Fock (CPHF)

Pour les équations Hartree-Fock

$$F\Phi_k = e_k\Phi_k \quad (2.76)$$

L'opérateur F , la fonction Φ_k et l'énergie e_k seront développés suivant les différents ordres de perturbation, comme suit :

$$F = F^{(0)} + F^{(1)} + F^{(2)} + \dots + F^{(p)} = \sum_{p \geq 0} F^{(p)} \quad (2.77)$$

$$\Phi_k = \Phi_k^{(0)} + \Phi_k^{(1)} + \Phi_k^{(2)} + \dots + \Phi_k^{(p)} = \sum_{p \geq 0} \Phi_k^{(p)} \quad (2.78)$$

$$e_k = e_k^{(0)} + e_k^{(1)} + e_k^{(2)} + \dots + e_k^{(p)} \quad (2.79)$$

En procédant à une séparation des ordres de perturbation, on aboutit à ces différents ordres.

L'énergie totale $E(\vec{\xi}_i)$ du système perturbé par un champ électrique $\vec{\xi}_i$, définie par la relation :

$$E(\vec{\xi}_i) = \sum_{p \geq 0} E^{(p)}(\vec{\xi}_i) \quad (2.80)$$

Peut se développer en série de Taylor

$$E(\xi_i) = \sum_{p \geq 0} \frac{\xi_i^p}{p!} \left[\frac{\partial^p E(\xi_i)}{\partial \xi_i^p} \right]_{\xi_i=0} \quad (2.81)$$

Où les dérivées première, seconde, troisième et quatrième de l'énergie par rapport à la composante ξ_i du champ électrique externe appliqué, changées de signe, définissent respectivement :

Le moment dipolaire μ_i :

$$\mu_i = \left. \frac{-\partial E(\xi_i)}{\partial \xi_i} \right|_{\xi_i=0} \quad (2.82)$$

La polarisabilité α_{ii} :

$$\alpha_{ii} = \left. \frac{-\partial^2 E(\xi_i)}{\partial \xi_i^2} \right|_{\xi_i=0} \quad (2.83)$$

L'hyperpolarisabilité première β_{iii} :

$$\beta_{iii} = \left. \frac{-\partial^3 E(\xi_i)}{\partial \xi_i^3} \right|_{\xi_i=0} \quad (2.84)$$

L'hyperpolarisabilité seconde γ_{iiii} :

$$\gamma_{iiii} = \left. \frac{-\partial^4 E(\xi_i)}{\partial \xi_i^4} \right|_{\xi_i=0} \quad (2.85)$$

Par identification des deux relations 2.80 et 2.81, nous obtenons :

$$E^{(p)}(\xi_i) = \frac{\xi_i^p}{p!} \left[\frac{\partial^p E(\xi_i)}{\partial \xi_i^p} \right]_{\xi_i=0} \quad (2.86)$$

Par conséquent, en tenant compte des relations 2.82, 2.83, 2.84, 2.85 et 2.86, les éléments de tenseurs μ , α , β et γ s'expriment alors comme suit :

$$\mu_i = -1! \frac{E^{(1)}}{\xi_i} \quad (2.87)$$

$$\alpha_{ij} = -2! \frac{E^{(2)}}{\xi_i \xi_j} \quad (2.88)$$

$$\beta_{ijk} = -3! \frac{E^{(3)}}{\xi_i \xi_j \xi_k} \quad (2.89)$$

$$\gamma_{ijkl} = -4! \frac{E^{(4)}}{\xi_i \xi_j \xi_k \xi_l} \quad (2.90)$$

$E^{(1)}$, $E^{(2)}$, $E^{(3)}$, et $E^{(4)}$ étant respectivement les corrections de l'énergie au premier, second, troisième et du quatrième ordre.

2.4.3.2 Théorie des perturbations finies FF

Cette méthode a été introduite initialement par H. D. Cohen et C. C. J. Roothaan [40] et A. Schweig [41], qui l'ont développée pour le calcul des polarisabilités des atomes à couches fermées. Reprise ensuite par J. A. Pople et *al* [42], elle est actuellement souvent utilisée pour le calcul des polarisabilités et des hyperpolarisabilités. Cette méthode consiste à faire le calcul de l'énergie en donnant une valeur numérique au champ électrique appliqué, les polarisabilités et les hyperpolarisabilités sont alors obtenues par dérivation numérique.

Comme D. M. Bishop et S. A. Solunac [43], ont montré, des problèmes de convergence peuvent survenir lors du calcul Hartree-Fock perturbé par un champ électrique. Ceux-ci proviennent du fait que l'opérateur de perturbation, $-\xi r$ n'est pas borné ; la méthode variationnelle ne peut pas donner un minimum d'énergie stable. Afin de contourner cette difficulté, une modification a été introduite, dans cette méthode, le champ électrique homogène est simulé par un ensemble de chargés ponctuels disposés autour de la molécule et le calcul Hartree-Fock, sans perturbation du système est alors effectué : les polarisabilités et les hyperpolarisabilités sont ensuite déduites par dérivation de l'énergie totale, cette technique qui fût utilisée, pour la première fois d'une part, par A. D. McLean et M. Yoshimine [44], en méthode *abinitio*, et d'autre part par M. J. S Dewar et J. J. P. Stewart [45] en méthode semi-empirique MNDD, risque de présenter l'inconvénient suivant : le champ électrique simulé par les charges ponctuelles, n'est ni constant, ni homogène sur l'ensemble de la molécule. L'approximation dipolaire est alors mise à défaut et nécessite de tenir compte des termes d'ordre supérieur (quadripolaires, octopolaire ... etc) dans le développement de l'énergie.

Finalement, un champ électrique externe homogène et constant, à côté explicitement réintroduit dans l'expression de l'hamiltonien monoélectronique de cœur, du système perturbé et les équations de Roothaan sont alors résolues en donnant une valeur numérique au champ électrique appliqué.

Pour le calcul des tenseurs de polarisabilité α et des hyperpolarisabilités β , deux approches sont possibles, soit par dérivation du moment dipolaire, soit par dérivation de l'énergie totale du système perturbé, par rapport au champ électrique externe appliqué.

Nous rappelons qu'il y a équivalence entre ces deux procédés si le théorème de Hellmann-Feynman [46] est vérifié.

Le moment dipolaire du système perturbé ainsi que son énergie totale sont calculés selon les expressions 2.91.

$$\mu_i(\vec{\xi}) = \mu_i^0 + \sum_j \alpha_{ij} \xi_j + \frac{1}{2!} \sum_{jk} \beta_{ijk} \xi_j \xi_k + \frac{1}{3!} \sum_{jkl} \gamma_{ijkl} \xi_j \xi_k \xi_l + \dots \quad (2.91)$$

$$E(\vec{\xi}) = E^0 - \sum_i \mu_i^0 \xi_i - \frac{1}{2!} \sum_{ij} \alpha_{ij} \xi_i \xi_j - \frac{1}{3!} \sum_{ijk} \beta_{ijk} \xi_i \xi_j \xi_k - \frac{1}{4!} \sum_{ijkl} \gamma_{ijkl} \xi_j \xi_k \xi_l - \dots \quad (2.92)$$

E^0 étant l'énergie totale du système non perturbé.

Une combinaison linéaire adéquate des équations correspondantes obtenues, nous permet d'écrire l'expression analytique de chacune des composantes de ces tenseurs.

La composante μ_i^0 du moment dipolaire permanent d'expression :

$$\mu_i^0 = \frac{2}{3} [\mu_i(\xi_i) + \mu_i(-\xi_i)] - \frac{1}{6} [\mu_i(2\xi_i) + \mu_i(-2\xi_i)] \quad (2.93)$$

s'obtient aussi à partir de l'énergie totale du système :

$$\mu_i^0 = \frac{1}{\xi_i} \left[-\frac{2}{3} [E(\xi_i) - E(-\xi_i)] + \frac{1}{12} [E(2\xi_i) - E(-2\xi_i)] \right] \quad (2.94)$$

Les composantes α_{ii} et α_{ij} du tenseurs α se calculent comme la dérivée première, par rapport au champ, du moment dipolaire total, à l'aide des relations suivantes :

$$\alpha_{ii} = \frac{1}{\xi_i} \left[\frac{2}{3} [\mu_i(\xi_i) + \mu_i(-\xi_i)] - \frac{1}{12} [\mu_i(2\xi_i) + \mu_i(-2\xi_i)] \right] \quad (2.95)$$

$$\alpha_{ij} = \frac{1}{\xi_j} \left[\frac{2}{3} [\mu_i(\xi_i) + \mu_i(-\xi_i)] - \frac{1}{12} [\mu_i(2\xi_j) + \mu_i(-2\xi_j)] \right] \quad (2.96)$$

L'obtention de α_{ii} et α_{ij} à partir de l'énergie, nécessite le calcul de la dérivée seconde de cette même énergie, par rapport au champ ; celles-ci s'écrivant alors :

$$\alpha_{ii} = \frac{1}{\xi_i^2} \left[\frac{5}{3} E^0 - \frac{4}{3} [E(\xi_i) + E(-\xi_i)] + \frac{1}{12} [E(2\xi_i) + E(-2\xi_i)] \right] \quad (2.97)$$

$$\begin{aligned} \alpha_{ij} = \frac{1}{\xi_i \xi_j} & \left[\frac{1}{48} [E(2\xi_i, 2\xi_j) - E(2\xi_i, -2\xi_j) - E(-2\xi_i, 2\xi_j) + E(2\xi_i, -2\xi_j)] \right] \\ & - \frac{1}{3} [E(\xi_i, \xi_j) - E(\xi_i, -\xi_j) - E(-\xi_i, \xi_j) + E(-\xi_i, -\xi_j)] \end{aligned} \quad (2.98)$$

De même les composantes β_{iii} et β_{ijj} du tenseurs β sont obtenues soit comme la dérivée seconde du moment dipolaire.

$$\beta_{iii} = \frac{1}{\xi_i^2} \left[\frac{1}{3} [\mu_i(2\xi_i) + \mu_i(-2\xi_i)] - \mu_i(\xi_i) + \mu_i(-\xi_i) \right] \quad (2.99)$$

$$\beta_{ijj} = \frac{1}{\xi_i^2} \left[\frac{1}{3} [\mu_i(2\xi_j) + \mu_i(-2\xi_j)] - \mu_i(\xi_j) + \mu_i(-\xi_j) \right] \quad (2.100)$$

Soit comme la dérivée troisième de l'énergie :

$$\beta_{iii} = \frac{1}{\xi_i^3} \left[E(\xi_i) - E(-\xi_i) - \frac{1}{2} [E(2\xi_i) - E(-2\xi_i)] \right] \quad (2.100)$$

$$\beta_{ijj} = \frac{1}{\xi_i \xi_j^2} \left[\frac{1}{2} [E(-\xi_i, -\xi_j) - E(\xi_i, \xi_j) + E(-\xi_i, \xi_j) - E(\xi_i, -\xi_j)] + [E(\xi_i) - E(-\xi_i)] \right] \quad (2.101)$$

Les grandeurs moyennes relatives aux tenseurs μ^0 , α , β , sont données respectivement par les expressions suivantes [47] :

$$\mu^0 = \|\vec{\mu}\| = \left[\sum_i \mu_i^0 \right]^{1/2} \quad (2.102)$$

$$\alpha = \frac{1}{3} \sum_i \alpha_{ii} \quad (2.103)$$

$$\beta = \frac{\sum_i \mu_i^0 \beta_i}{\|\vec{\mu}\|} \quad (2.104)$$

$$\beta_i = \frac{3}{5} \sum_j \beta_{ijj} \quad (2.105)$$

2.4.4 Séparation des propriétés électriques en contributions électroniques et vibrationnelles

En des formules plus simplifiées que celle données par B. J. Orr et J. F. Wadr [48, 49], D. M. Bishop et B. Kirtman [50, 51] donnent les tenseurs de polarisabilités comme suit :

$$\alpha_{ij}(-\omega_\sigma; \omega_1) = \hbar^{-1} \sum P_{-\sigma,1} \sum'_{k,K} (\omega_{kK} - \omega_\sigma)^{-1} \langle 0,0 | \hat{\mu}_i | K, k \rangle \langle K, k | \hat{\mu}_j | 0,0 \rangle \quad (2.106)$$

$$\beta_{ijk}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2) = \hbar^{-2} \sum P_{-\sigma,1,2} \sum'_{k,K} \sum'_{l,L} (\omega_{kK} - \omega_\sigma)^{-1} (\omega_{lL} - \omega_2)^{-1} \times \langle 0,0 | \hat{\mu}_i | K, k \rangle \langle K, k | \hat{\mu}_j | l, L \rangle \langle l, L | \hat{\mu}_k | 0,0 \rangle \quad (2.107)$$

où, dans par exemple, l'équation (2.106), $\sum P_{\sigma,1,2}$ représente la somme sur les six permutations possibles des paires $(-\omega_\sigma, \hat{\mu}_i)$, $(\omega_1, \hat{\mu}_j)$ et $(-\omega_2, \hat{\mu}_k)$, K et k se référant aux états électroniques K et vibrationnelles k . L'état vibronique correspondant est désigné par le vecteur $|K, k\rangle$ et son énergie est $\hbar\omega_{kK}$. $\bar{\mu}_j = \hat{\mu}_j + \langle 0,0 | \hat{\mu}_j | 0,0 \rangle$ est l'opérateur moment dipolaire de fluctuation et $\hat{\mu}_j$ est l'opérateur moment dipolaire électronique, enfin les primes sur les sommes indiquent l'omission de l'état vibronique fondamental correspondant à $|0,0\rangle$.

Ces équations peuvent être séparées en deux termes [52]:

$$P^{sos} = P^{e(sos)} + P^{v(sos)} \quad (2.108)$$

Où $P = (\alpha, \beta)$, où P^v désigne la contribution vibrationnelle. Par exemple $\beta^{v(sos)}$ s'obtient à partir des cas où : $(K = 0, L = 0)$, $(K = 0, L \neq 0)$ et $(K \neq 0, L = 0)$ de l'équation (2.109). On peut ainsi écrire l'expression SOS de β^v sous la forme [52]:

$$\begin{aligned} \beta^{v(sos)} = & \sum P_{-\sigma,1,2} \\ & \times \left[\sum_K \sum_k \sum_l' \frac{\langle 0|\mu^{0K}|k\rangle\langle k|\mu^{K0}|l\rangle\langle l|\mu^{00}|0\rangle}{(\Delta_K^0 + \varepsilon_k^K - \varepsilon_0^0)(\varepsilon_l^0 - \varepsilon_0^0 - \hbar\omega_2)} \right. \\ & + \sum_L \sum_k \sum_l' \frac{\langle 0|\mu^{00}|k\rangle\langle k|\mu^{0l}|l\rangle\langle l|\mu^{l0}|0\rangle}{(\Delta_L^0 + \varepsilon_l^L - \varepsilon_0^0)(\varepsilon_k^0 - \varepsilon_0^0 - \hbar\omega_\sigma)} \\ & \left. + \sum_L \sum_k \sum_l' \frac{\langle 0|\mu^{00}|k\rangle\langle k|\mu^{00}|l\rangle\langle l|\mu^{00}|0\rangle}{(\varepsilon_k^0 + \varepsilon_0^0 - \hbar\omega_\sigma)(\varepsilon_l^0 - \varepsilon_0^0 - \hbar\omega_2)} \right] \end{aligned} \quad (2.109)$$

Plusieurs approximations, dont la validité est discutée par D. M. Bishop et *al* [53], sont faites sur ces formules pour les réduire aux formules canoniques (ou clumped nucleus formulas), entre autre, le fait de négliger l'écart énergétique entre deux niveaux de vibrations devant celui séparant deux niveaux électroniques. En effet, l'approximation clumped nucleus (CN), dite aussi approximation canonique [50, 53], repose sur le fait de supposer que les champs électroniques appliqués agissent séparément sur les deux types de mouvement ; électronique et vibrationnel au lieu que ce soit simultanément, comme dans le cas des formules SOS. On obtient pour β [52] :

$$\begin{aligned} \beta^{v(CN)} = & \sum P_{-\sigma,1,2} \left[\sum_K \sum_l' \left\langle 0 \left| \frac{\mu^{0K}\mu^{K0}}{\Delta_K^0} \right| l \right\rangle \langle l|\mu^{00}|0\rangle / (\varepsilon_l^0 - \varepsilon_0^0 - \hbar\omega_2) + \right. \\ & + \sum_L \sum_k' \langle 0|\mu^{00}|k\rangle \left\langle k \left| \frac{\mu^{0K}\mu^{K0}}{\Delta_K^0} \right| 0 \right\rangle / (\varepsilon_l^0 - \varepsilon_0^0 - \hbar\omega_\sigma) + \\ & \left. + \sum_k' \sum_l' \frac{\langle 0|\mu^{00}|k\rangle\langle 0|\mu^{00}|k\rangle\langle l|\mu^{00}|0\rangle}{(\varepsilon_k^0 - \varepsilon_0^0 - \hbar\omega_\sigma)(\varepsilon_l^0 - \varepsilon_0^0 - \hbar\omega_2)} \right] \end{aligned} \quad (2.110)$$

Une étude comparative entre les formules exactes SOS et celles écrites dans l'approximation CN a été faite par D. M. Bishop et *al* [52].

Les composantes des tenseurs de la première hyperpolarisabilité électronique sont donnée [54, 55]:

$$\alpha_{ij}^e = -tr[m_i P^j] \quad (2.111)$$

$$\beta_{ijk}^e = -tr[m_i P^{jk}] \quad (2.112)$$

Dans ces expressions m_i est la matrice rassemblant les dérivées de la composante i de l'opérateur moment dipolaire et P^j et P^{jk} sont, respectivement, la première et la deuxième dérivée de la matrice densité par rapport aux champs.

2.4.4.1 Méthode des perturbations de Bishop et Kirtman (BK)

Sont ainsi obtenues deux composantes contribuant à la partie vibrationnelle : la moyenne vibrationnelle de point zéro (the zero point vibrationnel Averaging), et la composante vibrationnelle pure (pure vibrationnel contribution). Cette dernière est donnée [50-52, 56] pour α et β , en utilisant les notations compacte de Bishop-Kirtman (Bk) :

$$\alpha_{ij}^v(-\omega_\sigma; \omega_1) = [\mu^2] \quad (2.113)$$

$$\beta_{ijk}^v(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2) = [\mu\alpha] + [\mu^3] \quad (2.114)$$

où les crochets indiquent les sommes sur les états excités vibrationnels de l'état électronique fondamental, ces termes est bien détaillés avec D. M. Bishop et *al* [52].

Où $(\mu_s)_{0k} = \langle 0 | \mu_s | k \rangle$, $(\alpha_{st})_{k0} = \langle k | \alpha_{st} | 0 \rangle$ ainsi de suite, ω_k est la fréquence de vibration du niveau vibrationnel k et les propriétés électroniques μ_s , α_{st} et β_{stu} qui apparaissant dans ces formules sont électronique et statistique et concernent l'état électronique fondamental.

Pour trouver les expressions analytiques des quantités entre crochets, D. M. Bishop et *al*, et B. Kirtman et *al* [50, 51, 57], ont développé une méthode basée sur la théorie de perturbations qui consiste :

Premièrement, à exprimer la propriété électrique P ($P = \mu$, α ou β) en série de Taylor des coordonnées normales Q_a, \dots :

$$P = P^0 + \sum_a \frac{\partial P}{\partial Q_a} Q_a + \frac{1}{2} \sum_a \sum_b \frac{\partial^2 P}{\partial Q_a \partial Q_b} Q_a Q_b + \dots \quad (2.115)$$

Dans cette expression, le terme quadratique et ceux d'ordre supérieur sont dit d'anharmonicité électrique.

Deuxièmement, le potentiel vibrationnel peut aussi s'exprimer par :

$$V = V^0 + \frac{1}{2} \sum_a \omega_a^2 Q_a^2 + \frac{1}{6} \sum_a \sum_b \sum_c f_{abc} Q_a Q_b Q_c + \dots \quad (2.116)$$

où ω_a est la fréquence de vibration du mode Q_a et f_{abc} est la composante de force d'ordre trois. Dans cette expression les termes cubiques et ceux d'ordre supérieur sont les sources responsables de l'anharmonicité mécanique.

Les équations précédentes permettent ainsi d'obtenir les expressions analytiques des termes entre crochets, qui seront divisés selon les ordres d'anharmonicités mécaniques et électriques. Les termes seront noté $[.]^{n,m}$, où n désigne l'anharmonicité électrique, m anharmonicité mécanique.

En s'arrêtant aux termes $n=0, 1$ ou 2 et $m=0$ ou 1 (sauf pour les termes d'ordre deux qui font intervenir des dérivées d'ordre trois des propriétés électriques) on aboutit aux expressions obtenus par D. M. Bishop et *al* et B. Kirtman et *al* [50, 51, 57] :

$$\alpha^v = [\mu^2]^{0,0} + [\mu^2]^{2,0} + [\mu^2]^{1,1} \quad (2.117)$$

$$\beta^v = [\mu\alpha]^{0,0} + [\mu\alpha]^{2,0}[\mu\alpha]^{1,1} + [\mu^3]^{1,0} + [\mu^3]^{0,1} \quad (2.118)$$

Les expressions analytiques des termes entre crochets tronqués aux ordres n et m des anharmonicités électriques et mécaniques, respectivement, sont principalement déterminées par D. M. Bishop, B. Kirtman et J. M. Luis et leurs collaborateurs [50, 51, 57, 58].

Dans ce qui suit, nous donnons les expressions des quelques termes utilisées dans la littérature pour le calcul des contributions vibrationnelles :

$$[\mu^2]^{0,0} = \sum_a \left(\frac{\partial \mu_r}{\partial Q_a} \right)_0 \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial Q_a} \right)_0 / (\omega_a^2 - \omega_\sigma^2) \quad (2.119)$$

$$[\mu\alpha]^{0,0} = \frac{1}{2} \sum P_{-\sigma,1,2} \sum_a \left(\frac{\partial \mu_r}{\partial Q_a} \right)_0 \left(\frac{\partial \alpha_{st}}{\partial Q_a} \right)_0 / (\omega_a^2 - \omega_\sigma^2) \quad (2.120)$$

$$[\mu^2\alpha]^{1,0} = \frac{1}{4} \sum P_{-\sigma,1,2,3} \sum_a \sum_b \left(\frac{\partial \mu_r}{\partial Q_a} \right)_0 \left(\frac{\partial^2 \alpha_{st}}{\partial Q_a \partial Q_b} \right)_0 \left(\frac{\partial \mu_u}{\partial Q_b} \right)_0 / \{ (\omega_a^2 - \omega_\sigma^2) \times (\omega_b^2 - \omega_3^2) + (\omega_a^2 - \omega_\sigma^2)(\omega_b^2 - (\omega_2 + \omega_3)^2) \} \quad (2.121)$$

$$[\mu^2\alpha]^{1,0} = -\frac{1}{4} \sum P_{-\sigma,1,2,3} \sum_a \sum_b \sum_c F_{abc} \left(\frac{\partial \mu_r}{\partial Q_a} \right)_0 \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial Q_b} \right)_0 \left(\frac{\partial \alpha_{tu}}{\partial Q_c} \right)_0 \times 1 / (\omega_a^2 - \omega_\sigma^2) + (\omega_b^2 - \omega_1^2)(\omega_c^2 - (\omega_2 + \omega_3)^2) \quad (2.122)$$

$$[\mu\beta]^{0,0} = \frac{1}{6} \sum P_{-\sigma,1,2,3} \sum_a \left(\frac{\partial \mu_r}{\partial Q_a} \right)_0 \left(\frac{\partial \beta_{stu}}{\partial Q_a} \right)_0 / (\omega_a^2 - \omega_\sigma^2) \quad (2.123)$$

$$[\alpha^2]^{0,0} = \frac{1}{8} \sum_a P_{-\sigma,1,2,3} \left(\frac{\partial \alpha_{rs}}{\partial Q_a} \right)_0 \left(\frac{\partial \alpha_{tu}}{\partial Q_a} \right)_0 / (\omega_a^2 - (\omega_2 + \omega_3)^2) \quad (2.124)$$

Plusieurs approximations ont été utilisées, on cite l'approximation oscillateur double harmonique (ODH) [59] et l'approximation fréquence finie [58-61] pour simplifier le calcul de ces contributions.

2.4.4.2 Méthode des perturbations finies

Dans le cas de champs statique l'hyperpolarisabilité vibrationnelle peut être écrite sous la forme d'une somme de deux contributions :

$$P^{vib} = P^{nr} + P^{cur} \quad (2.125)$$

où P^{nr} est la contribution due à la relaxation nucléaire, i. e. au changement de la géométrie d'équilibre de la molécule sous l'influence des champs appliqués et P^{cur} est due au changement de l'énergie de vibration du point zéro, de la courbure de la surface de l'énergie potentielle, qui est causé par les champs appliqués est implicitement par la relaxation de la géométrie. Nous écrivons alors :

$$P^{vib} = P^v + \Delta P^{ZPVA} = P^{nr} + P^{cur} \quad (2.126)$$

Une étude comparative entre ces deux façons de voir la partie vibrationnelle aux propriétés électriques a été faite par J. Marti et D. M. Bishop [58].

Des champs électriques statiques sont appliqués sur la molécule et, à chaque fois, l'énergie de la molécule perturbée est calculée, puis par des différentiations finies de Taylor de l'énergie. Les termes de courbure sont calculés en déterminant les variations de l'énergie de vibration du point zéro à différentes valeurs du champ électrique appliqué.

En présence d'un champ fini F , le potentiel, d'une molécule diatomique, peut s'exprimer en fonction de F et de la coordonnée normale Q par :

$$V(Q, F) = \sum_n \sum_m a_{nm} Q^n F^m \quad (2.127)$$

$$a_{nm} = \frac{\partial^{n+m} V}{\partial Q^n \partial F^m} \quad (2.128)$$

Par exemple :

$$a_{11} = \frac{\partial}{\partial Q} \left(\frac{\partial V}{\partial F} \right) = -\frac{\partial \mu}{\partial Q}, \quad a_{12} = \frac{\partial}{\partial Q} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial F^2} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right) \quad (2.129)$$

L'application des champs électriques influe sur la géométrie d'équilibre (la position de l'énergie minimum), ce qui se traduit dans P^{vib} par P^{nr} (*nuclear relaxation*), et sur la courbure de la surface de l'énergie potentiel, représentée par P^{cur} (*curvature*).

A partir de la formule de $V(Q, F)$ on détermine par dérivation par rapport à Q la géométrie Q_e de la structure d'équilibre en présence du champ. D'où en remplaçant Q_e dans $V(Q, F)$ par son expression, nous trouvons :

$$V(Q_e, F) = a_{00} + a_{01}F + \left(a_{02} - \frac{a_{11}^2}{4a_{20}} \right) F^2 + \dots \quad (2.130)$$

Par identification, nous aurons :

$$\alpha^{nr} = \frac{a_{11}^2}{2a_{20}} = [\mu^2]^{0,0} \quad (2.131)$$

$$\beta^{nr} = [\mu_\alpha]^{0,0} + [\mu^3]^{1,0} + [\mu^3]^{0,1} \quad (2.132)$$

L'énergie de vibration du point zéro est alors affectée par le changement de la courbure, laquelle, si l'on ignore les troisièmes dérivés des propriétés électriques, est égale à $\frac{1}{2} \hbar \omega_e(F)$ est la fréquence harmonique perturbée par le champ, et est reliée à la courbure par :

$$\omega_e(F) = \sqrt{k(F)} \quad (2.133)$$

avec

$$k(F) = \frac{\partial^2 V(Q, F)}{\partial Q^2} Q_e(F) \quad (2.134)$$

Après une manipulation mathématique des équations précédentes, on obtient :

$$\alpha^{cur} = \Delta\alpha^{ZPVA} + [\mu^2]^{2,0} + [\mu^2]^{1,1} + [\mu^2]^{0,2} \quad (2.135)$$

$$\beta^{cur} = \Delta\beta^{ZPVA} + [\mu_\alpha]^{2,0} + [\mu_\alpha]^{1,1} + [\mu_\alpha]^{0,2} + [\mu^3]^{3,0} + [\mu^3]^{2,1} + [\mu^3]^{1,2} + [\mu^3]^{0,3} \quad (2.136)$$

Remarque : Dans les équations précédentes nous remarquons que le terme ZPVA est une partie de la contribution de courbure.

D. M. Bishop et *al* [58, 60-62] ont récemment développé cette approche de champs finis pour permettre la détermination des grandeurs vibrationnelles dynamiques en utilisant l'approximation fréquences optiques infinis [60].

2.5 Revue historique sur des calculs théoriques des polarisabilités et des hyperpolarisabilités

L'introduction de la corrélation permet d'avoir un bon accord entre les valeurs expérimentales et calculées ; l'utilisation des méthodes abinitio reste, le plus souvent, limitée aux molécules de petit tailles ; cependant le développement actuel de la technologie des ordinateurs et celui des méthodes de calcul par dérivation analytique, sont tels qu'il ne serait pas surprenant que ces méthodes rigoureuses supplantent les méthodes semiempiriques.

Les premier calculs de type semi-empirique ont été réalisés en 1969 par D. W. Davies [63], en utilisant la méthode CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap) [64, 65], basée sur l'approximation ZDO (Zero Differential Overlap) [65], combinée avec la méthode des perturbations finies. En utilisant cette méthode, N. S. Hush et M. L. Willimas [66], ont calculé la polarisabilité α , d'une série de molécules linéaires (H_2 , O_2 , N_2 , F_2 , CO , LiF , HF , HCN) et de la molécule NH_3 . Ultérieurement, ces mêmes auteurs ont calculé, au moyen de la méthode CNDO/2, la première hyperpolarisabilité β d'une série de molécules linéaires (CO , NO , LiH , HC_2F , HF , BF) et nonlinéaires (NH_3 , H_2O , CH_4 et ses dérivés fluorés) [67].

M. J. S. Dewar et *al* [68], ont pour leur part calculé les polarisabilités de molécules de benzène substitué et ce au moyen de la méthode MINDO/3 (Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap) [65, 69], basée sur l'approximation INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap) [70]. Les résultats obtenus sont très satisfaisants ; ils sont d'ailleurs corroborés par ceux de H. Mayer et Z. Schaweig [71], qui indiquant que la méthode MINDO [72] semble mieux décrire les propriétés électriques que la méthode CNDO. La méthode CNDO/S-CI développée par J. Del Bene et H. H. Jaffé [73], a été utilisée, en premier lieu, par F. T. Marchese et H. H.

Jaffé [74] puis, par plusieurs autres auteurs [75, 76], pour le calcul des éléments des tenseurs α , β [74, 77] et γ [78] de divers systèmes moléculaires conjugués.

En sachant que, environ seulement 20% des cristaux moléculaires organiques déjà connus sont non centrosymétriques, A. Kakuta et *al* [79, 80], ont établi la version CNDO/S3-CI qui permet de déterminer, grâce à une technique SOS (Sum Over States), les polarisabilités dynamiques, la structure cristalline ainsi que la structure par un groupement alkyle, qui permettrait de briser la centrosymétrie du matériau correspondant ; des calculs sont effectués sur plusieurs composés, en ne considérant qu'une seule molécule de base présentant des effets nonlinéaires de second ordre importants, lors d'une interaction avec un champ électrique externe de forte intensité.

La méthode INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap) a été largement utilisée, par différents auteurs, pour le calcul des grandeurs électriques linéaires et nonlinéaires ; nous citerons entre autres les travaux de J. Zyss [81] sur les phénylpolyènes bisubstitués, le benzène, le nitrobenzène et l'aniline, et ceux de B. Kirtman sur les polydiacétylènes et les polybutatriènes [82]. Pour sa part, A. Ulman a étudié les dérivés monosubstitués et bisubstitués de stilbènes [83], ainsi que les matériaux organiques contenant du soufre [84], alors que B. M. Pierce a traité l'éthylène, des chaînes de polyènes, et de polyènes méthyles aux extrémités de la chaîne et le benzène, et ce, au niveau SCF [85, 86]. Pour leur part, W. A. Parkinson et M. C. Zerner se sont intéressés à des petites molécules telles que CO, HF, NH₃, H₂O, CH₄ et ses dérivés fluorés [87]. T. Yoshimura [88], a utilisé la méthode AM1, pour l'étude de l'influence de la longueur de la chaîne et l'effet de la substitution d'un polyacétylène, avec le groupement donneur (NH₃) et accepteur (NO₂), sur l'hyperpolarisabilité β . Les résultats obtenus renseignent sur la nature et la position du substituant qui permettent une augmentation du β . B. Ilyazov et *al* ont été calculé l'hyperpolarisabilité du premier et de second ordre des epoxy d'Oligomers [89] utilisant la méthode AM1 et TDHF avec le logiciel GAMESS [90].

Pendant les dernières années, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [91], a eu lieu largement utilisé comme théorie principal d'étude des effets électroniques, particulièrement, elle tenir compte de la corrélation d'électron (incorporé dans le fonctionnel d'échange-corrélation) [92].

D. P. Chong [93], a été utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) tournée sur le programme deMon et la technique FF, pour le calcul des hyperpolarisabilités statiques de petit molécules telles que (HF, CH₃F, CH₃Cl), de leur côté, N. Matsuzawa [94], en 1992 a été calculé l'hyperpolarisabilité statique du deuxième ordre γ pour la molécule de C₆₀. D. A. Dixon [95] dans

leur étude sur les petites molécules (H_2 , N_2 , CO , CH_4 , NH_3 , H_2O , HF) utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnelle BLYP, la méthode des perturbations de Møller-Plesset d'ordre deux MP2, et la méthode de CCSD pour le calcul des hyperpolarisabilités statiques d'ordre deux γ . Par ailleurs, les hyperpolarisabilités de grosses molécules, telles que la pyridine-N-oxyde [96], l'aniline et nitroaniline et ces dérivés ont été étudiés par N. Matsuzawa et D. A. Dixon [97] avec la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) utilisant la fonctionnelle BLYP. C. Zhan, D. Wang étudient les dérivés de stilbazolium [98]. Différents tenseurs d'hyperpolarisabilité ont été calculés pour le phénol bleu par A. Serrano [99].

C. S. Ra et al [100], ont calculé l'hyperpolarisabilité du premier ordre β des hétérocycles reliés avec des groupements donneurs et attracteurs d'électrons avec la méthode Hartree-Fock HF utilisant GAUSSIAN 98 [101] et donc, plusieurs études théoriques, soit avec des méthodes semi-empiriques ou des méthodes *ab initio*, ont été utilisées pour prédire des nouveaux matériaux actifs en optique non linéaire (ONL), et voir les différentes applications des matériaux dans ce domaine.

Références

- [1] P. A. Franken, Hill, A. E. W, Peters et C. et Weinreich, G. Phys. Rev. Lett, 1961, 7, 118.
- [2] N. Bloembergen et P. S. Pershan, Phys. Rev, 1962, 128, 606-622.
- [3] N. Bloembergen, Nonlinear Optics, Benjamin, New York, 1965.
- [4] B. Boulanger et J. Zyss, International tables for crystallography, 2006, D, 178-219.
- [5] J. P. Perez, R. Carles et R. Fleckinger, Electromagnétisme, Masson, 1996.
- [6] P. Langevin, J. Phys. Theor. Appl, 1905, 4, 678-693.
- [7] J. H. V. Vleck, The theory of electric and magnetic susceptibilities, Oxford University Press, 1932.
- [8] A. D. Buckingham, J. Chem. Phys, 1959, 30, 1580-1585.
- [9] A. D. Buckingham et B. J. Orr, Quart. Rev, 1967, 21, 195-212.
- [10] M. Born et J. R. Oppenheimer, Ann. Phys, 1927, 389, 457-484.
- [11] R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy et W. E. Palke, J. Chem. Phys, 1978, 68, 381.
- [12] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev. B, 1964, 136, P864.
- [13] R. G. Parr et W. Yang, Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford university press New-York, 1989.
- [14] T. Ziegler, Chem. Rev, 1991, 91, 651.
- [15] A. D. Becke, J. Chem. Phys, 1988, 88, 1053.
- [16] L. H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc, 1927, 23, 542.
- [17] E. Fermi, Rend. Accad. Naz. Lincei, 1927, 6, 602-607.
- [18] W. Kohn et L. J. Sham, Phys. Rev, 1965, 140, A1133.
- [19] P. A. M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc, 1930, 26, 376.
- [20] J. C. Slater, Phys. Rev, 1951, 81, 385-390.
- [21] S. H. Vosko, L. Wilk et M. Nusair, Can. J. Phys, 1980, 58, 1200.
- [22] H. Stoll, E. G. Golta et H. Preuss, Theor. Chim. Acta, 1978, 49, 143.
- [23] A. D. Becke, J. Chem. Phys, 1993, 98, 5648.
- [24] H. Stoll, E. G. Golta et H. Preuss, Theor. Chim. Acta, 1978, 49, 143.

- [25] A. D. Becke, Phys. Rev. A, 1988, A 38, 3098.
- [26] J. P. Perdew, Phys. Rev. B, 1986, B 33, 8822.
- [27] J. P. Perdew, P. Ziesche et H. Eschrig, Electronic Structure of Solids' 91, Academie Verlag, Berlin, 1991, 11.
- [28] A. D. Becke, J. Chem. Phys, 1993, 98, 5648.
- [29] C. Lee, W. Yang et R. G. Parr, Phys. Rev. B, 1988, B 37, 785.
- [30] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll et H. Preuss, Chem. Phys. Lett, 1989, 157, 200.
- [31] C. Adamo, et V. Barone, J. Comput. Chem, 1998, 19, 419.
- [32] P. M. W. Gill, Mol. Phys, 1996, 89, 433.
- [33] P. W. Atkins et R. S. Friedman, Molecular Quantum Mechanics, third edition, Oxford University Press, 1997.
- [34] J. Andzelm et E. Wimmer, J. Chem. Phys, 1992, 96, 1280.
- [35] A. M. Ferrari, P. Uglienco et E. Garrone, J. Chem. Phys, 1996, 105, 4129.
- [36] R. E. Stanton, J. Chem. Phys, 1962, 36, 1298.
- [37] J. Zyss, J. Chem. Phys, 1979, 70, 3333.
- [38] P. W. Atkins, Molecular Quantum mechanics, Oxford University Press, 1983, 186.
- [39] L. Brillouin, Actualités Sci et Ind, 1933, 71.
- [40] H. D. Cohen et C. C. J. Roothaan, J. Chem. Phys, 1965, 43, 834.
- [41] A. Schweig, Chem. Phys. Lett, 1967, 163, 195.
- [42] J. A. Pople, J. W. McIver Jr. et N. S. Ostlund, J. Chem. Phys, 1968, 49, 2960.
- [43] D. M. Bishop et S. A. Solunac, Chem. Phys. Lett, 1985, 122, 567.
- [44] A. D. Mclean et M. Yoshimine, IBM J. Res. Develop, 1968, 12, 206.
- [45] M. J. S. Dewar et J. J. P. Stewart, Chem. Phys. Lett, 1984, 111, 416.
- [46] R. P. Feynman, Phys. Rev, 1939, 56, 340.
- [47] J. J. P. Stewart, QCPE 455, MOPAC 5.0, 1989.
- [48] B. J. Orr et J. F. Ward, Mol. Phys, 1971, 20, 513.
- [49] D. Bishop, J. Chem. Phys, 1994, 100, 6535.
- [50] D. M. Bishop et B. Kirtman, J. Chem. Phys, 1991, 95, 2646.
- [51] D. M. Bishop et B. Kirtman, J. Chem. Phys, 1992, 97, 5255.
- [52] J. O. Morley, J. Chem. Soc. Perkins. Trans, 1995, 2, 731.
- [53] D. M. Bishop, Rev. Mol. Phys, 1990, 62, 343.
- [54] H. Sékino et R. J. Bartlett, J. chem. Phys, 1986, 85, 976.
- [55] S. P. karna et M. Dupuis, J. Comput. chem, 1991, 12, 487.
- [56] D. M. bishop, J. M. Luis et B. Kirtman, J. Chem. Phys, 1998, 108, 10013.
- [57] B. Kirtman et D. M. Bishop, Chem. phys. Lett, 1990, 175, 601.
- [58] J. Marti et D. M. Bishop, J. chem. Phys, 1993, 99, 3860.
- [59] D. M. Bishop, Molecular vibration and nonlinear optics, Adv. Chem. Phys, d. I. Prigogine et C. Stuart, John Weiley et Sons, Inc, 1998, 10.
- [60] D. S. Elliott et J. F. Ward, Molec. Phys, 1984, 51, 45.
- [61] D. M. Bishop et M. Hasan, B. Kirtman, J. Chem. Phys, 1998, 103, 10008.
- [62] O. Quinet et B. Champagne, Int. J. Quantum Chem, 2000, 80, 871.
- [63] D. W. Davies, Mol. Phys, 1969, 20, 605.
- [64] J. A. Pople, D. P. Santry et G. A. Segal, J. Chem. Phys, 1965, 43, 8129.
- [65] J. A. Pople et D. L. Beveridge, Approximate molecular orbital theory, McGraw-Hill New York, 1970.
- [66] N. S. Hush et M. L. Williams, Chem. Phys. Lett, 1970, 6, 163.

- [67] N. S. Hush et M. L. Williams, *Theory. Chim. Acta*, 1972, 25, 346.
- [68] M. J. S. Dewar R. C. Haddon et S. H. Suck, *J. Chem. Soc. Chem. commun*, 1974, 611.
- [69] R. C. Bingham, M. J. S. Dewar et D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 1302-1307.
- [70] J. A. Pople, D. L. Beveridge et P. A. Dobosh, *J. Chem. Phys.*, 1967, 47, 2026-2033.
- [71] H. Meyer et A. Schweig, *Z. Naturforsch.*, 1975, 30a, 1089-1090.
- [72] N. C. Baird et M. J. S. Dewar, *J. Chem. Phys.*, 1969, 50, 1262-1274.
- [73] J. Del Bene et H. H. Jaffé, *J. Chem. Phys.*, 1968, 48, 4050.
- [74] F. T. Marchese et H. H. Jaffé, *Theor. Chim. Acta*, 1977, 45, 241.
- [75] J. A. Morrel et A. C. Albrecht, *Chem. Phys. Lett.*, 1979, 64, 46.
- [76] T. Tsunekawa, T. gotoh et M. Iwamoto, *Chem. Phys. Lett.*, 1990, 166, 353.
- [77] R. Sen, D. Majumdar, S. P. Bhattacharyya et S. N. Bhattacharyya, *Chem. Phys. Letts*, 1991, 181, 288.
- [78] M. Nakano, S. Yamada, M. Takahata et K. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. A*, 2003, 107, 4157-4164.
- [79] Y. Itoh, K. Ohno, M. Isogai et A. Kakuta, *Nonlin. Opt. Mater*, 1988, 127, 1017.
- [80] Y. Itoh, K. Ohno, M. Isogai, A. Kakuta, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1989, 170, 259.
- [81] J. Zyss, *J. Chem. Phys.*, 1979, 71, 909-916.
- [82] B. Kirtman, *J. Chem. Phys. Lett.*, 1988, 143, 81.
- [83] A. Ulman, *J. Phys. Chem.*, 1988, 92, 2385-2390.
- [84] A. Ulman, C. S. Willand, W. Kohler, D. R. Robello, D. J. Williams et L. Handley, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112, 7083.
- [85] B. M. Pierce, *J. Chem. Phys.*, 1989, 91, 791.
- [86] B. M. Pierce, *Spec. Publ. R. Soc. Chim.*, 1989, 69, 48.
- [87] W. A. Parkinson et M. C. Zerner, *J. Chem. Phys.*, 1991, 94, 478.
- [88] T. Yoshimura, *Appl. phys. Lett.*, 1989, 55, 534.
- [89] M. F. Ilyazov et M. B. Zuev, *Polish. J. Chem.*, 2002, 76, 1199-1209.
- [90] M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis et J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.*, 1993, 14, 1347.
- [91] R. G. Parr et W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York (1989). C. A. Tsipis and J. Avery (eds) : *New Methods in Quantum Theory*, Kluwer, Dordrecht, 1997.
- [92] M. Headgordon, *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 13213.
- [93] D. P. Chong, *J. Chinese Chem. Soc.*, 1992, 39, 375.
- [94] N. Matsuzawa et D. A. Dixon, *J. Phys. Chem.*, 1992, 96, 6872.
- [95] D. A. Dixon et N. Matsuzawa, *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 3967.
- [96] G. Berthier, M. Defranceschi, P. Lazzeretti, G. Tsoucaris et R. Zanasi, *J. Mol. Struct (Theochem)*, 1992, 254, 205.
- [97] N. Matsuzawa et D. A. Dixon, *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 2545.
- [98] C. Zhan et D. Wang, *Chem. Phys.*, 2002, 284, 593-600.
- [99] A. Serrano, S. Canuto, Instituto de Física, Université de Sao Paulo, Brazil, 2001.
- [100] C. Ra, S. C. Kim et G. Park, *J. Mol. Stru (Theochem)*, 2004, 677, 173-178.
- [101] M. J. Frisch et al, *GAUSSIAN 98*, Revision A. 11. 3, Gaussian, Inc, Pittsburgh PA, 2002.

Chapitre 3

Étude théorique de la structure et des propriétés optiques nonlinéaires de phosphazènes

3.1 Introduction

Ce chapitre est consacré aux propriétés structurales, d'optique linéaire et d'optique nonlinéaire (ONL) des phosphazènes cycliques. Nous savons que la symétrie moléculaire et la conjugaison jouent un rôle important sur les propriétés électriques. Dans certaines classes de molécules les électrons π aux lieux d'être localisés sur des liaisons indépendantes, sont en réalité complètement délocalisés sur toute la molécule. Cette délocalisation électronique se traduit en général par une stabilité du système. Elle apparaît comme cause de planéité des molécules conjuguées bien qu'elle puisse être opposée à d'autres effets tels que l'encombrement stérique. Lorsqu'un groupement d'atomes est substitué dans ce type de molécule, il se produit un changement de distribution des charges électroniques qui peut entraîner des conséquences importantes sur les propriétés électriques de la molécule. Les composés phosphazènes cycliques $(\text{PNX}_2)_3$ ($X=\text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) font partie de ce type de composés. Ces composés avaient attiré beaucoup plus d'attention à cause de leurs propriétés qui dépendent spécialement de la distribution des électrons π . Cette attention est remarquable par le nombre d'études publiées relative à leurs synthèses [1] [2], à leurs propriétés structurales [3-9] et à leurs propriétés optiques nonlinéaires ONL [10].

Les principaux objectifs de cette étude sont rassemblés dans ces points :

- 1- Faire une étude structurale de ces phosphazènes cycliques $(\text{PNX}_2)_3$. Les données structurales recueillies ont été comparées avec des résultats expérimentaux et d'autres résultats théoriques.
- 2- Clarification de l'effet de la symétrie moléculaire sur les propriétés électriques de ces phosphazènes cycliques $(\text{PNX}_2)_3$, et la dépendance entre elles, en particulier entre le moment dipolaire μ et l'hyperpolarisabilité du premier ordre β , et on compare nos résultats avec d'autres résultats dans la littérature pour ces molécules ou pour des molécules similaires.
- 3- Calcul des contributions électroniques (α^e) et vibrationnelles (α^v) aux polarisabilités α .
- 4- Effets de choix des bases sur le calcul des polarisabilités α .
- 5- Analyse des énergies des orbitales frontières HOMO, LUMO et le gap, ainsi, l'analyse des surfaces d'isodensité de ces orbitales.

3.2 Étude structurale

Il est clair que la densité électronique dépend des positions des noyaux, par conséquent, les propriétés électroniques dépendant de la géométrie de la molécule. Il est donc recommandé d'estimer ces propriétés pour des géométries très proches des géométries expérimentales. Ces géométries doivent avoir des énergies les plus basses. La géométrie pour chacun des phosphazènes cycliques a été optimisée. Elles ont été caractérisées par des calculs de fréquences. Toutes les fréquences des géométries optimisées sont positives.

Les données structurales recueillies ont été comparées avec des résultats expérimentaux et d'autres résultats théoriques pour ces phosphazènes cycliques. Tous les résultats obtenus sur les géométries optimales des systèmes, au niveau HF et avec la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT avec les fonctionnelles CAM-B3LYP et PBE utilisant les bases 6-31G*, 6-31++G* et 6-311++G** sont illustrés dans le tableau 3.1. La figure 3.1 donne un aperçu visuel de ces structures.

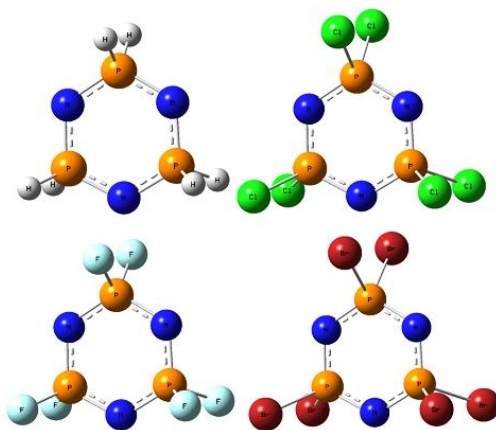


Figure 3.1 : Structures de phosphazènes $(\text{NPX}_2)_n$ ($n=3$; X=H, F, Cl, Br)

3.2.1 Distances

La liaison PN dans $(\text{PNH}_2)_3$ est de 1.608Å pour un calcul CAM-B3LYP/6-31++G*, 1.630Å pour un calcul PBE/6-31++G* et 1.595Å pour un calcul HF/6-31++G*. Cette liaison est plus courte que celle de l'ion phosphoramidate $\text{NH}_2\text{-PO}_3^{-2}$ qui est de 1.77Å obtenue expérimentalement [11], et qui correspond à une simple liaison PN. Un calcul au même niveau (PBE/6-31++G*) a été effectué pour le $\text{NH}_2\text{-PO}_3^{-2}$ montre que la liaison PN est de l'ordre de 1.69Å. H. Sabzyan et *al* [5] ont rapporté les mêmes résultats pour la liaison PN avec 1.615Å pour un calcul DFT/B3PW91 et 1.618Å pour un calcul DFT/B3LYP avec la même base d'orbitale atomique. Il existe des différences dans les données cristallines décrites dans la littérature; les longueurs des liaisons PN varient de 1.48 à 1.58Å [4]. Ces variations peuvent être attribuées à des effets de l'incertitude dans les mesures de diffraction des rayons X. Il ne faut pas oublier que les calculs théoriques sont réalisés sur une molécule isolée, en phase gazeuse et à 0 K (pas de dépendance explicite en température dans le calcul de l'énergie et des fonctions propres) tandis que les études expérimentales comme la diffraction des rayons X sont réalisées sur des composés à l'état solide et généralement à la température ambiante.

Des résultats obtenus et présentés dans tableau 3.1, on note que les fonctionnelles PBE et CAM-B3LYP pour donner des valeurs très proches des paramètres géométriques de $(\text{PNH}_2)_3$, quand on utilise les mêmes bases 6-31G* et 6-31++G*.

La longueur de la liaison PN obtenue au niveau HF de $(\text{PNH}_2)_3$ (1.590Å) est comparable à celle au niveau DFT (1.629Å). Avec une différence de longueur maximale de 0.001Å à 0.002Å. Dans cette série de phosphazènes cycliques, toutes les longueurs de liaison PN identiques obtenus pour chaque phosphazène sont un signe d'aromaticité dans ces composés.

Utilisant des calculs de chimie quantique afin de trouver l'effet de la substitution des atomes d'halogènes sur la liaison PN ; M. L. Abdellatif et *al* [12] ont reporté que la longueur de la liaison PN dans les phosphazènes linéaires diminuer avec l'augmentation de l'électronégativité de (R_3PNH , R_3PNF et R_3PNOH avec $\text{R}=\text{H}$, F et OH). H. Sabzyan et *al* [5] ont rapporté que les longueurs de liaison PN dans les phosphazènes cycliques diminuent avec l'augmentation de l'électronégativité de l'halogène lié à l'atome de phosphore. Nos calculs donnant les résultats suivants : la liaison PN est de 1.608Å dans $(\text{PNH}_2)_3$, 1.593Å dans $(\text{PNBr}_2)_3$, 1.590Å dans $(\text{PNCl}_2)_3$, et 1.560Å dans $(\text{PNF}_2)_3$ utilisant un calcul CAM-B3LYP/6-31++G*. Ces résultats peuvent s'expliquer par les effets électroniques des substituants : le caractère inductif attracteur (-I) de Cl et de F diminue la densité électronique sur le phosphore donc sur l'azote [13]. Donc des résultats similaires sont obtenus dans ce travail.

Il est à noter que les calculs au niveau DFT utilisant les fonctionnelles CAM-B3LYP et PBE sont en accord avec les données expérimentales (rayons X) et les résultats d'autres études théoriques comme celles de M. Breza et *al* [3] et H. Sabzyan et *al* [5]. Les meilleurs accords entre les résultats des calculs utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP et les données expérimentales des rayons X sont ceux obtenus pour le chlorocyclophosphazène (NPCl₂)₃. A. Schulz et *al* [6] ont trouvé les mêmes résultats pour le l'hexachlorocyclotriphosphazène (NPCl₂)₃. Il convient de noter, que les valeurs calculées se réfèrent à la phase gazeuse tandis que les données expérimentales se rapportent à l'état solide, ce qui se traduit toujours par de petits écarts dus à des effets de réseau [14].

Les distances calculés à partir des trois calculs HF, PBE et CAM-B3LYP sur chacun des quatre phosphazènes cycliques, (PNH₂)₃, (PNCl₂)₃, (PNF₂)₃, et (PNBr₂)₃ ont été comparés avec les données expérimentales disponibles. Dans le tableau 3.1 nous présentons les résultats ainsi que les valeurs du RMSD qui permet de calculer les différences entre les deux ensembles de valeurs pour les trois phosphazènes cycliques (PNCl₂)₃, (PNF₂)₃, et (PNBr₂)₃.

Cette comparaison indique un accord acceptable pour les valeurs des longueurs de liaison (0.003 à 0.04Å). Les géométries PBE et CAM-B3LYP sont proches les uns des autres. La précision obtenue par les niveaux théoriques choisis confirme la similitude entre les paramètres géométriques calculés et les données expérimentales.

Tab 3.1 : Paramètres structuraux et la déviation de la moyenne de la racine carrée (RMSD) des phosphazènes (NPX₂)_n; (n=3; X=H, F, Cl et Br) ; calculs HF, PBE et CAM-B3LYP avec les bases 6-31G*, 6-31++G* et 6-311++G**; comparaison avec des résultats théoriques et expérimentaux, (distances en (Å), angles en (°)).

Paramètre	Molécule	AM1 ^c	HF			PBE			CAM-B3LYP			B3PW91 ^a	B3LYP ^b	Exp
			6-31G*	6-31++G*	6-311++G**	6-31G*	6-31++G*	6-311++G**	6-31G*	6-31++G*	6-311++G**			
P-N	(PNH ₂) ₃	1.497	1.590	1.595	1.599	1.629	1.630	1.629	1.606	1.608	1.614	1.615	1.617	
P-N	(PNF ₂) ₃	1.510	1.563	1.565	1.565	1.600	1.600	1.600	1.577	1.560	1.560	1.589	1.588	1.57 ^{d,e}
P-N	(PNCI ₂) ₃	1.490	1.576	1.576	1.576	1.615	1.615	1.615	1.590	1.590	1.590	1.602	1.598	1.58 ^h 1.65 ^f
	(PNBr ₂) ₃		1.579	1.578	1.578	1.619	1.619	1.619	1.593	1.593	1.593	1.606	1.602	1.58 ^h 1.576 ^j
P-H	(PNH ₂) ₃	1.288	1.390	1.389	1.394	1.428 1.424 ⁱ	1.427	1.425	1.409	1.407	1.413	1.413	1.413	
P-F	(PNF ₂) ₃	1.544	1.532	1.533	1.533	1.579	1.579	1.579	1.554	1.579	1.579	1.570	1.566	1.52 ^{d,e}
P-Cl	(PNCI ₂) ₃	1.944	1.999	2.000	2.000	2.041	2.041	2.041	2.017	2.017	2.017	2.038	2.023	1.993 ^d 1.97 ^f
P-Br	(PNBr ₂) ₃		2.173	2.175	2.175	2.207	2.207	2.207	2.184	2.186	2.186	2.209	2.190	2.162 ^j
RMSD			0.003	0.011	0.012	0.039	0.040	0.042	0.020	0.005	0.006			
∠P-N-P	(PNH ₂) ₃	134.6	123.4	123.6	123.9	119.7	120.0	120.0	122.1	122.3	123.0	121.5	121.5	
∠P-N-P	(PNCI ₂) ₃	134.6	123.7	123.7	123.7	120.1	120.1	120.1	122.4	122.5	122.5	121.7	121.4	121.4 ^d 121.4 ^g
∠P-N-P	(PNF ₂) ₃	135.5	123.4	122.9	122.9	120.0	120.0	120.0	122.1	121.7	121.7	121.0	120.7	121.1 ^d 120.4 ^e
	(PNBr ₂) ₃		123.8	123.2	123.2	120.3	120.3	120.3	122.6	122.0	122.0	121.3	120.9	126.8 ^h 120.9 ^j
∠N-P-N	(PNH ₂) ₃	105.7	116.5	116.3	116.7	120.2	119.9	119.7	117.8	117.6	118.5	118.9	118.9	
∠N-P-N	(PNCI ₂) ₃	105.5	116.2	116.2	116.2	119.8	119.8	119.8	117.5	117.4	117.4	118.2	118.6	118.4 ^d
∠N-P-N	(PNF ₂) ₃	104.6	116.5	117.0	117.0	119.9	119.9	119.9	120.2	118.2	118.2	119.0	119.3	119.5 ^d 119.6 ^e
	(PNBr ₂) ₃		116.1	116.7	116.7	119.6	119.6	119.6	117.3	117.9	117.9	118.7	119.1	117 ^h 118.5 ^j
∠H-N-H	(PNH ₂) ₃	97.8	101.2	101.7	102.1	100.3	101.1	101.1	100.8	101.5	101.9	101.3	101.3	
∠F-P-F	(PNF ₂) ₃	94.5	98.6	98.4	98.4	98.2	98.2	98.2	97.2	98.1	98.1	98.0	98.0	99.9 ^h 99.1 ^e
∠Cl-P-Cl	(PNCI ₂) ₃	102.6	102.7	102.5	102.5	102.2	102.2	102.2	102.4	102.2	102.2	102.1	102.1	101.4 ^d 107.1 ^f 101.4 ^g
	(PNBr ₂) ₃		103.2	103.6	103.6	102.5	102.5	102.5	102.6	103.3	103.3	102.6	102.7	102.0 ^h 102.1 ^j
RMSD			1.77	1.95	2.08	2.53	2.91	3.07	1.72	0.95	0.98			
P1-N1-P2-N2	(PNH ₂) ₃		-0.007	-0.007	-0.006	-0.006	-0.007	-0.006	-0.006	-0.006	-0.005			
	(PNF ₂) ₃		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00			
	(PNCI ₂) ₃		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00			
	(PNBr ₂) ₃		0.002	0.002	0.002	0.001	0.0016	0.009	0.00	0.00	0.00			
P2-N2-P3-N3	(PNH ₂) ₃		-0.006	-0.006	-0.007	-0.004	-0.004	-0.005	-0.005	-0.006	-0.007			
	(PNF ₂) ₃		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00			
	(PNCI ₂) ₃		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00			
	(PNBr ₂) ₃		-0.026	-0.025	-0.020	-0.015	-0.015	-0.010	0.01	0.00	0.00			

^{a, b} Calcul B3PW91 et B3LYP [15] ^c Calcul AM1 [16] ^d Rayons X [17] ^e Diffraction d'électrons [18] ^f Diffraction d'électrons [19] ^g Rayons X [20] ^h Rayons X [21]

ⁱ B3LYP/6-31++G* pour des phosphazènes linéaires [12] ^j Rayons X [22]

3.2.2 Angles de valence

À l'examen des valeurs des angles de valence des géométries optimisées des phosphazènes étudiés. On note un bon accord entre les différentes méthodes utilisées à l'exception de la méthode HF, qui parfois, donne des valeurs un peu surestimées. Dans chaque phosphazène cyclique, les trois angles $\angle P-N-P$ et $\angle N-P-N$ ont les mêmes valeurs.

L'angle de valence $\angle P-N-P$ dans le $(PNH_2)_3$ est de 122.3° par la méthode CAM-B3LYP/6-31++G*, 120.0° par la méthode PBE/6-31++G* et 121.7° par la méthode HF/6-31++G*. Lorsque l'atome d'hydrogène est substitué par des atomes d'halogènes Br $((PNBr_2)_3)$, $((PNCl_2)_3)$ Cl et $((PNF_2)_3)$ F, l'angle $\angle P-N-P$ par la méthode CAM-B3LYP/6-31++G* est de 122.0° , 122.5° et de 121.7° respectivement. On note un faible effet de ces substitutions sur l'angle $\angle P-N-P$. Lorsqu'on passe des géométries cycliques aux géométries linéaires, l'angle $\angle N-P-N$ augmente de 116 à 123.4° et de 119 à 121° dans le cas de $(PNH_2)_3$ et $(PNCl_2)_3$ respectivement pour un calcul PBE. Donc, tant que les systèmes deviennent linéaires, l'angle $\angle N-P-N$ est plus ouvert.

L'accord entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales est satisfaisant, en effet, les fonctionnelles PBE et CAM-B3LYP donnent les meilleurs résultats par rapport à la méthode HF. Les résultats obtenus avec la méthode semi-empirique AM1 par V. Mora et E. A. Castro [16] montrent un écart de 10 à 15° par rapport aux résultats expérimentaux. Cette différence peut être due à la paramétrisation de la méthode AM1.

En 1998, H. Sun utilisé le champ de forces COMPASS (condensed-phase optimized *abinitio* force field) [4], la méthode Hartree-Fock HF et la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT utilisant la fonctionnelle VWN et les bases d'orbitales atomiques 6-31G, 6-31G* et 6-31G**, ont montré que les angles $\angle XPX$ dans les phosphazènes cycliques sont diminué avec l'augmentation de l'électronégativité de l'atome d'halogène substitué sur l'atome de phosphore.

Le calcul du RMSD (root-mean-square deviation RMSD) permet de comparer les angles de valences calculées et leurs valeurs expérimentales. Les valeurs du RMSD obtenues pour toutes les méthodes sont présentées sur le tableau 3.1. On note un accord acceptable (0.98 à 3.07°) entre les valeurs expérimentales et des résultats des différentes méthodes.

3.2.3 Angles dièdres

Dans ces phosphazènes cycliques, on s'intéresse à l'angle dièdre qui définit par les quatre atomes successifs du phosphore P et de l'azote N. L'ensemble de ces angles dièdres est nul. Pas des écarts

remarquables entre les différentes méthodes de calcul. Ces valeurs montrent la planéité de ces cycles.

La planéité de ces structures a été démontrée dans plusieurs études. G. Trinquier [23] utilise un calcul SCF et d'interaction de configuration CI avec la base d'orbitale atomique double-zéta (DZ) pour déterminer la stabilité et la structure des phosphazènes cycliques. V. Mora et *al* [24] en 2002 ont utilisé la méthode semi-empirique AM1 [25] et PM3 [26] pour déterminer ces propriétés structurales. H. Sabzyan et *al* en 2003 [5] ont étudié la structure moléculaire, la stabilité thermochimique, spectres de vibration et RMN de phosphazènes cycliques (NPX₂)₃ utilisant la DFT avec la fonctionnelle B3LYP. Les résultats structuraux montrent que l'ensemble de ces phosphazènes a des structures planes.

3.3 Propriétés électriques

3.3.1 Polarisabilité

La polarisabilité moyenne a été calculée à partir des composantes de polarisabilité par la formule [27] :

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (9)$$

et l'anisotropie de la polarisabilité par la formule:

$$|\Delta\alpha| = \sqrt{\frac{1}{2} \left[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{xx} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 \right]} \quad (10)$$

Un calcul avec la fonctionnelle PBE est plus approprié d'après l'article d'Adamo et *al* [28]. En plus cette fonctionnelle nécessite un temps de calcul plus faible par rapport aux autres fonctionnelles. Par conséquent, notre choix s'est porté sur la fonctionnelle PBE. On l'utilise pour étudier l'effet de différents types des bases d'orbitales atomiques sur les polarisabilités de nos molécules.

Tab 3.2 : Effets du choix des bases d'orbitales atomiques sur la polarisabilité vibrationnelle, moyenne et l'anisotropie de la polarisabilité en u.a de $(NPX_2)_3$ avec X=H, Br, Cl et F. ($1 \text{ a.u.} = 1.6488 \times 10^{-41} \text{ C}^2 \text{ m}^2 \text{ J}^{-1} = 0.14818 \text{ \AA}^3$); calcul PBE

	Base	α_{xx}^v	α_{yy}^v	α_{zz}^v	$\langle \alpha \rangle$	$ \Delta \alpha $
(PNH ₂) ₃	6-31G	89.12	89.87	43.54	74.17	45.95
		81.64 ^a	18.03 ^a	33.90 ^a	44.61 ^a	57.19 ^a
	6-31G*	55.45	55.63	62.85	57.97	7.31
	6-31+G	90.71	91.47	45.51	75.89	45.58
	6-31+G*	58.24	58.42	62.19	59.61	3.86
	6-311G	79.96	80.67	47.07	69.23	33.25
	6-311G*	58.79	58.99	71.85	63.21	12.96
	6-311+G*	58.40	58.58	68.84	61.94	10.32
	6-311++G**	58.02	57.16	66.12	60.01	8.54
	cc-pVDZ	52.86	53.04	27.78	44.56	25.17
cc-pVTZ	52.96	54.01	28.72	45.23	24.77	
Aug-cc-pVDZ	52.94	54.00	28.70	45.21	24.78	
(PNBr ₂) ₃	6-31G	94.59	94.82	76.11	88.50	18.59
	6-31G*	58.85	59.70	58.94	59.16	12.23
	6-31+G	92.72	92.41	78.31	87.81	14.25
	6-31+G*	62.21	62.22	62.98	62.47	0.76
	6-311G	82.71	82.44	69.32	78.14	13.25
	6-311G*	63.22	63.23	63.97	73.47	0.74
	6-311+G*	62.75	62.74	62.97	62.82	0.22
	6-311++G**	62.75	62.74	62.97	62.82	0.22
	cc-pVDZ	58.39	58.48	58.00	58.29	0.28
	cc-pVTZ	58.37	58.47	57.48	58.44	0.97
Aug-cc-pVDZ	58.35	58.45	57.44	58.08	0.96	
(PNCl ₂) ₃	6-31G	80.27	80.32	62.13	74.24	15.42
	6-31G*	42.21	41.89	32.15	38.75	8.50
	6-31+G	75.26	75.36	45.32	65.31	25.45
	6-31+G*	44.21	44.20	24.65	37.68	16.61
	6-311G	64.58	64.54	36.45	55.19	23.90
	6-311G*	45.98	45.97	27.14	39.69	16.00
	6-311+G*	45.75	45.87	27.10	39.57	15.86
	6-311++G**	45.75	45.87	27.10	39.57	15.86
	cc-pVDZ	41.75	41.89	28.11	37.25	11.15
	cc-pVTZ	41.91	42.01	29.14	37.68	11.37
Aug-cc-pVDZ	42.14	43.25	29.24	38.21	10.56	
(PNF ₂) ₃	6-31G	83.64	83.04	40.62	69.1	42.72
	6-31G*	39.79	39.79	22.93	34.17	16.85
	6-31+G	72.71	72.52	42.65	62.62	29.96
	6-31+G*	41.59	41.59	24.30	35.82	17.29
	6-311G	62.12	61.97	35.30	53.13	26.74
	6-311G*	43.60	43.57	25.97	37.71	17.61
	6-311+G*	43.42	43.39	25.66	37.49	17.73
	6-311++G**	43.42	43.39	25.66	37.49	17.73
	cc-pVDZ	44.01	44.62	26.27	38.04	18.25
	cc-pVTZ	44.26	44.92	26.87	38.45	19.00
Aug-cc-pVDZ	45.11	45.17	27.05	38.87	19.22	
(PN(NH ₂) ₂) ₃	AM1 ^b				47.9	
(PN(NHCH ₃) ₂) ₃	AM1 ^b				103.1	
(PN(N(CH ₃) ₂) ₂) ₃	AM1 ^b				166.95	

^a Pour des phosphazènes linéaires (PPP Hamiltonian) [29]

^b Pour des phosphazènes cycliques similaires (calcul AM1) [10]

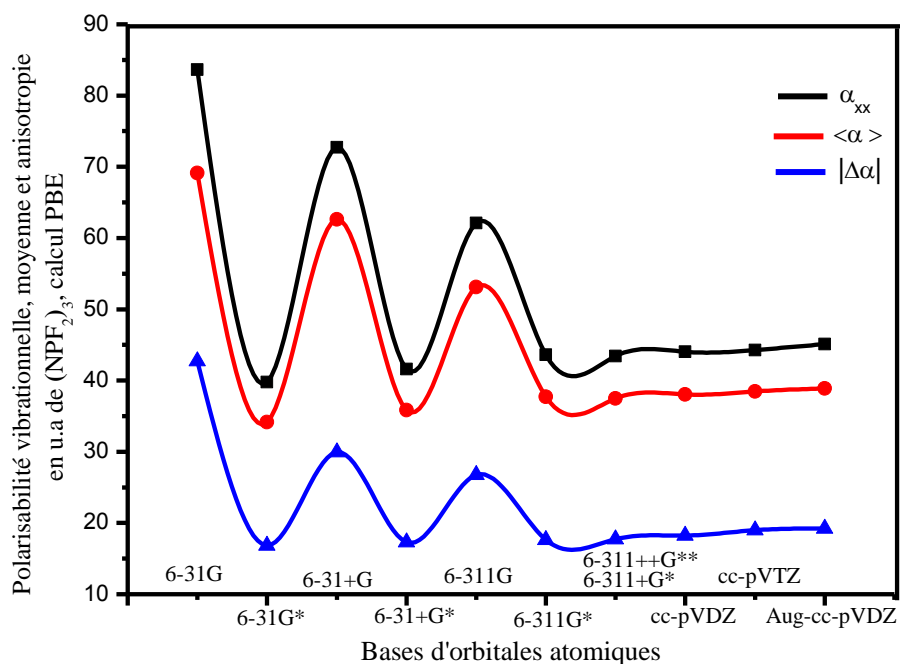


Figure 3.2 : Effets de choix des bases sur la polarisabilité vibrationnelle, moyenne et l'anisotropie de la polarisabilité en u.a de $(\text{NPF}_2)_3$; calcul PBE

Selon la base d'orbitales atomiques utilisée, la polarisabilité moyenne varie de 69.1 (6-31G) à 37.49 a.u (6-311++G*), 74.17 (6-31G) à 61.94 a.u (6-311++G*), 74.24 (6-31G) à 39.57 a.u (6-311++G*) et 88.50 (6-31G) à 62.82 a.u (6-311++G*) pour $(\text{PNF}_2)_3$, $(\text{PNH}_2)_3$, $(\text{PNCl}_2)_3$ et $(\text{PNBr}_2)_3$, respectivement, quand on utilise la fonctionnelle PBE. Ces variations révèlent l'effet de la taille de la base sur cette propriété.

L'ajout de l'orbitale de polarisation p tend à augmenter la polarisabilité moyenne $\langle \alpha \rangle$, ainsi que l'anisotropie de la polarisabilité. Nos résultats sont proches de ceux obtenus avec la méthode AM1 pour les phosphazènes cycliques $(\text{PN}(\text{NH}_2)_2)_3$, $(\text{PN}(\text{NHCH}_3))_3$ et $(\text{PN}(\text{N}(\text{CH}_3)_2))_3$ par K. F. Ferris et *al* [10]. La différence est dépendante de la nature de substituants et sur le niveau de la théorie employée.

3.3.1.1 Contributions vibrationnelles

Le tableau 3.3 résume les résultats des contributions vibrationnelles et électroniques à la polarisabilité calculées aux niveaux HF, PBE, B3LYP, CAM-B3LYP, LC-BLYP et wB97XD utilisant la base 6-311++G**.

Tab 3.3 : Valeurs des contributions vibrationnelles et électroniques à la polarisabilité en u.a évaluées à différents niveaux de calcul avec la base 6-311++G**.

		Vibrationnelle			Electronique			$\alpha_{xx}^e/\alpha_{xx}^v$
		α_{xx}^v	α_{yy}^v	α_{zz}^v	α_{xx}^e	α_{yy}^e	α_{zz}^e	
(PNH ₂) ₃	HF	63.75	63.71	31.56	68.44	68.43	51.90	1.07
	PBE	30.36	30.34	34.99	76.87	76.86	54.69	2.53
	B3LYP	30.35	30.33	43.90	76.77	76.76	54.58	2.52
	CAM-B3LYP	30.26	30.24	33.64	76.62	76.62	54.28	2.53
	LC-BLYP	29.11	29.08	31.90	75.11	75.11	53.75	2.58
	wB97XD	28.97	28.97	30.78	74.00	74.02	52.87	2.55
(PNBr ₂) ₃	HF	70.11	79.22	79.30	80.25	64.32	64.21	1.14
	PBE	44.72	58.70	58.70	191.66	177.47	177.46	4.28
	B3LYP	44.62	58.59	58.59	191.52	177.32	177.34	4.92
	CAM-B3LYP	44.01	58.46	58.42	190.64	175.94	177.01	4.33
	LC-BLYP	43.23	57.37	57.36	190.00	174.11	176.43	4.39
	wB97XD	42.87	56.32	56.32	189.44	174.08	175.77	4.41
(PNCl ₂) ₃	HF	55.22	65.32	67.98	123.70	115.04	115.04	2.24
	PBE	43.01	56.98	57.05	134.09	131.05	131.58	3.11
	B3LYP	42.89	56.88	56.89	134.00	130.88	131.44	3.12
	CAM-B3LYP	42.55	56.88	56.86	133.97	130.74	130.74	3.14
	LC-BLYP	41.87	55.56	55.56	132.65	130.00	130.01	3.16
	wB97XD	40.98	54.89	54.87	132.01	129.13	129.16	3.22
(PNF ₂) ₃	HF	44.01	43.99	26.47	59.27	59.26	43.75	1.34
	PBE	33.22	30.14	18.22	75.25	75.22	69.14	2.26
	B3LYP	33.12	30.01	18.11	75.12	75.09	69.01	2.26
	CAM-B3LYP	32.29	31.32	19.32	74.25	74.00	68.04	2.29
	LC-BLYP	31.78	30.60	18.45	73.22	73.33	67.65	2.30
	wB97XD	30.45	30.01	18.01	72.21	72.87	66.11	2.37

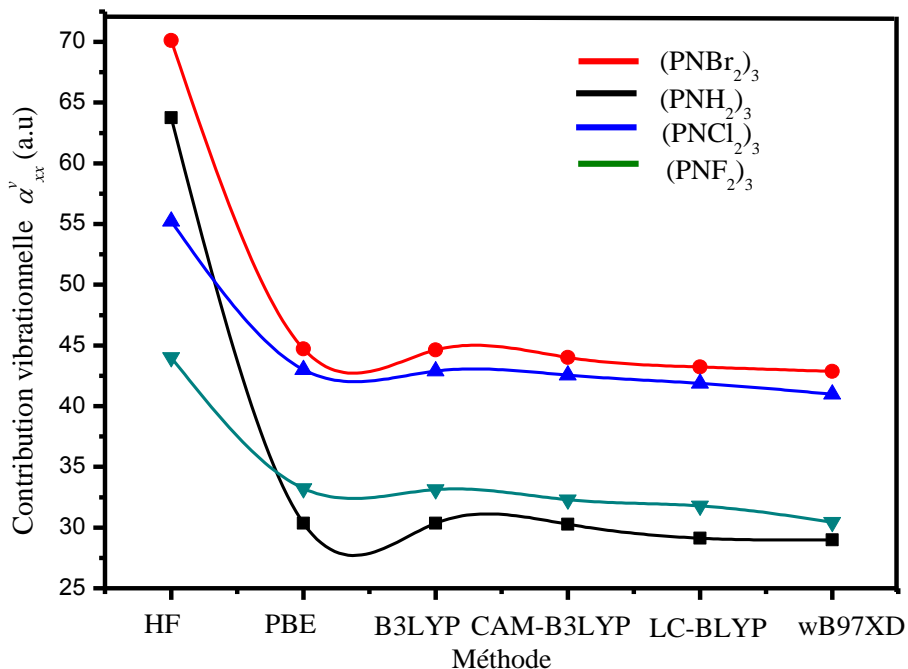


Figure 3.3 : Contributions vibrationnelles α_{xx}^v en u.a évaluées au niveau 6-311++G**

Les résultats de calcul de la contribution vibrationnelle à la polarisabilité montrent que lors du passage des fonctionnelles traditionnelles PBE et B3LYP aux fonctionnelles à longues portées CAM-B3LYP, LC-BLYP et wB97XD, que des faibles changements sont observés. Les résultats montrent que dans l'ensemble des molécules, les valeurs des contributions vibrationnelles à la polarisabilité α obtenus avec l'approche HF sont élevées par rapport à celles obtenus avec les fonctionnelles traditionnelles PBE et B3LYP et de même aux fonctionnelles à longues portées CAM-B3LYP, LC-BLYP et wB97XD, allant de 63.75, 70.11, 55.22 u.a, et de 44.01 aux 30.35, 44.62, 42.89, et de 33.12 u.a des valeurs de α_{xx}^v pour l'ensemble des phosphazènes cycliques (PNH₂)₃, (PNBr₂)₃, (PNCl₂)₃, et (PNF₂)₃ respectivement. Ceci peut être attribué à la corrélation électronique introduite par l'ensemble des fonctionnelles DFT utilisées.

Remarquons que, quelle que soit la molécule phosphazène, la méthode HF donne des résultats les plus élevés. L'ordre α^v (PNH₂)₃ < α^v (PNF₂)₃ < α^v (PNCl₂)₃ < α^v (PNBr₂)₃ est obtenu, pour les différents calculs DFT.

3.3.1.2 Contributions électroniques

L'analyse des résultats du tableau 3.3 montre que, de même pour les contributions vibrationnelles, les valeurs des contributions électroniques à la polarisabilité α dépendent du type de la méthode utilisée. La corrélation électronique prise en compte dans les calculs DFT avec les fonctionnelles soit de type B3LYP et PBE où des fonctionnelles CAM-B3LYP, LC-BLYP et wB97XD a un effet important.

Les valeurs de rapport entre les contributions vibrationnelles et électroniques $\frac{\alpha_{xx}^e}{\alpha_{xx}^v}$ dépendent essentiellement au niveau de la théorie appliquée; ces constatations sont confirmées par d'autres études comme celle de M. Torrent-Sucarrat *et al* [30] et d'autres études pour des molécules conjuguées [31]. Les résultats montrent que la polarisabilité électronique α^e change avec la nature de l'halogène substitué contrairement à sa contrepartie vibrationnelle α^v . De même pour la contribution vibrationnelle ; le hexasubstitué (PNBr₂)₃ montre une très grande valeur de la contribution électronique à la polarisabilité α^e .

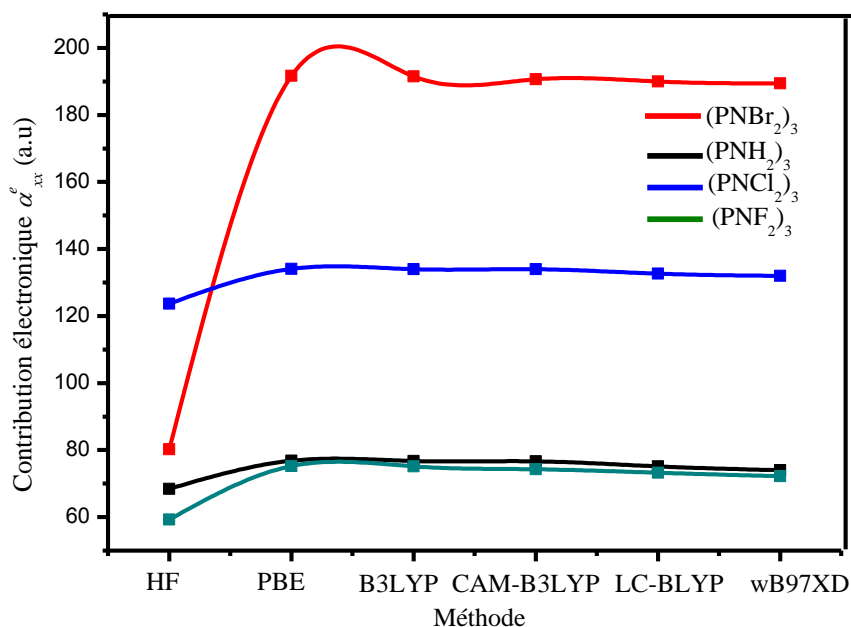


Figure 3.4 : Contributions électroniques α_{xx}^e en u.a évaluées au niveau 6-311++G**.

3.3.2 Moment dipolaire et hyperpolarisabilité

Il est bien connu que les molécules conjuguées ont en général un effet d'optique nonlinéaire (ONL) beaucoup plus important que celui des molécules non conjuguées, indiquant une contribution dominante des électrons π -délocalisés. L'asymétrie et la délocalisation du système d'électrons π sont responsables du moment dipolaire induit, de polarisabilité et de l'hyperpolarisabilité du premier ordre β . Nos molécules $(\text{PNX}_2)_3$ sont totalement symétriques.

Une grande symétrie de toutes les structures $(\text{PNH}_2)_3$, $(\text{PNBr}_2)_3$, $(\text{PNCl}_2)_3$ et $(\text{PNF}_2)_3$, qui présentent un arrangement cyclique plan (groupe de symétrie D_{3h}), avec plutôt de petits écarts à la planéité parfaite. Cette symétrie est clairement révélée par le moment dipolaire presque nul et les premières hyperpolarisabilités nulles. Les valeurs nulles des moments dipolaires ont été montrées par H. Sun et *al* [4] utilisant des calculs DFT/VWN pour le $(\text{PNH}_2)_3$.

Utilisant des calculs avec la méthode de perturbation de Møller-Plesset d'ordre deux MP2 qui prennent en compte de la corrélation électronique. T. Kupka et *al* [32] ont confirmés que les moments dipolaires sont non nuls pour des phosphazènes cycliques non plans type $(\text{PHNH})_3$, $(\text{PFNF})_3$, $(\text{PCINCl})_3$ et $(\text{PBrNBr})_3$ avec des valeurs de 1,237, 2,285, 2,736 et 3.094 D respectivement.

Exactement, des résultats similaires pour la première hyperpolarisabilité β ont été obtenu par K. F. Ferris et *al* [10] pour des phosphazènes cycliques similaires $(\text{PN}(\text{NH}_2)_2)_3$, $(\text{PN}(\text{NHCH}_3)_2)_3$, et $(\text{PN}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$ utilisant un calcul semi-empirique AM1 en phase gazeuse, les valeurs correspondantes pour tous ces phosphazènes cycliques similaires sont nulles.

3.4 Analyse des orbitales moléculaires HOMO-LUMO

On se propose d'analyser les orbitales HOMO et LUMO obtenues à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité utilisant la fonctionnelle B3LYP et la base d'orbitale atomique 6-31G*. On a visualisé les surfaces d'isodensité de ces orbitales en utilisant le logiciel Gaussview. On a aussi calculé les $\text{gap}|\text{HOMO-LUMO}|$.

À première vue, nous remarquons pour l'ensemble des phosphazènes cycliques étudiés $(\text{NPH}_2)_3$, $(\text{NPNCl}_2)_3$, $(\text{NPNF}_2)_3$ et $(\text{NPBr}_2)_3$ ont un écart énergétique supérieur à 100 kcal/mole séparent les orbitales les plus hautes occupées HOMOs et les orbitales les bases vacantes LUMOs avec des valeurs de (158.76, 133.66, 207.85 et 110.44 kcal/mole) respectivement.

Pour le $(\text{NPH}_2)_3$, la surface d'isodensité de l'orbitale HOMO (figure 3.5) montre un caractère π localisée majoritairement sur l'orbitale $2p_z$ de l'azote, avec une participation qui n'est pas

négligeable de l'orbitale 2s des hydrogènes. La densité électronique de cette orbitale est répartie sur l'entité cyclique. Dans le cas de la LUMO, cette orbitale montre un caractère π liant marqué avec une densité électronique délocalisée sur le système conjugué. Dans cette orbitale on note une contribution majoritaire des orbitales $4p_x$ et $4p_y$ du phosphore et de petites contributions des atomes d'azotes adjacents.

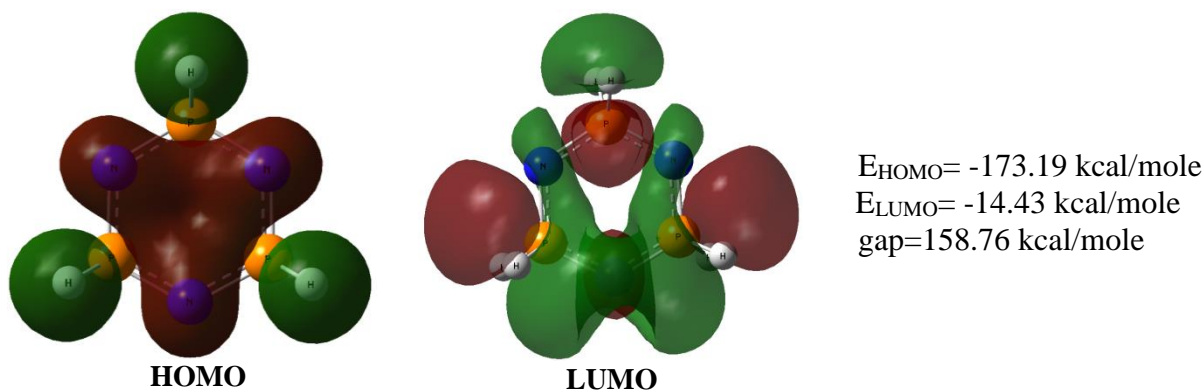


Figure 3.5 : Orbitales HOMO et LUMO de $(\text{NPH}_2)_3$

Pour le $(\text{NPCl}_2)_3$, au niveau de la HOMO (figure 3.6), la densité électronique n'est pas totalement symétrique sur le cycle. Cette orbitale montre un caractère π localisée majoritairement sur l'orbitale $2p_z$ de l'azote, avec une faible contribution mais non négligeable des orbitales $3p_y$ de chlore. De même pour la LUMO, l'analyse des coefficients d'orbitale moléculaire et la surface d'isodensité de cette orbitale montre un caractère σ liant localisée sur l'orbitale $3s$ et $4s$ de phosphore avec une très faible participation des orbitales $3s$ des atomes d'azote.

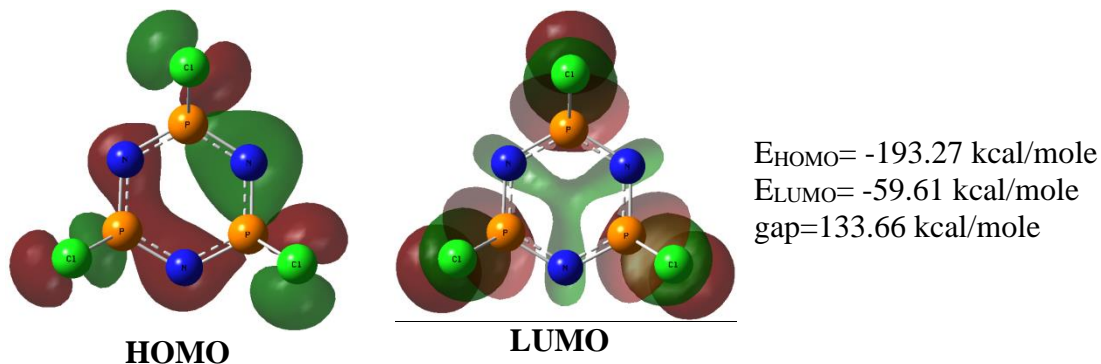


Figure 3.6 : Orbitales HOMO et LUMO de $(\text{NPCl}_2)_3$

La surface d'isodensité de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée HOMO de $(\text{NPF}_2)_3$ (figure 3.7) montre un caractère π avec une densité électronique symétrique et délocalisée sur les deux liaisons phosphazènes (PN) du système conjugué. Cette orbitale est centrée sur l'orbitale

$2p_z$ de l'azote N avec des contributions non négligeables des orbitales $2p_z$ de trois atomes de fluor F. Par contre, la LUMO montre une densité électronique délocalisée sur l'ensemble de la molécule, avec une participation majeure des orbitales 3s et 4s des atomes de phosphore P d'une part, et les orbitales 3s des atomes d'azote N d'autre part. Une contribution non importante des orbitales $2p_z$ et $3p_z$ des trois atomes de fluor F a été notée.

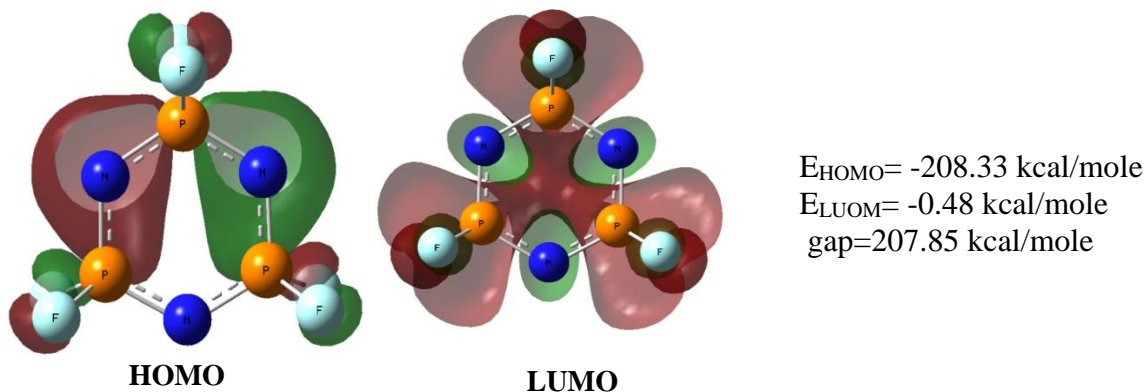


Figure 3.7 : Orbitales HOMO et LUMO de $(\text{NPF}_2)_3$

La représentation de la HOMO de l'héxabromocyclotriphosphazène $(\text{NPBr}_2)_3$ (figure 3.8) montre que sa densité électronique n'est pas symétrique, avec la contribution des orbitales $2p_z$ et $3p_z$ des atomes d'azote et de faibles contributions des orbitales $9p_y$ des atomes de brome Br. Nos calculs indiquent que l'orbitale LUMO est centrée sur une grande partie de l'entité phosphazène. La densité électronique de cette orbitale est symétrique. Cette orbitale montre un caractère liant σ localisée majoritairement sur les orbitales 3s et 4s de phosphore avec une très faible participation des orbitales 1s des atomes d'azote.

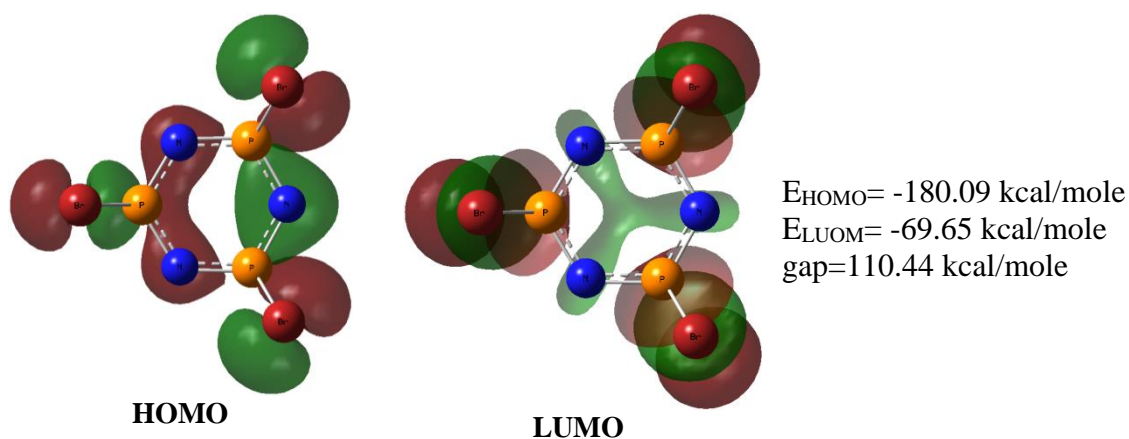


Figure 3.8 : Orbitales HOMO et LUMO de $(\text{NPBr}_2)_3$

D'après les surfaces d'isodensité des orbitales frontières HOMO et LUMO, on constate que la symétrie est bien reflétée dans la répartition de la densité électronique de ces orbitales moléculaires frontières au sein de ces phosphazènes cycliques.

La HOMO et la HOMO-1 présentant des énergies très proches: $(\text{NPH}_2)_3$ (-173.19, -185.11), $(\text{NPF}_2)_3$ (-208.33, -208.33), $(\text{NPCl}_2)_3$ (-193.27, -193.27) et de $(\text{NPBr}_2)_3$ (-180.09, -180.09). De même les LUMO et LUMO+1 dans le $(\text{NPH}_2)_3$ (-14.43, -14.43), $(\text{NPF}_2)_3$ (-0.48, 21.35), et le $(\text{NPBr}_2)_3$ (-69.65, -45.18) sont très proches en énergie. D'où on peut dire que ces niveaux sont dégénérés. D'après une étude théorique, N. Hergué et *al* [33] ont trouvé des différences d'énergie des orbitales frontières de mêmes valeurs. L'ensemble de ces orbitales avec leurs valeurs énergétiques sont présentés dans les figures suivantes (figure 3.9 à la figure 3.12).

L'analyse de ces résultats montre que la densité électronique dans la HOMO-1 de $(\text{NPH}_2)_3$ (figure 3.9) est répartie d'une manière symétrique. L'analyse des coefficients d'orbitale moléculaire HOMO-1 et leurs surfaces d'isodensité montre que cette orbitale est localisée majoritairement sur l'orbitale $2p_z$ et $3p_z$ de l'azote N. Une contribution assez faible des orbitales s des hydrogènes a été remarquée. Dans la LUMO+1, la densité électronique est répartie complètement d'une manière symétrique sur l'entité cyclique. Cette orbitale montre un caractère σ . Des contributions majeures des orbitales atomiques $3s$ de l'azote ont été notées d'une part, et des faibles contributions ont été remarquées des atomes adjacents d'autre part.

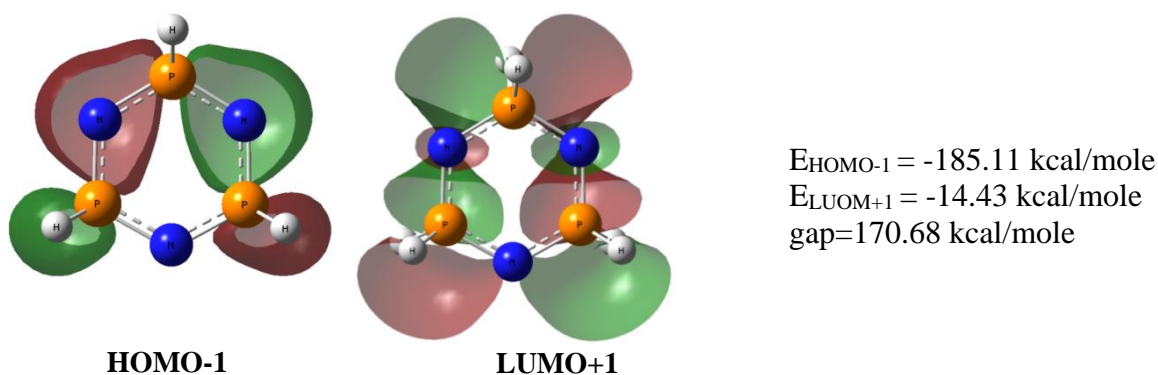


Figure 3.9 : Orbitales HOMO-1 et LUMO+1 de $(\text{NPH}_2)_3$

Pour le hexafluorocyclotriphosphazène $(\text{NPF}_2)_3$, la surface d'isodensité de la HOMO-1 (figure 3.10) montre un caractère π . La répartition de cette orbitale n'est pas symétrique au sein de la molécule. Elle est majoritairement concentrée sur la liaison PN, avec les orbitales $2p_z$ et $3p_z$ des atomes de l'azote avec des contributions qui ne sont pas négligeables des orbitales $2p_x$ des fluores. Dans le cas de la LUMO+1, la surface d'isodensité montre un caractère liant type π . Cette orbitale

est majoritairement concentrée sur les liaisons PN, avec les orbitales $3p_z$ et $4p_z$ des atomes de phosphore avec des contributions des orbitales $3p_z$ des azotes. La contribution des orbitales $3s$ des atomes de fluor F n'est pas négligeable. Présentant les mêmes valeurs des énergies, la LUMO et LUMO+1 peuvent être considérées comme deux niveaux dégénérés. Utilisant des méthodes quantochimiques telle que Hartree-Fock et Møller-Plesset d'ordre deux MP2, R. Jaeger et *al* [34] ont montré que le rapprochement des énergies des orbitales HOMO et HOMO-1 avec une différence de 0 à 1.93 eV dans des thionylphosphazènes et les carbophosphazènes signifie que ces orbitales sont dégénérées.

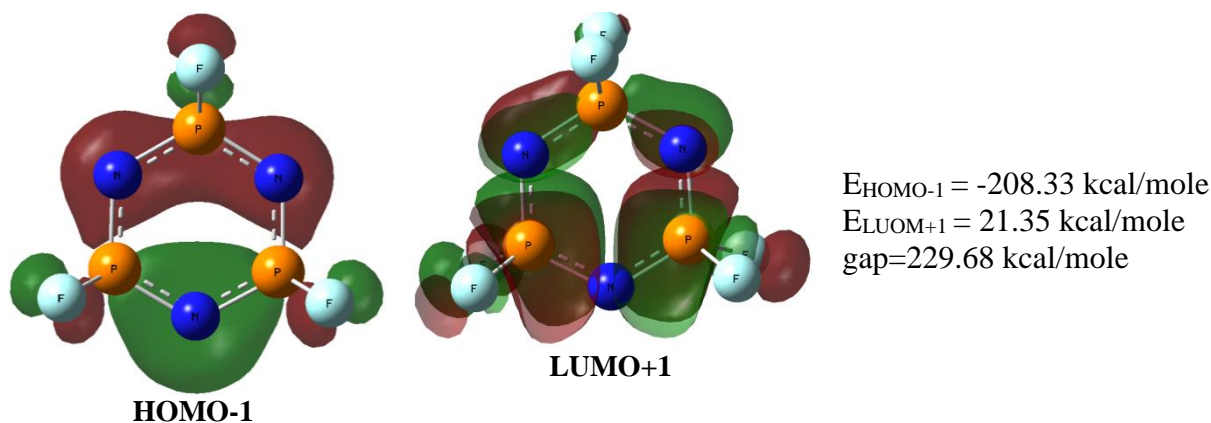


Figure 3.10 : Orbitales HOMO-1 et LUMO+1 de $(\text{NPF}_2)_3$

L'analyse de résultats montre que la densité électronique de la HOMO-1 de hexabromocyclotriphosphazène $(\text{NPBr}_2)_3$ (figure 3.11) est répartie d'une manière symétrique. La surface d'isodensité de l'orbitale HOMO-1 montre un caractère liant type π localisée majoritairement sur les orbitales $2p_z$ et $3p_z$ de l'azote N avec des contributions faibles des orbitales $9p_x$ et $9p_y$ du brome Br. Ainsi pour la LUMO+1, cette orbitale montre un caractère σ liant localisée majoritairement sur l'orbitale $3s$ et $4s$ des atomes de phosphore P, avec une participation faible des orbitales $4p_y$ de phosphore P. La densité électronique est répartie sur l'entité cyclique.

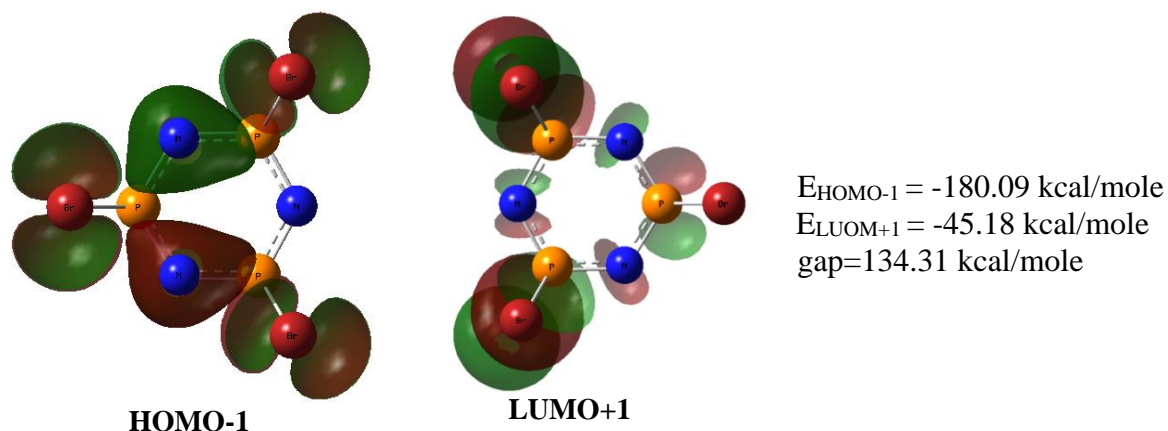


Figure 3.11 : Orbitales HOMO-1 et LUMO+1 de $(\text{NPBr}_2)_3$

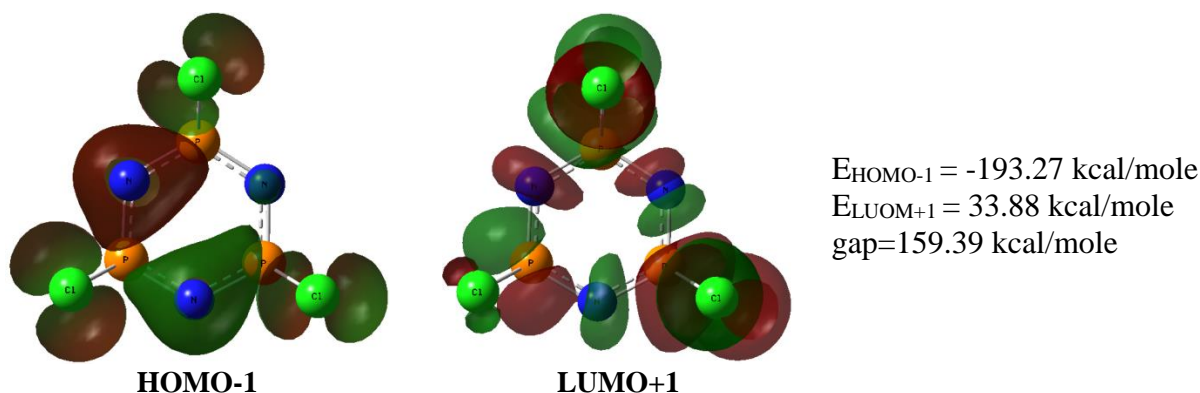


Figure 3.12 : Orbitales HOMO-1 et LUMO+1 de $(\text{NPCL}_2)_3$

Pour l'hexachlorocyclotriphosphazène $(\text{NPCL}_2)_3$, la surface d'isodensité de la HOMO-1 (figure 3.11) montre un caractère liant π . La répartition de cette orbitale est symétrique. Elle est majoritairement concentrée sur les deux liaisons PN, avec les orbitales $2p_z$ et $3p_z$ des atomes de l'azote avec des contributions qui ne sont pas négligeables des orbitales $3p_x$ et $3p_y$ des atomes de chlore Cl. Dans le cas de la LUMO+1, la surface d'isodensité montre un caractère liant σ . Cette orbitale est majoritairement concentrée sur les orbitales $3s$ et $4s$ de phosphore P d'une part, et les orbitales $4s$ du chlore Cl d'autre part. La contribution des orbitales $3s$ de l'azote est négligeable.

D'après les valeurs des énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO de phosphazènes cycliques $(\text{NPX}_2)_3$, l'écart énergétique entre la LUMO et la HOMO est fort, qui ne facilite pas le transfert des électrons entre les orbitales. Ce dernier point, couplé avec l'effet de la symétrie de molécules, explique les valeurs nulles des hyperpolarisabilités du premier ordre de ces phosphazènes cycliques.

3.5 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons étudié les paramètres structuraux, la contribution électronique et vibrationnelle à la polarisabilité α , la polarisabilité moyenne, l'anisotropie de la polarisabilité, les contributions électroniques et vibrationnelles à la première hyperpolarisabilité β de l'hexahalogénotriphosphazènes cycliques $(\text{NPX}_2)_3$ avec $\text{X}=\text{H}$, Br, Cl et F, obtenus en utilisant les méthodes HF et DFT.

Nous avons montré que, ces simulations numériques permettent d'obtenir des informations fiables sur la structure géométrique et l'effet de la substitution par des halogènes sur les propriétés d'optique nonlinéaire. Dans le cas de cette série de phosphazènes cycliques $(\text{NPX}_2)_3$ avec $\text{X}=\text{H}$, Br, Cl et F, les valeurs de tous des liaisons PN identiques obtenus sont un signe d'aromaticité dans ces composés. Les résultats de paramètres structuraux présentés dans ce document sont en accord avec d'autres calculs théoriques, et des données expérimentales. Les résultats indiquent également que, les paramètres optimisés au niveau de chaque méthode sont qualitativement similaires.

Au cours de l'étude des phosphazènes cycliques $(\text{NPX}_2)_3$, le changement des bases d'orbitales atomiques et l'inclusion de la corrélation électronique, en allant de la méthode Hartree-Fock aux niveaux DFT (PBE, B3LYP, CAM-B3LYP, LC-BLYP et wB97XD), conduit à des variations des contributions vibrationnelles et électroniques à la polarisabilité. Des faibles changements sont observés lors du passage des fonctionnelles traditionnelles PBE et B3LYP à des fonctionnelles corrigées à longue portée CAM-B3LYP, LC-BLYP et wB97XD pour le calcul des propriétés optiques linéaires et nonlinéaires de ces phosphazènes cycliques.

Nous nous sommes intéressées aux relations entre le moment dipolaire μ , la première hyperpolarisabilité β et la symétrie des molécules. Dans ce cas, les structures obtenues sont planes de symétrie D_{3h} pour l'ensemble des phosphazènes cycliques. Ils ont tous des moments dipolaires nuls et des hyperpolarisabilités du premier ordre nulles calculées au niveau *abinitio* (HF) et DFT. Excellent accord est obtenu entre ces résultats et ceux calculés pour ces phosphazènes cycliques et autres phosphazènes similaires.

L'analyse des orbitales moléculaires frontières les plus hautes occupées HOMOs et celles les plus basses vacantes LUMOs, montre que les orbitales occupées HOMO et HOMO-1 sont majoritairement délocalisées sur les liaisons phosphazènes PN.

La zone d'énergie interdite aux électrons, située entre la HOMO et la LUMO et que l'on nomme gap, peut-être de largeur très variable selon les systèmes. On effet, contrairement aux

phosphazènes linéaires, ces phosphazènes cycliques ont un gap élevé. Et donc les électrons ne peuvent pas passer facilement de l'HOMO à la LUMO, et donc un faible transfert de charge a été noté. Les nulles valeurs des hyperpolarisabilités de ces phosphazènes cycliques qui dépendent au transfert de charge expliquent la dépendance entre les fortes valeurs du gap|HOMO-LUMO| et les faibles valeurs des hyperpolarisabilités du premier ordre β . La symétrie des molécules couplées avec les fortes valeurs des gap|HOMO-LUMO| expliquent les faibles valeurs des hyperpolarisabilités du premier ordre de ces phosphazènes cycliques.

Références

- [1] R. P. Singh, A. Vij, R. L. Kirchmeier et J. M. Shreeve, *Inorg. Chem*, 2000, 39, 375-377.
- [2] N. Asmafiliz, E. Ilter, M. Isklan, Z. Kilic, B. Tercan et N. Asmafiliz, *J. Mol. Struc*, 2007, 832, 172-183.
- [3] M. Breza et S. Biskupic, *J. Mol. Struc (Theochem)*, 1995, 332, 277-281.
- [4] H. Sun, P. Ren et J. R. Fried, *Computational and theoretical polymer Science*, 1998, 8, 229-246.
- [5] H. Sabzyan et Z. Kalantar, *J. Molecul. Struct. (Theochem)*, 2003, 663, 149.
- [6] A. Schulz et al, *Internet Electron. J. Mol. Des*, 2003, 2, 653-677.
- [7] V. Luan, A. M. Penda. A. Costales, G. A. Carriedo et F. J. G. Alonso, *J. Phys. Chem. A*, 2001, 105, 5280-5291.
- [8] IvaI. I. Vorontsov, D. R. Tur, V. S. Papkov, M. Y. Antipin et I. Vorontsov, *J. Mol. Struc*, 2009, 928, 1-11.
- [9] A. Ellass, G. Vergoten, P. Dhamelincourt et R. Becquet, *Elec. J. Theo. Chem*, 1997, 2, 11-23.
- [10] K. F. Ferris, W. D. Samuels, Y. Morita et G. J. Exarhos, *Mat. Res. Soc*, 1995, 374.
- [11] D. W. J. Cruiskshank, *Acta. Crystallogr*, 1964, 17, 671.
- [12] M. L. Abdellatif, B. Maouche, Y. Belmiloud, N. Triaki et M. Brahim, *Open Struct. Biol. J*, 2009, 3, 26-33.
- [13] W. C. Lu et C. C. Sun, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 2002, 539, 1.
- [14] T. M. Klapötke et A. Schulz, *Abinitio methods in Main Group Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1998.
- [15] H. Sabzyan et Z. Kalantar, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 2003, 663, 149-157.
- [16] V. Mora et E. A. Castro, *Chem. Pap*, 2002, 5, 250-255.
- [17] H. R. Allcock, *Phosphorus-nitrogen Compounds Cyclic, Linear and High Polymeric Systems*, Academic Press, New York, 1972.
- [18] W. M. Daugill, *Phosponitrilic derivatives, Part X*, *J. Chem. Soc*, 1963.
- [19] E. Giglio, *Ric. Sci*, 1960, 30, 721.
- [20] G. J. Bullen, *J. Chem. Soc. A*, 1971, 1450-1453.
- [21] E. Giglio et R. Puliti, *Acta. Cristallogr*, 1967, 22, 304-307.
- [22] H. Zoer et A. J. Wagner, *Acta. Crystallogr. B26*, 1970, 1812-1819.
- [23] G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc*, 1986, 108, 586.
- [24] E. A. Castro et V. Mora, *Chem. Pap*, 2002, 4, 56.
- [25] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy et J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc*, 1985, 107, 13.

- [26] J. J. P. STEWART, J. COMP. CHEM, 1989, 10, 209.
- [27] C. J. F. Bottcher, Theory of Electric Polarisation, Elsevier, Amsterdam, 1973.
- [28] C. Adamo et al, Chem. Phys. Lett, 1999, 307, 265-271.
- [29] P. C. Jha, A. Krishnan, P. K. Das et S. Ramasesha, J. Chem. Phys, 2002, 117, 2873.
- [30] M. T. Sucarrat, M. Sola, M. Duran, J. M. Luis et B. Kirtman, J. Chem. Phys, 2003, 118, 711.
- [31] R. Zalesny, M. Papadopoulos, W. Bartkowiak et A. Kaczmarek, J. Chem. Phys, 2008, 129, 134310.
- [32] T. Kupka, K. Pasterny, G. Pasterna et K. Brandt, J. Mol. Struct. (Theochem), 2008, 866, 21-26.
- [33] N. Hergué, P. Frère et J. Roncalia, Org. Biomol. Chem, 2011, 9, 588-595.
- [34] R. Jaeger, M. Debowski, I. Manners et G. J. Vancs, Inorganic Chemistry, 1999, 38, 1155.

Chapitre 4

Étude théorique de la structure et des propriétés optiques nonlinéaires d'organophosphazènes

4.1 Étude théorique de la structure et des propriétés optiques nonlinéaires des alkylphosphazènes

4.1.1 Introduction

Dans ce chapitre, notre étude a été consacrée aux organophosphazènes du type π -conjugué faisant intervenir des électrons mobiles susceptibles de passer d'une partie de la molécule à une autre; ce qui constitue un cas de transfert de charge [1]. Ce type de composés présente un fort moment dipolaire, ainsi qu'un fort transfert de charge intramoléculaire, ce qui correspond à une redistribution de charge. Par conséquent, ces molécules peuvent présenter des nonlinéarités quadratiques pouvant être très élevées car la condition de non-centrosymétrie moléculaire est vérifiée par ces systèmes qui sont généralement des systèmes dissymétriques.

Nos composés alkylphosphazènes sont des phosphazènes linéaires de formule générale $(-R_2P=N-)_n$. Le choix de ce type de composés est justifié par leurs stabilités à haute température par rapport aux composés organiques, qui sont très influencés à des températures quelquefois peu élevées. La présence des éléments minéraux dans la structure des phosphazènes rend les liaisons plus fortes et plus résistantes aux attaques que les liaisons carbone-carbone. Cette stabilité thermique réside dans la présence des atomes de phosphores et d'azotes. Ils sont utilisés comme retardateurs de flamme [2] pour un grand nombre de polymères (polyesters, Polyoléfines, PMMA ...). Le degré de polymérisation n $(-R_2P=N-)_n$ peuvent varier à plusieurs milliers d'unité phosphazène. Le groupement R peut être un halogène, alkyle, aryle, amine, alkoxy ou d'autres groupements [3]. Jusqu'ici bon nombre de travaux scientifiques expérimentaux [4-6], et théoriques [7-9] ont été publiés sur l'investigation du polyphosphazènes et ses dérivés. Cet intérêt est dû à l'importance de

ces matériaux dans la fabrication de nouveaux matériaux à des propriétés optiques nonlinéaires intéressantes.

Nous avons entrepris une étude des propriétés structurales et électriques de ce type de composés $(-R_2P=N-)_n$ avec plusieurs groupements -H, -CH₃, -C₂H₅, -CH(CH₃)₂, -C(CH₃)₃ allant de $n=2$ à 10 unités phosphazènes. Pour cela nous avons réalisé des calculs de moment dipolaire, de tenseurs de polarisabilité et des hyperpolarisabilités utilisant la méthode Hartree-Fock et la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT avec les fonctionnelles PBE et CAM-B3LYP. Ce type de phosphazènes linéaires $(-R_2P=N-)_n$ ont été étudiées théoriquement par B. Champagne et *al* [7] où les atomes d'hydrogène ont été remplacés par un atome d'halogène (fluore, chlore et brome). Ces auteurs ont étudié les hyperpolarisabilités du premier ordre statique et dynamique allant de $n=2$ à 8 unités phosphazènes, utilisant l'approche Hartree-Fock et la méthode des perturbations de Møller-Plesset d'ordre deux MP2.

Au cours de ce chapitre, nous avons abordé les points suivants :

- 1- Faire une étude structurale de ces organophosphazènes, ces données structurales recueillies ont été comparées avec des résultats expérimentaux et d'autres résultats théoriques.
- 2- Calcul du moment dipolaire μ , polarisabilité α et hyperpolarisabilité du premier ordre β .
- 3- Étude de l'effet de la géométrie sur les valeurs du moment dipolaire μ et de l'hyperpolarisabilité du premier ordre β .
- 4- Étude des effets des bases d'orbitales atomiques sur le calcul des polarisabilités α .
- 5- Étude de l'influence des substituants donneurs d'électrons sur le moment dipolaire μ , la polarisabilité α , et l'hyperpolarisabilité du premier ordre β de ces organophosphazènes.
- 6- Analyse des orbitales moléculaires frontières HOMOs et LUMOs.

4.1.2 Étude structurale

Les structures géométriques des alkylphosphazènes type $(-R_2P=N-)_n$ avec $n=2$ à 8 ont été optimisées au niveau HF et DFT utilisant la fonctionnelle PBE et la base d'orbitale atomique 6-31G** communément utilisée dans la littérature [10], le choix de cette base est justifié par le fait qu'elle donne de bons résultats en ce qui concerne les paramètres géométriques moléculaires [11], et de même, pour la raison de la taille des différentes structures allant de $n=2$ jusqu'à $n=8$ avec différents groupements. Dans la figure 4.1, on présente les structures des alkylphosphazènes $(-R_2P=N-)_n$ de $n=2$ à 8 avec R= -C₂H₅ optimisées au niveau PBE/6-31G**. Les paramètres

géométriques des structures les plus stables de l'ensemble des phosphazènes linéaires étudiés sont présentés dans le tableau 4.1.

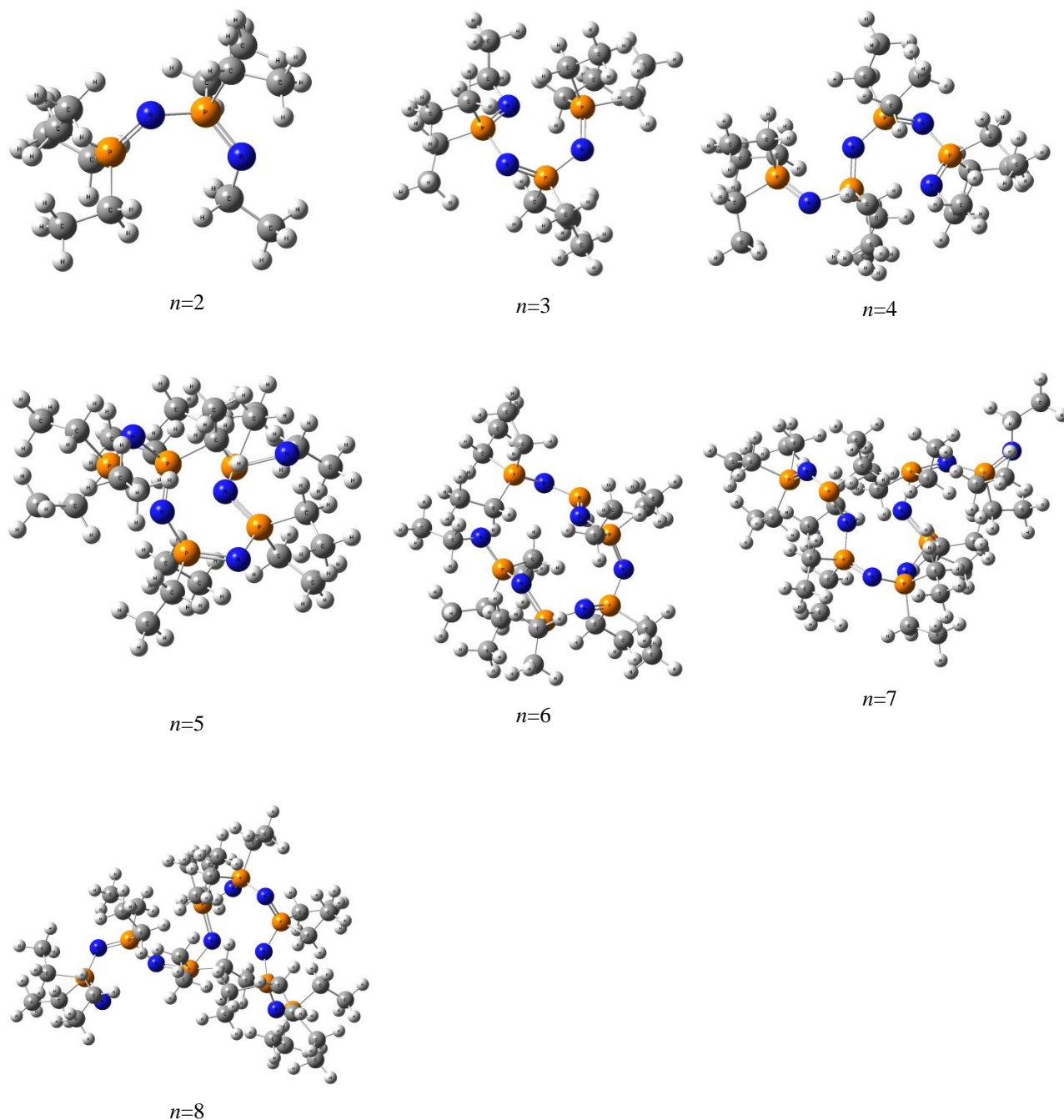


Figure 4.1 : Structure des alkylphosphazènes linéaires $-(R_2P=N)_n-$ avec $n=2$ à 8 optimisées au niveau PBE/6-31G**

4.1.2.1 Distances de liaisons

Nous nous intéressons plutôt à l'analyse des valeurs de la double liaison P=N qui caractérise la fonction phosphazène. Cette liaison nous a semblé particulièrement adaptée, car elle caractérise nos composés. C'est pour cette raison on souhaite d'analyser les valeurs de cette liaison obtenus

avec la méthode Hartree-Fock et la théorie de la fonctionnelle de la densité utilisant la fonctionnelle PBE.

Nos calculs utilisant la fonctionnelle PBE/6-31G** montrent que la double liaison P=N est de l'ordre de 1.628 à 1.625 Å pour les deux groupements R=H et R= -C(CH₃)₃ avec $n=2$. Si on augmente le nombre des unités phosphazènes PN de $n=2$ à $n=8$, les valeurs de la double liaison P=N sont de l'ordre de 1.622 à 1.61 Å, une légère diminution a été observée. Par rapport à la méthode HF, la fonctionnelle PBE donne la meilleure estimation de la liaison phosphazène PN.

Le caractère de double liaison est dû à un recouvrement entre les orbitales 3d du phosphore et les orbitales 2p de l'azote [12], Ce système $p_{\pi}-d_{\pi}$ rend compte de la grande flexibilité et de la facilité de torsion du squelette -P=N-P= mêmes aux basses températures [13]. Selon D. W. J. Cruickshank et al [14], cette liaison est plus courte que celle de l'ion NH₂-PO₃⁻² (1.77Å) qui correspond à une simple liaison PN. Pour des raisons de l'absence des résultats expérimentaux de nos composés, nous utilisons le polychlorophosphazène -(Cl₂P=N)_n- avec $n=2$ à 8 unités comme composé de référence ainsi que pour permettre de comparer nos résultats obtenus avec la méthode HF et la fonctionnelle PBE avec celles obtenus expérimentalement. Ce type de polymères présente donc un intérêt particulier pour les expérimentateurs en raison de la réactivité élevée de la liaison P-Cl.

Les résultats des rayons X de polychlorophosphazène -(Cl₂P=N)_n- [15,16] montrent que la longueur de la liaison PN est proche de 1.6 Å. Les valeurs calculées avec la fonctionnelle PBE sont en accord avec celles obtenus expérimentalement pour des polychlorophosphazènes.

Lorsqu'on fait des substitutions avec les groupements éthyle R= -C₂H₅ et l'isopropyle R= -CH(CH₃)₂ pour les polyphosphazènes à quatre et cinq unités PN, le changement est de l'ordre de 10⁻² à 10⁻³ Å des valeurs de longueurs de liaisons PN. Il faut noter, que les valeurs calculées avec ces méthodes quantochimiques se réfèrent à la phase gazeuse tandis que les données expérimentales se rapportent à l'état solide, ce qui se traduit toujours dans de petits écarts dus à des effets de réseau [17]. Nos calculs sont en accord avec les données structurales théoriques de la méthode semi-empirique MNDO [18] et expérimentales [15, 16] pour des polychlorophosphazènes linéaires. Les longueurs de liaisons sont reproduites avec la fonctionnelle PBE, pour laquelle les déviations entre les distances calculées et expérimentales sont inférieures à 0.04 Å. Pas un écart important entre les valeurs lors de la substitution.

Tab 4.1: Paramètres structuraux des alkylphosphazènes $-(R_2P=N)_n-$; $n=2$ à 8 pour $R= -H, -CH_3, -C_2H_5, -CH(CH_3)_2, -C(CH_3)_3$ et de Cl des calculs HF, PBE avec la base d'orbitale atomique 6-31G**, comparaison avec des résultats expérimentaux et théoriques pour des polychlorophosphazènes, (distances en (Å), angles en (°)).

n	Paramètre	R=H		R=-CH ₃		R=-C ₂ H ₅		R=-CHMe ₂		R=-C(CH ₃) ₃		R=Cl		
		HF	PBE	HF	PBE	HF	PBE	HF	PBE	HF	PBE	PBE	MNDO ^b	Exp
2	PN	1.591	1.628	1.590	1.629	1.578	1.627	1.574	1.626	1.574	1.625	1.57		1.59 ^a
	∠NPN	123.25	126.17	124.25	127.11	124.75	128.25	125.04	126.96	126	127.33	119.22		
	∠PNP	134.47	136.41	135.21	137.58	135.20	137.50	134.21	135.19	135.11	135.24	140.28		148 ^a
	NPNP	166.25	167.26	167.22	168.29	168.25	169.28	171.01	172.15	171.96	173.02	0.92		175 ^d
3	PN	1.591	1.628	1.587	1.627	1.585	1.627	1.584	1.626	1.584	1.624	1.56		1.572 ^a
	∠NPN	123.25	126.17	124.25	127.11	124.75	128.25	125.04	126.96	126	127.33	121.07		110.9 ^a
	∠PNP	133.41	135.29	134.65	136.51	134.87	136.35	133.75	134.11	134.71	135.13	141.21		144.8 ^a
	NPNP	168.73	169.97	169.99	170.11	171.24	172.15	173.45	174.01	174.22	175.16	1.15		
4	PN	1.590	1.627	1.589	1.626	1.585	1.627	1.584	1.625	1.583	1.624	1.56		
	∠NPN	130.4	131.25	131.27	132.87	133.2	134.2	133.9	140.0	134.22	140.8	122.45		
	∠PNP	134.82	135.76	134.87	136.75	135.00	136.71	133.87	134.25	134.88	135.26	142.24		
	NPNP	168.74	169.96	170.25	171.17	172.58	173.18	174.25	175.15	176.12	177.05	0.15		0.0 ^e
5	PN	1.590	1.627	1.589	1.626	1.585	1.627	1.584	1.625	1.583	1.624	1.56		
	∠NPN	130.7	131.76	131.77	133.47	133.7	134.9	134.4	140.7	134.92	141.50	122.51		
	∠PNP	133.79	134.69	133.86	135.69	134.11	135.69	132.79	133.13	133.79	134.23	142.82		
	NPNP	170.15	171.25	172.01	173.35	174.11	175.32	175.67	176.33	177.71	178.09	0.18		
6	PN	1.588	1.625	1.587	1.624	1.585	1.626	1.583	1.624	1.583	1.623	1.55	1.604 ^b	1.6 ^e
	∠NPN	131.9	133.44	132.98	134.87	135.11	135.8	135.9	142.1	135.91	142.8	122.90	113.8 ^b	119 ^c
	∠PNP	134.11	135.85	135.21	137.21	136.17	137.51	134.73	135.24	135.82	136.19	143.91	132.6 ^b	127 ^c
	NPNP	170.65	171.77	172.53	173.84	174.64	175.81	176.13	176.84	178.11	178.59	0.19		
7	PN	1.587	1.624	1.585	1.623	1.584	1.625	1.582	1.623	1.583	1.612	1.55		
	∠NPN	131.9	133.45	133.00	135.01	135.67	136.0	136.4	142.5	136.02	143.2	122.81		
	∠PNP	133.17	134.79	134.27	136.27	135.21	136.49	133.68	134.19	134.79	135.1	143.19		
	NPNP	171.23	171.98	172.85	174.12	174.89	176.11	176.53	177.13	178.49	178.93	1.17		
8	PN	1.585	1.622	1.595	1.623	1.584	1.624	1.582	1.622	1.580	1.610	1.55		
	∠NPN	132.11	133.50	133.22	135.22	136.01	136.11	136.59	142.66	143.21	143.46	122.9		
	∠PNP	133.16	134.75	134.19	136.18	135.21	136.47	133.62	134.19	134.73	135.22	143.2		
	NPNP	171.25	171.97	172.87	174.16	174.92	176.21	176.67	177.44	178.53	178.97	0.19		

^aRésultats RX [15]

^bRésultats MNDO [18]

^cRésultats RX [16]

^dRésultats RX [19]

^eRésultats RX [20]

4.1.2.2 Angles de valence

L'influence de la substitution avec des groupements sur les paramètres géométriques est assez forte pour les angles $\angle\text{NPN}$ et $\angle\text{PNP}$ par rapport aux autres paramètres géométriques. G. Magro et *al* [21] ont montré que l'angle de valence $\angle\text{PNP}$ est de 141.46° dans le cas de O,O'-bis(3-(diméthylamino)phényl)-(triphénylphosphanylidène)-amidothiophosphate (figure 4.2), où la présence de trois groupements de phényles $-\text{C}_6\text{H}_5$ autour de l'atome de phosphore P.

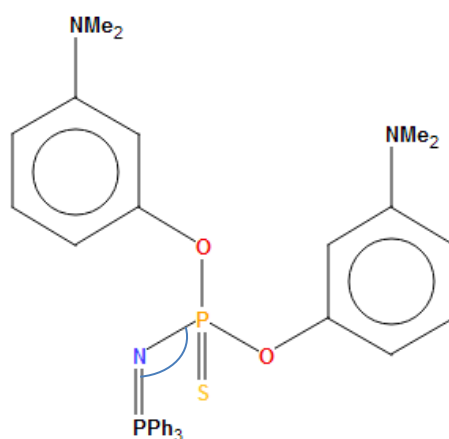


Figure 4.2 : L'angle $\angle\text{PNP}$ dans la structure de O,O'-bis(3-(diméthylamino)phényl)-(triphénylphosphanylidène)-amidothiophosphate

L'importance de l'angle $\angle\text{NPN}$ réside dans la flexibilité de la chaîne PN par rotation autour des liaisons P-N et par déformation des angles NPN est peu en accord avec un système fortement délocalisé dans le cas des organophosphazènes $-(\text{R}_2\text{P}=\text{N})_n-$, cette constatation a été obtenue par Y. Lemmouchi dans leur étude des propriétés vibrationnelles des phosphazènes linéaires [22].

Lorsqu'on passe de la géométrie avec $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ et $\text{R}=\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ($n=4$ à $n=5$), la variation est de l'ordre de 0.7 à 0.8° . L'extension de la chaîne conjuguée influe sur les valeurs des angles de valence $\angle\text{NPN}$ et de $\angle\text{PNP}$. L'influence devient faible si le nombre des unités PN important. Cet angle est resté presque fixe lorsqu'on passe de $n=6$ à $n=8$.

La corrélation électronique introduite par la fonctionnelle PBE influe sur les valeurs des angles de valence, ce changement est de l'ordre d'un à trois degrés, l'ordre est diminué légèrement avec l'augmentation des unités PN. Des valeurs comparables ont été trouvées par H. R. Allcock et *al* [20] pour des polychlorophosphazènes.

4.1.2.3 Angles dièdres

Les résultats fournis dans le tableau 4.1 montrent que pour l'ensemble des alkylphosphazènes $-(\text{R}_2\text{P}=\text{N})_n-$ avec les groupements $\text{R}=-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ et le $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, les valeurs des angles dièdres calculées au niveau HF et PBE sont variées de 167 à 178° . L'influence de l'extension de la chaîne PN de $n=2$ à 8 unités phosphazènes sur les valeurs des angles dièdres n'est pas assez grande, la différence est de l'ordre de 4 à 7° .

Pour un calcul Hartree-Fock, les valeurs sont de 166.25 à 173.02° pour les deux groupements R=H et R= -C(CH₃)₃, et de zéro degré pour l'ensemble de polychlorophosphazènes -(Cl₂P=N)_n- de n=2 à 8 unités phosphazènes. Y. Chatani et al [19] trouvent pour le dichloropolyphosphazène avec n=2, la valeur de l'angle dièdre NPNP égale à 175°, de même, H. R. Allcock et al [20] ont rapporté que l'angle dièdre NPNP est de zéro degré dans l'ensemble des polychlorophosphazènes type -(Cl₂P=N)_n-. Un accord acceptable entre nos résultats obtenus avec la fonctionnelle PBE et les données expérimentales des rayons X [19, 20] pour les polychlorophosphazènes. La détermination de la structure finale expérimentalement pour ce type de polymère phosphazène reste difficile, cette constatation a été faite par plusieurs auteurs [19] [23, 24]. Utilisant la diffraction des rayons X, H. R. Allcock et al [25, 23] ont rapporté de nombreuses remarques. Parmi ces remarques ; le choix de la structure finale parmi plusieurs modèles est difficile et rendre la détermination de la structure cristalline définitive difficile.

Une question se pose: la planéité de phosphazènes linéaires est-elle la conséquence d'effets électroniques intramoléculaires du squelette (PN) ou d'un effet imposé par le réseau cristallin? Selon les déterminations radiocristallographiques, l'enchaînement des motifs -R₂P=N- est privilégié dans les composés avec une structure plane pour le squelette (PN). La majorité des études dans la littérature sont orientés vers les polychlorophosphazènes. Des considérations structurales pour ce type de polychlorophosphazènes [26] montrent que les interactions entre le doublet libre de l'atome d'azote N et les atomes de chlore Cl reliés à des atomes de phosphore P situés à trois liaisons plus loin permettent de stabiliser une structure plane. Les atomes de chlore Cl impliqués dans ces interactions du type Van der Waals sont les vecteurs des interactions de l'orbitale 2p_z de l'azote N avec les orbitales d du phosphore P.

4.1.3 Propriétés électriques

4.1.3.1 Moment dipolaire

Les moments dipolaires sont des observables intéressantes puisqu'ils reflètent la distribution de charges à l'intérieur d'une molécule. Pour les phosphazènes linéaires -(R₂P=N)_n- avec les groupements R= -H, -CH₃, -C₂H₅, -CH(CH₃)₂ et le -C(CH₃)₃, nous avons calculé le moment dipolaire pour tous les phosphazènes et dans le tableau 4.2 nous montrons les résultats.

Tab 4.2 : Moment dipolaire μ en D calculé au niveau CAM-B3LYP/6-31G*.

n	A1 : -H	A2 : -CH ₃
2	1.22	1.80
3	1.23	1.84
4	1.97	2.36
5	3.28	3.87
6	3.99	4.37
7	5.24	5.73
8	5.53	5.95
n	A3 : -C ₂ H ₅	A4 : -CH(CH ₃) ₂
2	2.91	2.93
3	3.47	3.52
4	3.99	4.11
5	4.53	4.59
6	5.24	5.32
7	8.27	8.42
8	8.67	8.79
n	A5 : -C(CH ₃) ₃	
2	2.97	
3	3.57	
4	4.16	
5	4.63	
6	5.37	
7	8.47	
8	8.85	

Selon les résultats présentés dans le tableau 4.2 et la figure 4.3 nous pouvons voir que la variation des moments dipolaires en fonction de la force des substituants, montre qu'elle varie très fortement pour les phosphazènes ayant des groupements donneurs forts, ceci peut être expliqué par le fait que la force des groupements influe sur la structure géométrique et donc sur la distribution de charges et leur transfert. Les valeurs sont comprises dans un intervalle de 1.22 à 8.85 D, ce qui montre les fortes valeurs du moment dipolaire pour ces composés organophosphazènes.

Le moment dipolaire pour le polyphosphazène A1 ou la présence d'atomes d'hydrogène comme substituant sur les atomes de phosphore est faible par rapport aux autres, ceci peut s'expliquer parce que la charge transférée par les hydrogènes H est faible. La présence du groupement tertibutyle -C(CH₃)₃ provoque une augmentation significative des valeurs du moment dipolaire μ qui vaut de 8.85 D pour $n=8$ unités par rapport aux autres groupements. Les fortes valeurs des moments dipolaires montrent la possibilité d'un transfert de charge intramoléculaire. Plus le moment dipolaire est grand, le transfert de charge est plus exalté.

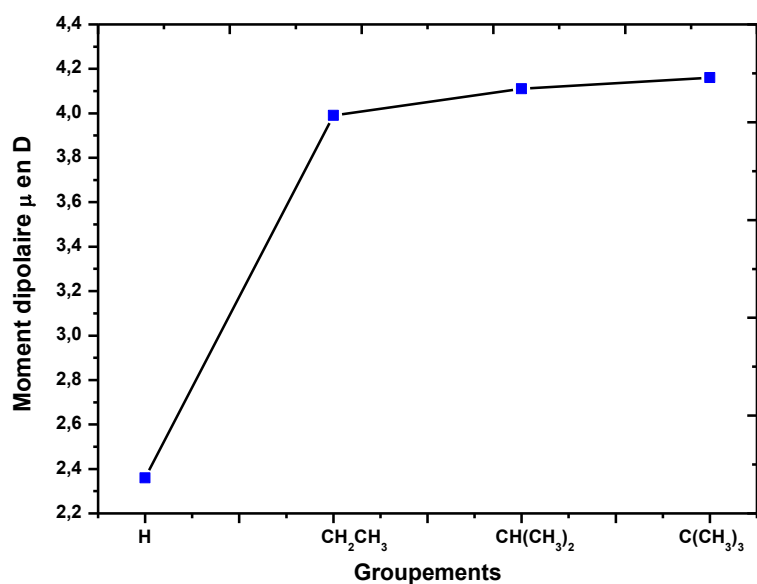


Figure 4.3 : Moment dipolaire μ en fonction de la force des groupements donneurs.

Pour l'ensemble des phosphazènes linéaires $-(R_2P=N)_n-$ étudiés, et prenant le phosphazène $-((C_2H_5)_2P=N)_4-$ comme exemple, la représentation du vecteur du moment dipolaire schématisé en bleu (figure 4.4), montre que le moment dipolaire total est dominé par la contribution longitudinale selon l'axe x , où des faibles contributions selon les deux axes y et z sont marqués. Ce vecteur du moment dipolaire a d'amplitude de 4 Debye. S. Uzaki et *al* [27] ont confirmé que le moment dipolaire dans des polydiphénoxyphosphazène est parallèle à la chaîne PN du polymère lors de leur étude des coefficients de la relaxation diélectrique à des températures de 300 K.

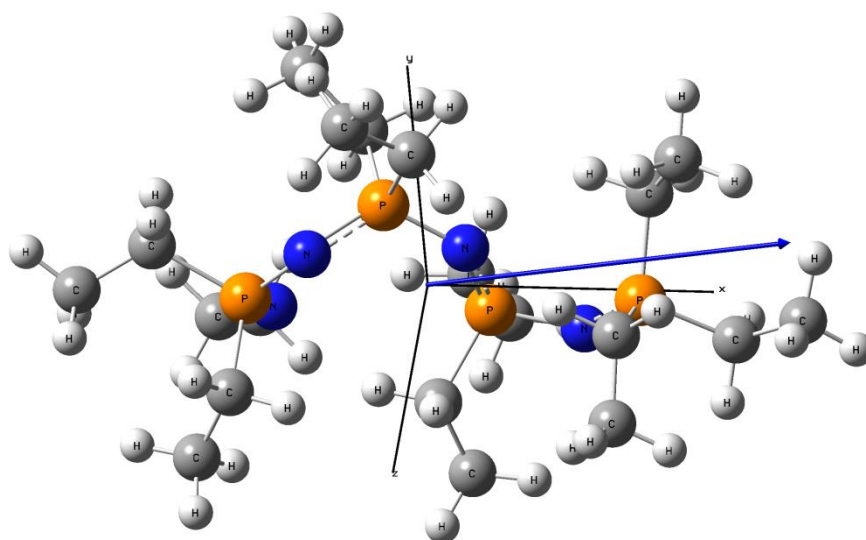


Figure 4.4 : Vecteur du moment dipolaire autour du polyphosphazène $-((C_2H_5)_2P=N)_4-$

Dans la figure 4.5, nous présentons l'évolution de μ en fonction des unités phosphazènes allant de $n=2$ à 8 unités pour les phosphazènes substitués avec les groupements H, CH_3 , et le $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Les résultats montrent que l'évolution de μ calculé en fonction des unités phosphazènes n est semblable pour l'ensemble des phosphazènes linéaires où les valeurs sont augmentées avec l'augmentation de nombre des unités phosphazènes. L'influence de l'extension de la chaîne sur les valeurs du moment dipolaire a été montrée d'après plusieurs études théoriques [28-32].

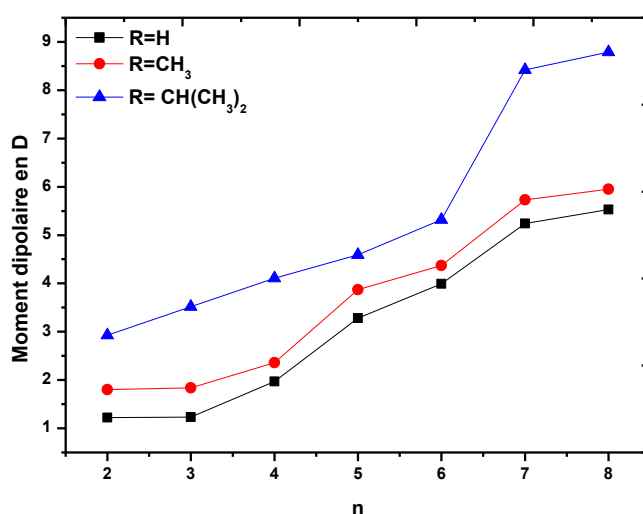


Figure 4.5 : Effet de l'extension du système conjugué sur les valeurs du moment dipolaire μ (résultats CAM-B3LYP/6-31G).

Des résultats expérimentaux pour le polydiphinoxyphosphazènes PPPN et le polydifluoroethoxyphosphazènes PFPN montrent des fortes valeurs du moment dipolaire allant jusqu'à 6.7 D ont été rapportés par S. Uzaki et *al* [33]. Huit ans plus tard, une étude théorique utilisant un calcul HF avec plusieurs bases d'orbitales atomiques 3-21G, 3-21G*, 6-31G, et de 6-31G* a été effectuée par J. B. Lagowski et *al* [34], a fourni des valeurs élevées des moments dipolaires des polydi(phenoxy)thionylphosphazènes allant jusqu'à 6.75 D. D'autres études dans la littérature montrent des fortes valeurs des moments dipolaires pour les hexa(aryloxo)phosphazènes [35].

4.1.3.2 Polarisabilité

La polarisabilité d'une molécule est définie par la capacité de son système électronique de se déformer par un champ électrique externe. Une molécule très polarisée peut donner des fortes attractions avec d'autres molécules. La polarisabilité joue un rôle important dans la modélisation

de nombreuses propriétés moléculaire [36, 37]. Cette grandeur physique est très importante dans l'étude des propriétés des matériaux.

Dans la méthode du champ fini, les composantes du tenseur de polarisabilité α_{ij} ont été obtenues par dérivations numériques successives de l'énergie totale par rapport aux composantes du champ électrique dans la limite d'un champ nul. Ces champs ont de l'ordre de 10^{-3} u.a. ont été introduite dans le programme Gaussian suivant les axes i, j et k sont appliqués aux composés étudiés. Une partie des calculs dont les résultats sont présentés dans ce chapitre a été faite au niveau Hartree-Fock (HF). Une autre partie des calculs a été effectuée avec la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) utilisant les deux fonctionnelles PBE et CAM-B3LYP avec différentes bases d'orbitales atomiques. Cela nous a permis d'étudier l'effet de la corrélation électronique et de la base sur la polarisabilité de nos composés. Les structures géométriques des différentes molécules ont été optimisées au niveau HF et PBE avec les bases 6-31G, 6-31G* et 6-31G** pour étudier l'effet de la géométrie optimale sur la polarisabilité. Les résultats des calculs de polarisabilités α de polyorganophosphazènes sont donnés dans le tableau 4.3 suivant.

Tab 4.3 : Valeurs de la polarisabilité α en u.a avec différents niveaux de calcul pour le diéthylpolyphosphazène $-((C_2H_5)_2P=N)_n-$ avec $n=2$ à 11

Géométrie HF/6-31G		Géométrie PBE/6-31G	
n	α	n	α
2	41.36	2	52.13
3	62.13	3	73.21
4	73.91	4	84.25
5	98.25	5	110.69
6	150.32	6	171.32
7	232.04	7	264.04
8	292.59	8	317.58
10	321.15	10	371.15
11	336.11	11	389.87

Géométrie HF/6-31G*		Géométrie PBE/6-31G*	
n	α	n	α
2	42.65	2	54.16
3	63.21	3	81.25
4	74.53	4	94.65
5	104.11	5	118.82
6	158.96	6	189.36
7	255.15	7	295.36
8	355.13	8	397.18

Géométrie HF/6-31G**		Géométrie PBE/6-31G**	
n	α	n	α
2	43.16	2	57.15
3	63.89	3	89.16
4	74.99	4	99.65
5	107.8	5	127.61
6	170.36	6	197.51
7	260.16	7	310.67
8	381.78	8	417.21

Les résultats montrent que quelle que soit la méthode utilisée pour le calcul de la polarisabilité, ces phosphazènes linéaires ont des polarisabilités importantes. Il est à remarquer que les valeurs α sont les plus importantes pour les alkylphosphazènes ayant le nombre d'unités PN le plus élevée ($n=8$ et 11). La géométrie optimale influe sur la polarisabilité, passant de géométrie HF/6-31G à la géométrie PBE/6-31G ; les valeurs sont augmentées de 292.59 à 317.58 u.a pour $n=8$. L'introduction de fonctions de polarisation dans la base d'orbitale atomique manifeste un accroissement de la polarisabilité. Ce facteur est important lorsque le nombre des unités phosphazènes est élevé.

Pour apprécier l'évolution de la polarisabilité en fonction de la chaîne conjuguée, nous avons calculé les polarisabilités des phosphazènes linéaires avec plusieurs unités phosphazènes passant de $n=2$ à 11 unités. Les résultats du tableau 4.3 montrent clairement qu'une meilleure extension de la chaîne ($n=11$) donne la plus grande valeur de polarisabilité par rapport aux autres. Parmi les mécanismes qui expliquent le changement de polarisabilité, le transfert de charge est le plus fréquemment mis en avant. Ce dernier résulte un léger changement de la distribution électronique et une modification du tenseur de polarisabilité s'opèrent. La littérature est abondante à ce sujet [38-42]. Les représentations graphiques des valeurs de polarisabilités par rapport aux nombres des unités (PN) sont représentées à la figure 4.6 a permis de donner la tendance de la conjugaison à l'augmentation de polarisabilité α .

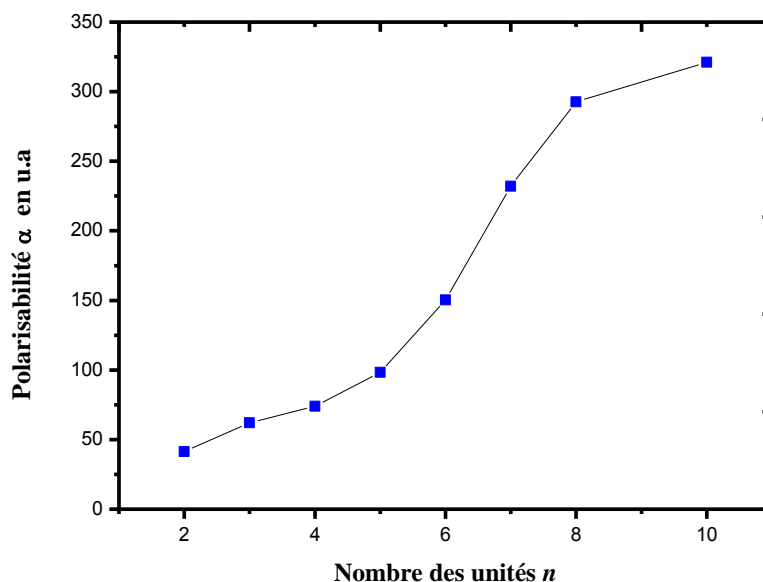


Figure 4.6 : Polarisation en fonction des unités phosphazènes

Certaines études mentionnent le caractère additif de la polarisabilité, chaque liaison possède alors sa contribution et les polarisabilités du groupe sont transférables d'un composé à d'autres

afin d'en estimer le caractère polarisable [43]. Dans le cas des composés conjugués, les polarisabilités évoluent exponentiellement avec la taille du système [44]. En conséquence, les recherches sont toujours orientées vers ces grands systèmes conjugués. Dans le cas de nos composés, le caractère additif n'est pas vérifié, en effet, pour un calcul HF/6-31G, les polarisabilités évoluent presque exponentiellement avec le nombre d'unités de $n=2$ à 8. L'ajout d'unités PN supplémentaires, et allant de $n=8$ à 11 unités, modifie légèrement la polarisabilité. Donc, la polarisabilité commence à se saturer pour finalement atteindre une polarisabilité limite. Cette constatation a été montrée dans plusieurs études théoriques [45, 46]. T. C. Kavanaugh et *al* [47] dans leur étude sur des polymères organiques conjugués, ils ont montré que la polarisabilité de polythiophènes tend à saturer dès $n=7$ unités.

Pour comprendre l'effet des bases d'orbitales atomiques sur le calcul des polarisabilités de phosphazènes linéaires, nous utilisons l'approche Hartree-Fock HF avec différents type de base d'orbitales atomiques.

Dans le tableau 4.4, nous avons présenté les résultats des polarisabilités statiques de phosphazènes linéaires $-((C_2H_5)_2P=N)_4-$. Nous avons comparé différents groupes de bases aux niveaux HF. Toutes les géométries ont été optimisées avant le calcul des contributions de la polarisabilité α_{xx} , α_{yy} et α_{zz} et la polarisabilité moyenne.

Tab 4.4 : Effets de choix des bases d'orbitales atomiques sur le calcul HF des polarisabilités α en u.a de phosphazènes linéaires $-((C_2H_5)_2P=N)_4-$.

Base d'orbitale atomique	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	$\langle\alpha\rangle$
6-31G	149.11	17.51	55.11	73.91
6-31G*	148.19	20.15	55.09	74.53
6-31G**	149.15	20.58	55.26	74.99
6-31+G*	159.33	43.27	57.55	86.71
6-311G	153.12	24.69	57.01	78.27
6-311G*	153.09	28.19	57.00	79.42
6-311G**	154.02	29.33	57.56	80.30
6-311+G*	159.41	41.32	60.12	86.95
6-311+G**	162.11	42.15	57.02	87.09
cc-pVDZ	152.98	23.96	62.39	79.77
cc-pVTZ	153.51	25.01	65.31	81.27
Aug-cc-pVDZ	170.58	49.12	68.31	96.00

Les valeurs des contributions de polarisabilité, présentées dans le tableau 4.4 et la figure 4.7 montrent que la plus large base cc-pVTZ et la plus petite 6-31G produisait la plus grande et la plus petite valeur de la polarisabilité α de (73.91 et 96 u.a). Les résultats montrent que, pour toutes les contributions α_{xx} , α_{yy} et α_{zz} ; il y a un bon accord entre les bases les plus étendues comme 6-311G*, 6-311+G*, 6-311+G**, cc-pVDZ, cc-pVTZ et aug-cc-pVDZ. L'ajout des

fonctions de polarisation p sur les atomes d'hydrogène tend à augmenter la polarisabilité, tandis que les fonctions de polarisation d sur les atomes plus lourds ont un impact négligeable. L'ajout des fonctions diffuses à la base d'orbitale atomique qui sont répertoriées par un signe + dans la nomenclature tend à augmenter la polarisabilité de 5 à 9 u.a. Allant de double ζ à un triple- ζ conduit à une petite augmentation.

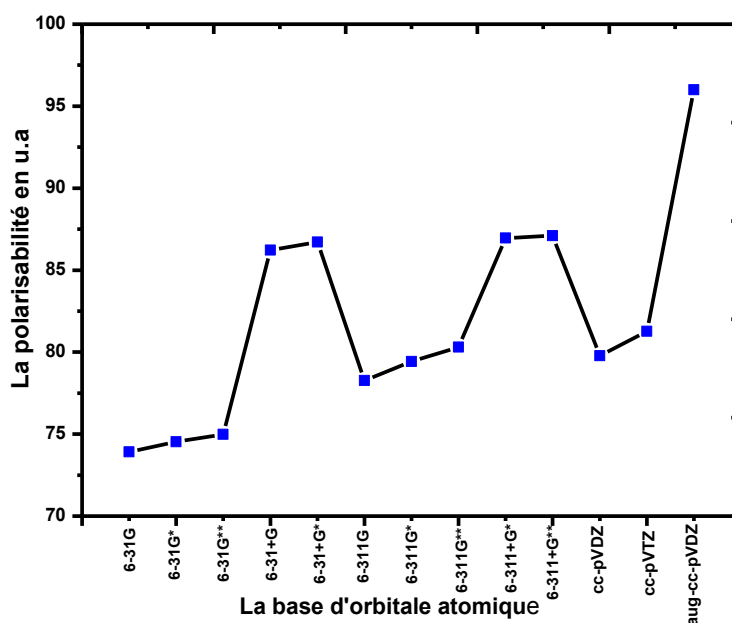


Figure 4.7 : Effets de choix des bases d'orbitales atomiques sur le calcul HF des polarisabilités α en u.a des alkylphosphazènes linéaires $-((C_2H_5)_2P=N)_4-$

Des constatations et des conclusions similaires ont été obtenues lors de l'étude de l'effet de choix des bases d'orbitales atomiques sur le calcul des polarisabilités pour des systèmes conjugués similaires de polyacétylène substitué D- $(CH=CH)_n-A$ par N. S. Labidi et *al* [48]. Leurs résultats ont été obtenus avec des méthodes *abinitio* utilisant plusieurs bases d'orbitales atomiques. Ils ont conclu que l'ensemble des bases 6-31+G* et 6-311+G* se sont révélées suffisantes pour l'obtention des tendances cohérentes des valeurs de polarisabilités, et présentant certainement le meilleur compromis entre la précision et le coût des calculs. Le choix d'une base d'orbitale atomique est important pour la prédiction des polarisabilités a été montré depuis plusieurs années par de nombreux auteurs [49-53].

4.2.3.3 Hyperpolarisabilité

Introduction

D'après les études expérimentales de H. R. Allcock et *al* [4-6, 54] des propriétés optiques nonlinéaires ONL des composés organophosphazènes, où la présence des unités phosphore-azote

comme dans le cas des phosphazènes linéaires étudiés dans ce chapitre. Ce type de composé devient particulièrement intéressant dans le domaine ONL. D'autre part, il a été montré récemment dans une étude théorique faite par B. Champagne et *al* [7] que les polyhalogénophosphazènes linéaires type $-(X_2P=N)_n-$ où n est le nombre des unités phosphazènes présentent des propriétés ONL intéressantes dues aux fortes valeurs des hyperpolarisabilités du premier ordre β . Leurs résultats ont été obtenus avec des méthodes quantochimiques d'Hartree-Fock HF et de Møller-Plesset d'ordre deux MP2. Ces résultats montrent la fiabilité de ce type de composés polyhalogénophosphazènes pour des applications optiques nonlinéaires. Il nous a semblé intéressant de calculer les propriétés ONL du premier ordre à plusieurs niveaux de calcul pour ces phosphazènes linéaires introduisant d'autres groupements avec plusieurs unités phosphazènes PN. Nous avons tout d'abord réalisé des optimisations de géométrie utilisant l'approche HF et la théorie de fonctionnelle de la densité DFT utilisant la fonctionnelle PBE pour le diéthylpolyphosphazène $-((C_2H_5)_2P=N)_n-$ pour étudier l'effet de la géométrie optimale sur les valeurs des hyperpolarisabilités. Des calculs CAM-B3LYP utilisant les bases d'orbitales atomiques 6-31G, 6-31G* et 6-31G** avec plusieurs unités allant de $n=2$ à 10 ont été effectués par la suite pour étudier l'effet de la chaîne conjuguée sur l'évolution des hyperpolarisabilités du premier ordre. Les effets dus à la nature des substituants sur les valeurs des hyperpolarisabilités sont étudiés utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité avec la fonctionnelle CAM-B3LYP/6-31G*.

Effet de la chaîne conjuguée

Une fois les calculs d'optimisation de géométrie terminés, des calculs des propriétés électriques tels que le moment dipolaire μ et l'hyperpolarisabilité du premier ordre β sont effectués pour ces phosphazènes linéaires.

Le tableau 4.5 compare les valeurs des petit phosphazènes, de phosphazènes de taille moyenne et des oligomères obtenus avec différentes méthodes. Les résultats du calcul effectués sur ces différentes molécules entraînent quelques remarques :

Tab 4.5 : Effet du choix de la géométrie sur le calcul de l'hyperpolarisabilité β en u.a pour le diéthylpolyphosphazène $-((C_2H_5)_2P=N)_n-$ avec $n=2$ à 10

Géométrie HF/6-31G		Géométrie PBE/6-31G	
Résultats CAM-B3LYP/6-31G			
n	β		β
2	49		31
3	119		97
4	249		228
5	379		364
6	564		579
7	720		749
8	987		1119
10	1113		1179

Géométrie HF/6-31G*		Géométrie PBE/6-31G*	
Résultats CAM-B3LYP/6-31G*			
n	β		β
2	11		7
3	29		19
4	43		37
5	89		74
6	163		220
7	224		319
8	324		489

Géométrie HF/6-31G**		Géométrie PBE/6-31G**	
Résultats CAM-B3LYP/6-31G**			
n	β		β
2	11		8
3	24		17
4	45		40
5	91		87
6	168		239
7	231		324
8	334		497

L'extension du système π -conjugué donne lieu à une évolution particulière des valeurs des hyperpolarisabilités du premier ordre β . Pour un calcul DFT utilisant la fonctionnelle à longue portée CAM-B3LYP avec la base d'orbitale atomique 6-31G, les valeurs des hyperpolarisabilités augmentent avec l'extension du système π -conjugué de 31 à 579 u.a pour $n=4$ et $n=8$ respectivement, (figure 4.8). Ceci est clairement dû au contrôle dominant du système π -conjugué sur les valeurs de l'hyperpolarisabilité du premier ordre β (figure 4.8). En particulier, les résultats des calculs ont montré que les amplitudes des hyperpolarisabilités sont principalement dépendantes de la délocalisation dans ces phosphazènes linéaires. Dans cette partie des calculs, nous utilisons des oligomères moléculaires à chaînes moyennes. Les oligomères moléculaires à chaînes courtes pour des phosphazènes linéaires présentent de structure dès $n=2$ et constituent le meilleur modèle structural du polymère de haute masse [22].

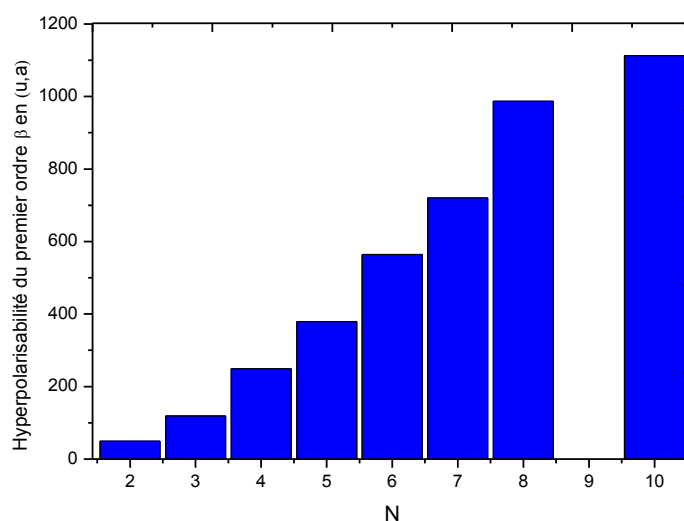


Figure 4.8 : Effet de l'extension du système conjugué sur les valeurs de l'hyperpolarisabilité β (résultats CAM-B3LYP/6-31G).

La flexibilité du squelette (PN) reste la caractéristique commune la plus importante de toute la famille des polyphosphazènes. Cette dernière est évidemment diminuée par la nature des groupements latéraux qui peuvent limiter les degrés de liberté de la chaîne [55-57]. Donc le choix des groupements latéraux liés à la chaîne phosphazène principale (PN) permet de contrôler ces propriétés selon les besoins d'application à satisfaire [55, 58].

La dépendance entre le moment dipolaire μ et l'hyperpolarisabilité β (résultats CAM-B3LYP/6-31G représenté dans la figure 4.9) est bien établie. En effet, une forte valeur d'hyperpolarisabilité du premier ordre β correspond à une forte valeur du moment dipolaire μ . Une flexibilité de la chaîne de ces phosphazènes linéaires qui facilite par l'absence de substituant sur l'atome d'azote, et de même, par rotation autour des liaisons P-N et par déformation de l'angle $\angle\text{NPN}$ [26] est peu en accord avec un système fortement délocalisé. Cette délocalisation du système d'électrons π de ces phosphazènes linéaires est responsable du fort moment dipolaire induit et de forte hyperpolarisabilité du premier ordre β .

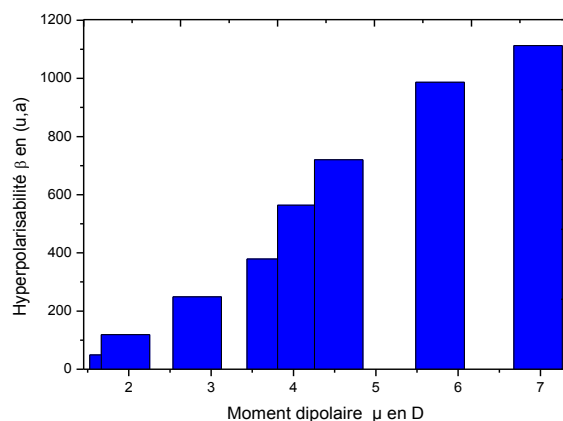


Figure 4.9 : Dépendance entre le moment dipolaire μ et l'hyperpolarisabilité β (résultats CAM-B3LYP/6-31G).

Parmi les études théoriques rares des propriétés optiques nonlinéaires ONL sur des polyphosphazènes, ayant pour but de voir l'effet de l'extension du système conjugué sur les valeurs des propriétés optiques nonlinéaires ONL on peut citer celui du groupe de P. C. Jha et *al* [8], ces auteurs ont utilisé le modèle de l'hamiltonien de Pariser-Parr-Pople PPP pour calculer les hyperpolarisabilités de chaîne de polyphosphazènes linéaires type $(-P=N-)_n$. Ils ont constaté lors de cette étude que les contributions des hyperpolarisabilités du premier ordre β_{xxx} , β_{xxy} , β_{xyy} , β_{yxx} , β_{yyx} , β_{yyy} augmentent avec l'extension du système π -conjugué allant de $n=3$ jusqu'à $n=6$ des unités de (PN). Une constatation similaire peut être tirée pour les alkylphosphazènes linéaires type $(R_2P=N)_n$ étudiées dans ce travail.

Une étude théorique utilisant la méthode de Huckel pour le calcul des hyperpolarisabilités du deuxième ordre γ a été effectuée par S. M. Risser et K. F. Ferris [9], pour une série des phosphazènes linéaires. Ils ont constaté que l'effet de l'extension de la chaîne conjuguée de ces phosphazènes linéaires est important sur leurs propriétés optiques nonlinéaires. Les hyperpolarisabilités du deuxième ordre γ pour ces phosphazènes linéaires augmentent avec le nombre des unités $(-P=N-)$.

Effet de la géométrie

Introduction

La recherche de l'énergie minimale par optimisation de la géométrie joue un rôle primordial dans les études théoriques pour le calcul des différentes propriétés physico-chimiques, Nous citons que les études théoriques ont montré que, en plus de l'effet du type de la méthode utilisée dans les calculs, les valeurs des propriétés physico-chimiques sont sensibles au choix de la géométrie [59, 60]. Une étude théorique utilisant la théorie de la densité de fonctionnelle DFT à montrer

que l'influence de la géométrie de composés du type push-pull pouvait avoir un effet important sur la réponse optique nonlinéaire de ces derniers [61, 62]. Dans une étude détaillée récente; T. Kinnibrugh et *al* [63] ont montré que l'effet de la géométrie pouvait jouer à hauteur de 35% sur les valeurs des hyperpolarisabilités du premier ordre β de leurs composés. À notre connaissance, les seules études théoriques précédentes des propriétés électriques telle que les hyperpolarisabilités du premier ordre β des polyphosphazènes linéaires non-substitués type $(-\text{H}_2\text{P}=\text{N}-)_n$, avec $n=3$ est due à C. Jha et *al* cité dans la référence [8]. Les auteurs ont utilisé le modèle de l'hamiltonien de PPP discuté dans la première partie de ce chapitre, et de D. Jacquemin et *al* [7] pour des dérivés halogénés des polyphosphazènes linéaires.

Résultats et discussion

L'évolution des valeurs des hyperpolarisabilités du premier ordre β avec la taille du système conjugué des alkylphosphazènes type $-(\text{R}_2\text{P}=\text{N})_n-$ allant de courte taille, moyenne taille, jusqu'à oligomères $n=10$ ont été étudiées en utilisant plusieurs approches théoriques. Ceci permet l'extrapolation efficace pour estimer les valeurs des polymères de ce type de composés.

La première constatation est que, la prise en compte de la corrélation électronique au niveau de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT utilisant la fonctionnelle PBE, conduit à une forte augmentation des valeurs obtenues pour la première hyperpolarisabilité β par rapport aux valeurs obtenues au niveau Hartree-Fock lors de l'extension de la chaîne de plus de cinq unités phosphazènes (PN) (tableau 4.5). L'effet de la corrélation électronique en raison du passage à des géométries différentes HF et PBE est relativement fort. En effet, pour $n > 6$, la variation résultante du changement de la géométrie de l'hyperpolarisabilité du premier ordre β calculée au niveau DFT/CAM-B3LYP entre 5% et 20% lorsque les fonctions de polarisation sont incluses dans la base d'orbitale atomique. En outre, ce pourcentage a tendance à diminuer avec n . Pour ce type de composé, la première hyperpolarisabilité β calculée par unité de phosphazène (PN) converge rapidement par rapport à la longueur de la chaîne. La même constatation a été reportée par D. Jacquemin et *al* [7] lors de l'étude des propriétés optiques nonlinéaires ONL pour des simples phosphazènes, ils ont comparé leurs propriétés avec celles des polyenes $(-\text{C}=\text{C}-)$. Les valeurs obtenues dans la présente étude sont en accord avec celles obtenu par C. Jha et *al* [8] pour les phosphazènes non substitués $(-\text{P}=\text{N}-)_n$.

L'impact direct de la fonctionnelle PBE est plus grande (de 10% à 40% lorsque les fonctions de polarisation sont incluses dans la base d'orbitale atomique). Elle augmente avec l'extension de la chaîne des alkylphosphazènes linéaires. On note, la difficulté des calculs des hyperpolarisabilités pour des unités PN élevées.

Le temps de calculs couplés avec les problèmes de convergence dus à la taille des bases d'orbitales atomiques utilisées font que la fonctionnelle PBE avec la base 6-31G** pour les alkylphosphazènes avec le nombre de l'unité phosphazène $(-R_2P=N-)_n$ $n=8$ et $n=10$ n'est pas d'une utilisation aisée.

Effet des groupements

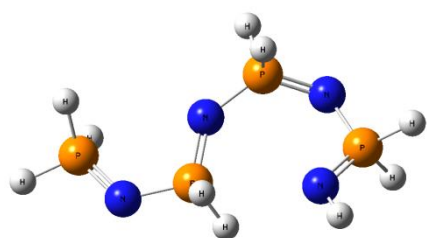
Introduction

Les matériaux organiques et aussi les matériaux inorganiques possédant une activité optique nonlinéaire (ONL) sont le plus souvent basés sur des systèmes π -conjugués liant un donneur (D) d'électrons et un accepteur (A) d'électrons aux bouts des chaînes, ces systèmes exposent le plus souvent une réponse ONL importante. En plus de l'avantage de la facilité de synthèse de ces systèmes π -conjugués, ces derniers présentent certaines caractéristiques à savoir des temps de réponse ultra rapide, photostabilité, et de grandes valeurs d'hyperpolarisabilité (β). De ce fait, ils sont connus comme de bons candidats pour les recherches fondamentales et appliquées dans le domaine de l'optique nonlinéaire (ONL). Ce type de composés qui possèdent une large conjugaison π se comportant comme des relais d'électrons très efficaces grâce à une bonne planéité. Ainsi, la recherche de la plus grande valeur de l'hyperpolarisabilité combine la sélection d'un espace conjugué et d'une meilleure fonctionnalité (donneur-accepteur) qui maximise la réponse optique nonlinéaire des phosphazènes, par conséquent, un grand nombre de travaux de recherche expérimentales et théoriques [6, 9, 64-69] ont été consacrés à la prédiction de ces propriétés pour ce type de composés.

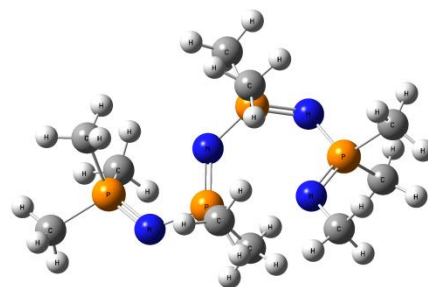
Les phosphazènes linéaires dans leur état fondamental ont un moment dipolaire μ_0 permanent non nul. Sous excitation par champ électrique ou optique, μ_0 change de valeur suite à une délocalisation du nuage électronique, ceci lorsque la molécule passe dans un état excité où la délocalisation est encore plus amplifiée. Il y a alors une forte différence $\Delta\mu$ entre le moment dipolaire à l'état fondamental μ_0 et à l'état excité μ . Les composés possédant de forte hyperpolarisabilité quadratique doivent avoir dans leurs extrémités des substituants avec un caractère donneur ou accepteur le plus fort possible.

Résultats et discussion

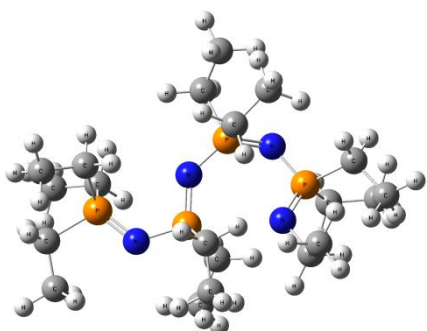
Nous utilisons différents groupements donneurs d'électrons comme le méthyle $-CH_3$, éthyle $-C_2H_5$, isopropyle $-CH(CH_3)_2$ et le tertiobutyle $-C(CH_3)_3$. Dans la figure 4.10 nous présentons les géométries optimisées au niveau DFT avec la fonctionnelle PBE utilisant la base d'orbitale atomique 6-31G* des tétraphosphazènes $n=4$.



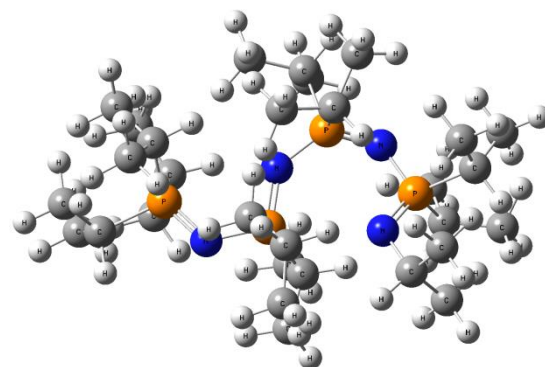
A1 : -H



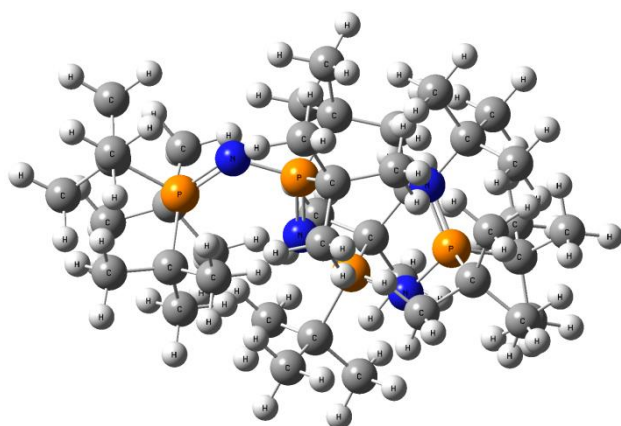
A2 : groupement: méthyle -CH₃



A3 : groupement: éthyle -C₂H₅



A4 : groupement: isopropyle -CH(CH₃)₂



A5 : groupement: tertibutyle -C(CH₃)₃

Figure 4.10 : Géométries des alkylphosphazènes optimisées au niveau PBE/6-31G*, $n=4$

Les hyperpolarisabilités du premier ordre des alkylphosphazènes linéaires substitué ont été calculées en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité avec la fonctionnelle CAM-B3LYP/6-31G*. Elles sont données au tableau 4.6 pour l'ensemble des groupements de A1 à A5.

Tab 4.6 : Hyperpolarisabilité du premier ordre en u.a calculée au niveau CAM-B3LYP/6-31G*.

n	β	
	A1 : -H	A2 : -CH ₃
2	10.14	15.26
3	19.11	28.35
4	42.25	53.69
5	89.36	125.19
6	241.59	257.28
	229 ^a	
7	327.32	412.96
8	499.10	510.36
	387 ^a	
10	601.12	
	579.44 ^a	
A3 : -C ₂ H ₅		A4 : -CH(CH ₃) ₂
2	21.17	23.25
3	47.81	49.97
4	76.01	79.67
5	184.16	187.35
6	395.25	399.15
7	564.38	574.33
8	595.42	612.49
A5 : -C(CH ₃) ₃		
2	24.26	
3	50.21	
4	80.19	
5	188.39	
6	400.36	
7	576.37	
8	618.52	

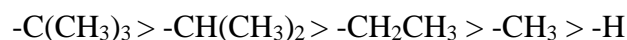
^a [8] Résultats utilisant le model de l'hamiltonien PPP.

L'ensemble des résultats montre que l'influence des substituants donneurs d'électrons est bien marquée pour l'ensemble des phosphazènes linéaires étudiés dans cette partie. Il est également à noter que l'ensemble des valeurs de ces propriétés augmente avec l'extension de la chaîne conjuguée.

Des valeurs comparables à ceux obtenus par D. Jacquemin et *al* [7] pour le polyphosphazènes linéaires A1 ont été obtenues. Ces auteurs ont calculé les hyperpolarisabilités du premier ordre utilisant l'approche HF et la méthode de perturbation de Møller-Plesset d'ordre deux MP2.

Les valeurs des hyperpolarisabilités des alkylphosphazènes linéaires A3 et A4 sont proches. La fonctionnelle CAM-B3LYP avec la base d'orbitale atomique 6-31G* prédit une augmentation de celle-ci en passant du groupement -CH₂CH₃ au groupement -CH(CH₃)₂, cette augmentation est due à la force du groupement donneur d'électron. Tenant compte, de la force des groupements

donneurs, nous proposons une classification par ordre décroissant, des valeurs des hyperpolarisabilités. L'ordre établi est le suivant:



La dépendance entre les valeurs du moment dipolaire μ et de l'hyperpolarisabilité du premier ordre β est bien marquée dans le cas des composés étudiés (figure 4.3 et figure 4.11). Une augmentation du moment dipolaire est reliée à une augmentation des valeurs des hyperpolarisabilités du premier ordre β . L'ensemble des valeurs varient dans le même sens. Des études théoriques comme celle de T. Boulesteix et *al* [70] ont montré que pour améliorer l'efficacité des propriétés optiques nonlinéaires ONL des colorants il faut d'augmenter la valeur du moment dipolaire μ . Pour cela, une voie envisagée serait d'augmenter la distance séparant les groupes donneurs d'électrons des groupes accepteurs d'électrons. Ils ont constaté qu'il faudrait utiliser des molécules planes (pour assurer la délocalisation) et longues.

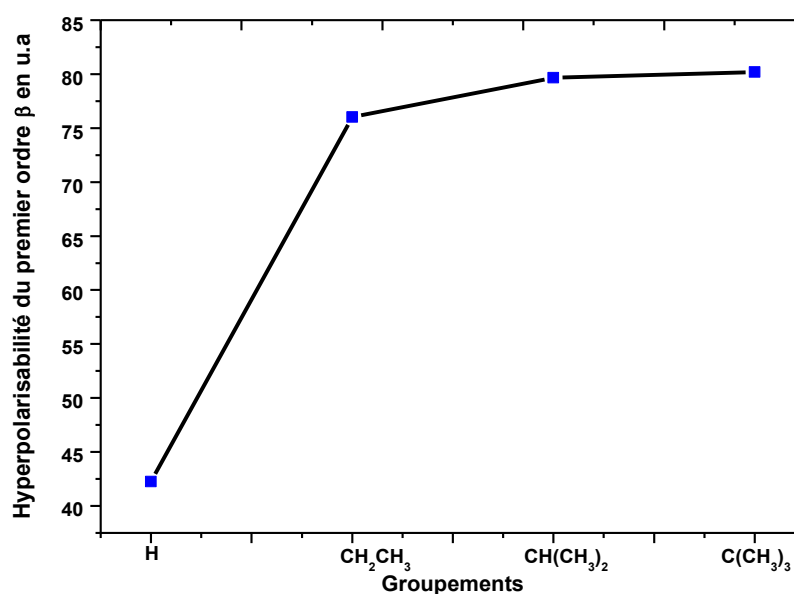


Figure 4.11 : Dépendance de l'hyperpolarisabilité β en fonction de la force des groupements donneurs d'électrons.

Le greffage du groupement $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, permet presque de doubler les valeurs des hyperpolarisabilités du premier ordre β . L'augmentation est encore plus forte par l'introduction du groupement $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$. Donc, l'impact du groupement donneur d'électrons sur la réponse optique nonlinéaire du polyphosphazène est important. Il apparaît à travers l'étude de cette série de polyphosphazènes linéaires que l'influence de la substitution avec des groupements donneurs d'électrons est importante sur la réponse optique nonlinéaire de ces composés.

Des études théoriques [9] comme celles de S. M. Risser et *al* ont montré que l'effet de l'introduction des substituants a un effet sur la liaison phosphazène (-P=N-), et de même, a un effet primordial sur les propriétés optiques nonlinéaires (ONL) pour des phosphazènes linéaires. H. Allcock et *al* [6] ont synthétisé et étudié les propriétés structurales et les propriétés optiques nonlinéaires ONL pour des polymères à base de phosphazènes linéaires, en greffant les deux groupements $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ et $\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ aux extrémités du polyphosphazènes linéaires. Ils ont constaté lors de l'étude que l'effet des groupements greffés aux extrémités des phosphazènes et la conjugaison ont un rôle primordial dans les propriétés optiques nonlinéaires ONL.

4.1.4 Analyse des orbitales frontières HOMOs et LUMOs

Parmi les caractéristiques électriques de la molécule il y a l'écart entre l'orbitale moléculaire la plus haute occupée HOMO et l'orbitale moléculaire la plus basse vacante LUMO appelé $\text{gap}|\text{HOMO-LUMO}|$. Cette caractéristique peut être estimée de différentes manières (optique, électrochimique ou spectrométrie photoélectronique UV). De manière optique, ce gap est mesuré par observation des transitions électroniques HOMO-LUMO, c'est-à-dire par la transition d'absorption de plus faible énergie ou par la transition d'émission de plus haute énergie. Le contrôle de cette propriété appelée gap des polymères a été proposé en 1993 par E. E. Havinga et *al* [71], l'idée principale était que le greffage des groupements donneurs ou attracteurs le long d'une chaîne conjuguée entraîne un rapprochement de la HOMO et de la LUMO qui conduit à un polymère à faible gap. Dans cette étude, nous introduisons différents groupements donneurs, et essayons d'étudier leurs effets sur les valeurs HOMO, LUMO et des gaps, ainsi, la dépendance entre ces valeurs et les valeurs des hyperpolarisabilités β .

Le tableau 4.7 rassemble les résultats des niveaux d'énergie pour la HOMO et la LUMO des alkylphosphazènes linéaires ainsi que le $\text{gap}|\text{HOMO-LUMO}|$. Allons des groupements de petite taille -H, -CH₃, -C₂H₅, -CH(CH₃)₂, jusqu'au groupement tertio-butyle -C(CH₃)₃. Nous avons illustré sur les figures (4.12-4.16) les surfaces d'isodensité des orbitales frontières HOMOs et LUMOs des structures optimisées au niveau DFT en utilisant la fonctionnelle B3LYP avec la base d'orbitale atomique 6-31G*.

Les résultats montrent que la présence des substituants donneurs d'électrons attachés aux extrémités des phosphazènes provoque un transfert de charge intramoléculaire. Pour le polyorganophosphazène avec R=H, l'analyse des orbitales moléculaires montre une bonne délocalisation de la densité électronique le long du système conjugué pour la HOMO, cette

orbitale montre un caractère π . Par contre, dans la LUMO, la densité électronique est centrée sur la dernière liaison phosphazène PN avec des petites contributions des atomes adjacents.

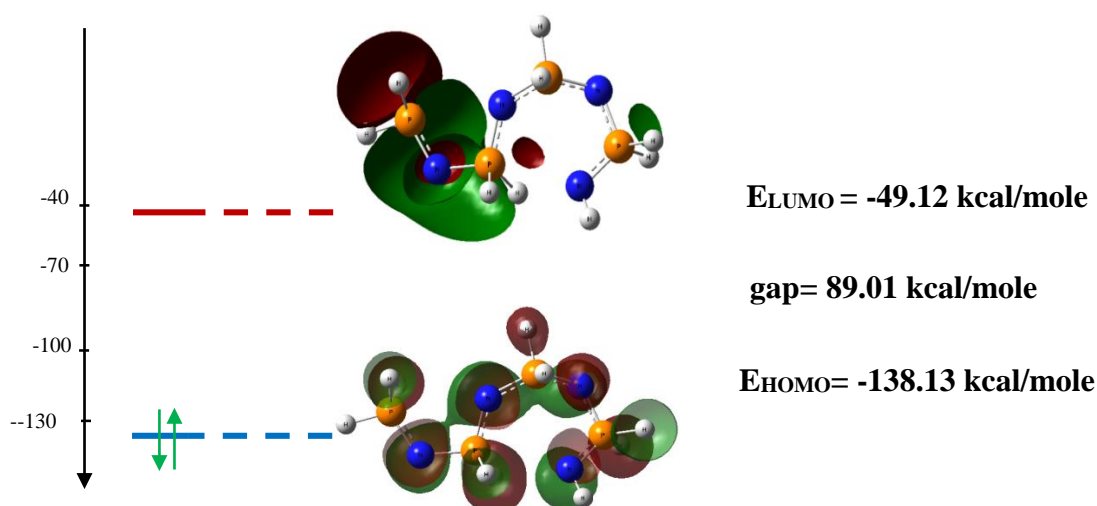


Figure 4.12 : Diagramme énergétique des orbitales HOMO et LUMO de A1 (R= -H, $n=4$)

La première remarque que l'on peut tirer d'après la visualisation des surfaces d'isodensité des orbitales frontières LUMOs des différents composés montre que la densité électronique est centrée sur la dernière liaison phosphazène PN pour l'ensemble de ces phosphazènes étudiés avec des coefficients non négligeables sur les atomes adjacents de carbone et d'azote.

La surface d'isodensité de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée HOMO de polyorganophosphazène avec R=H (figure 4.12) montre un caractère π avec une densité électronique délocalisée sur les liaisons phosphazènes. Cette orbitale est localisée majoritairement sur l'orbitale p_z de l'azote N avec des contributions non négligeables des orbitales p_x des atomes de phosphore P. Une contribution non importante des orbitales s des hydrogènes a été notée. Dans le cas de la LUMO, cette orbitale montre un caractère π avec une densité électronique centrée sur la dernière liaison PN, avec une participation majeure des orbitales p_x de phosphore P d'une part, et d'autres par les orbitales s des atomes d'hydrogènes adjacents.

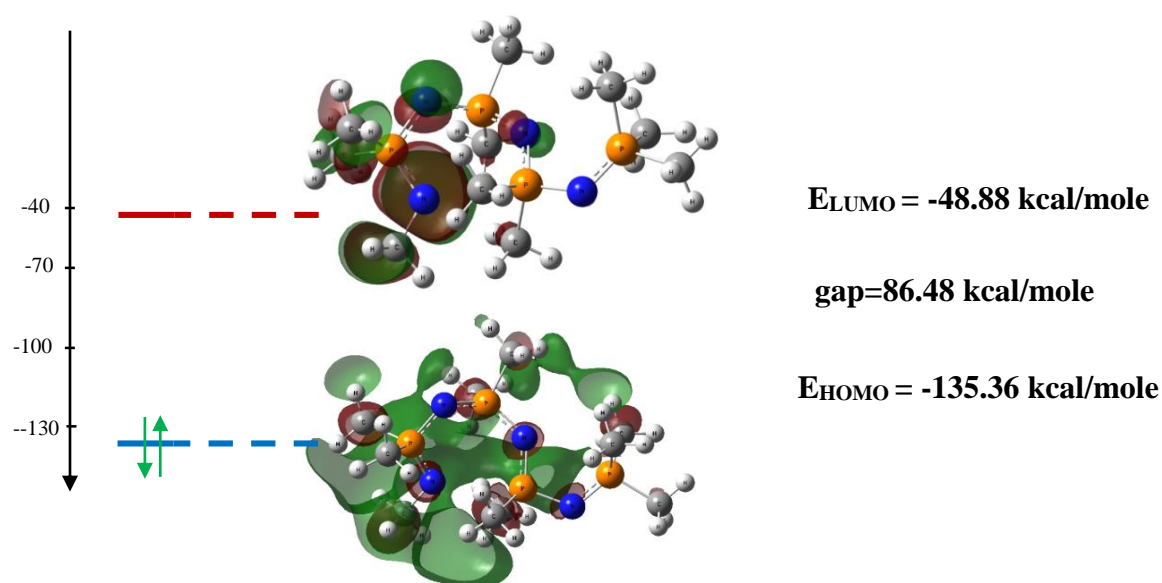


Figure 4.13 : Diagramme énergétique des orbitales HOMO et LUMO de A2 (R= -CH₃, n=4)

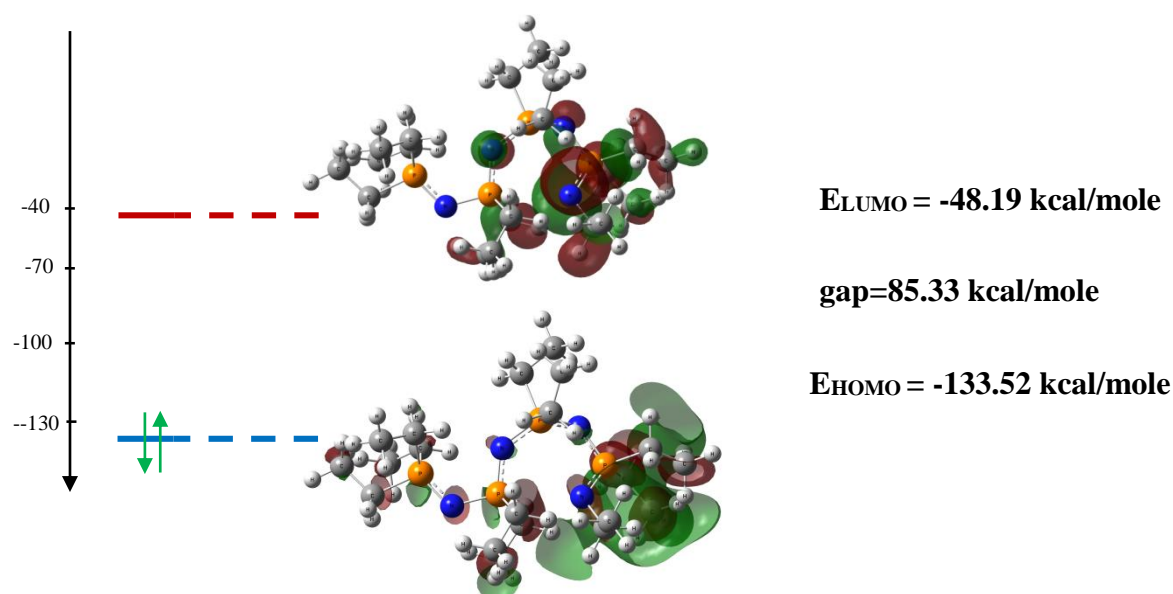


Figure 4.14 : Diagramme énergétique des orbitales HOMO et LUMO de A3 (R= -C₂H₅, n=4)

Pour l'organophosphazène avec R= C₂H₅, au niveau de la HOMO (figure 4.14), l'analyse des coefficients d'orbitale moléculaire et la surface l'isodensité de cette orbitale montre un caractère π localisée majoritairement sur l'orbitale p_x de l'azote, avec une faible contribution mais pas négligeable des orbitales p_z de phosphore. Dans la LUMO, cette orbitale montre un caractère π

localisée majoritairement sur les orbitales p_x et p_y de phosphore avec une participation des orbitales p_z de l'atome de carbone.

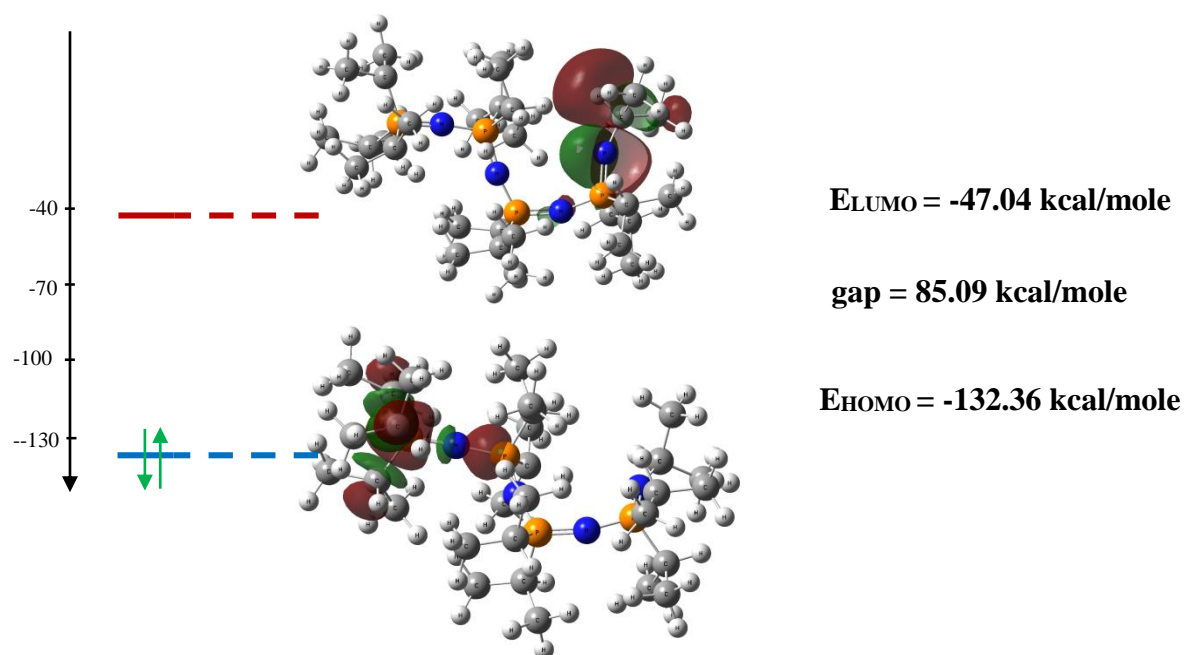


Figure 4.15 : Diagramme énergétique des orbitales HOMO et LUMO de A4 ($R = CH(CH_3)_2$, $n=4$)

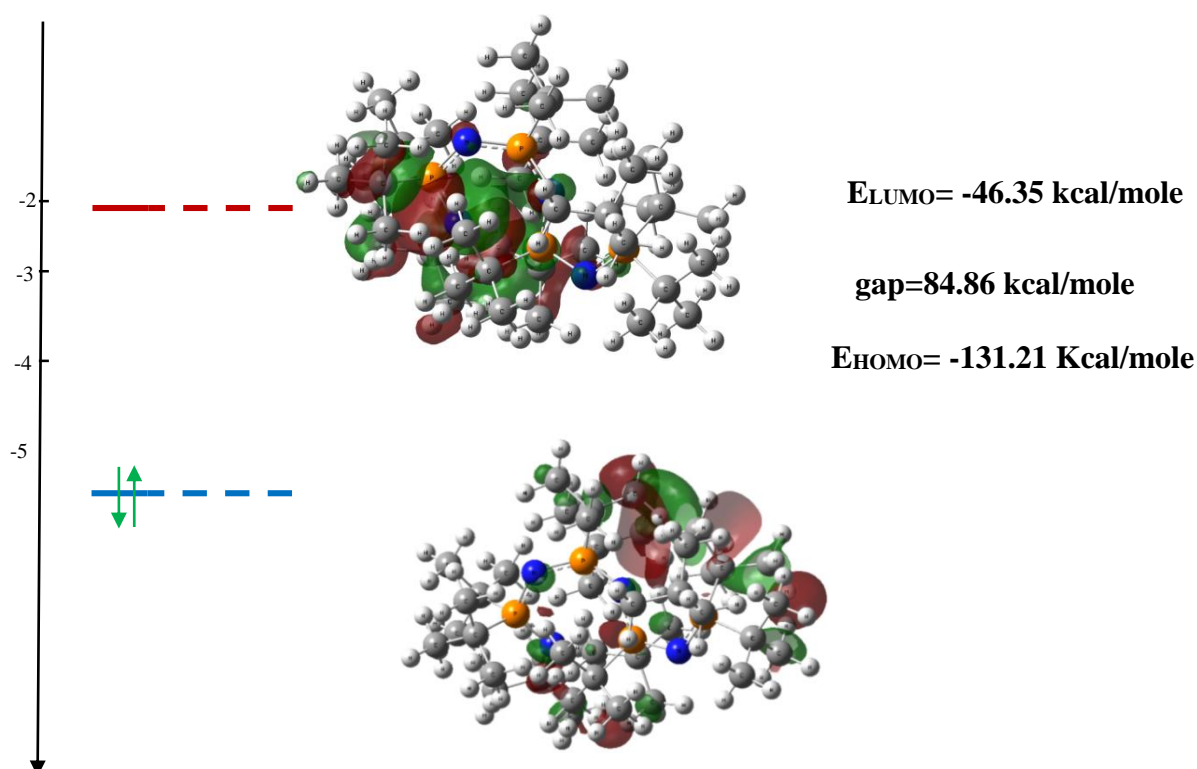


Figure 4.16 : Diagramme énergétique des orbitales HOMO et LUMO de A5 ($R = -C(CH_3)_3$, $n=4$)

Pour l'organophosphazène avec $R = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, au niveau de la HOMO (figure 4.15), cette orbitale montre un caractère π localisée majoritairement sur les orbitales p_x et p_z de l'azote, avec une faible contribution mais pas négligeable des orbitales p_x de carbone. Dans la LUMO, l'analyse des coefficients d'orbitale moléculaire et la surface d'isodensité de cette orbitale montre un caractère π localisée majoritairement sur les orbitales p_z et p_y de phosphore et p_y de l'azote avec une très faible participation des orbitales p_y et p_z de l'atome de carbone relié directement à l'azote.

Les résultats montrent que les substituants R influent directement sur la position des niveaux HOMO, LUMO dans les alkylphosphazènes étudiés, et donc sur le gap. Cette constatation a été montrée par plusieurs études [72, 73].

Des fortes valeurs d'hyperpolarisabilité du premier ordre β ont été obtenus pour des faibles valeurs du $\text{gap}|\text{HOMO-LUMO}|$, d'après l'analyse des résultats (tableau 4.7, figure 4.18), la meilleure maximisation pour la première hyperpolarisabilité β est donnée pour le polyphosphazène A4 et A5 avec $R = -\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ et $R = -\text{C}(\text{CH}_3)_3$ respectivement.

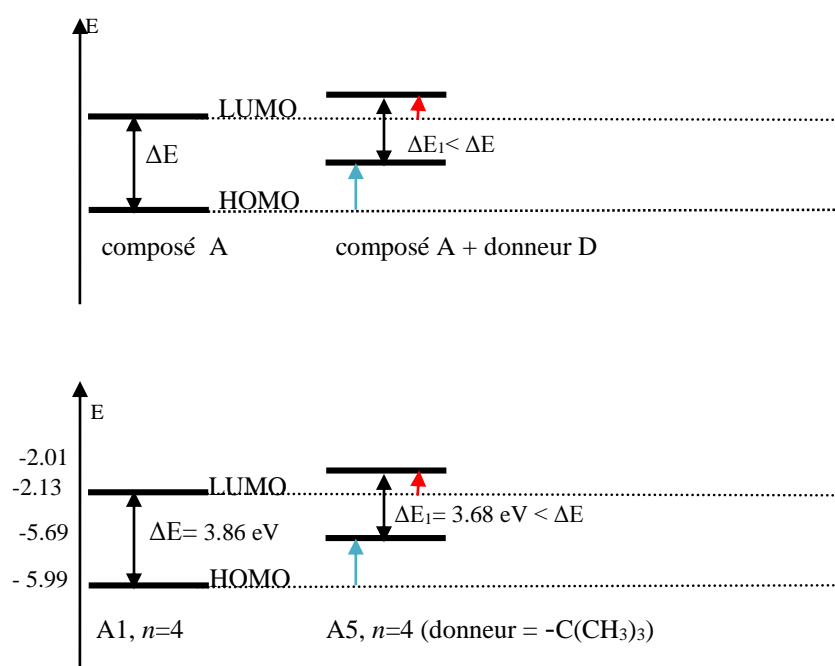


Figure 4.17 : Effets de l'introduction d'un donneur sur les niveaux énergétiques des orbitales HOMO et LUMO

Tab 4.7 : Valeurs des énergies HOMO, LUMO, $\text{gap}|\text{HOMO-LUMO}|$ en Kcal/mole et l'hyperpolarisabilité β en unité atomique pour les polyphosphazènes avec $n=4$

	H	CH_3	C_2H_5	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
E_{HOMO}	-49.12	-48.88	-48.19	-47.04	-46.35
E_{LUMO}	-138.13	-135.36	-133.52	-132.36	-131.21
$\text{gap} \text{HOMO-LUMO} $	89.01	86.48	85.33	85.09	84.86
Hyperpolarisabilité β	42,25	53,69	76,01	79.67	80,19

En résumé, les niveaux HOMOs des polyorganophosphazènes sont respectivement de -49.12, -48.88, -48.19, -47.04 et -46.35 Kcal/mole. La présence des groupements donneurs provoque une déstabilisation du niveau HOMO ce qui montre bien une augmentation dans leurs valeurs. Le polyorganophosphazène A5 possède la HOMO la plus déstabilisée et correspond à la plus forte valeur de la s hyperpolarisabilité β et le plus faible écart énergétique.

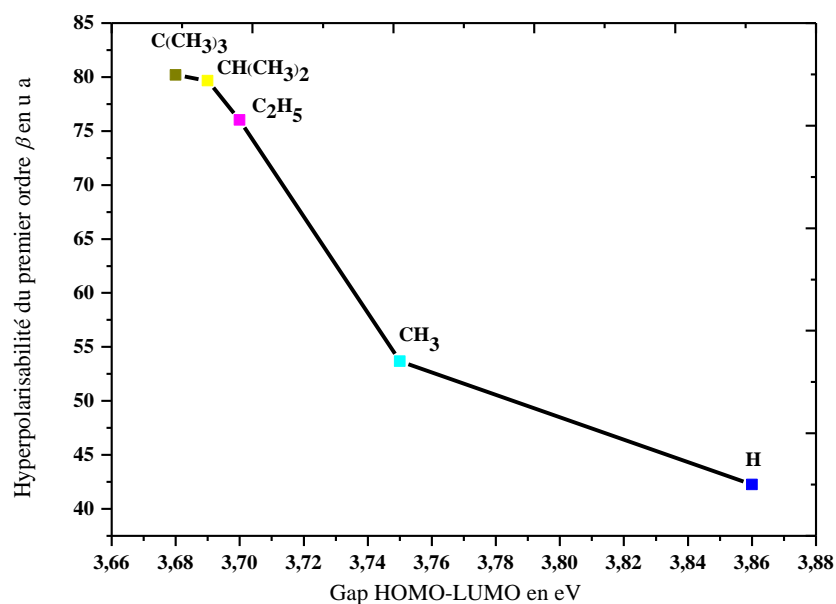


Figure 4.18 : Gap|HOMO-LUMO| en fonction des hyperpolarisabilités du premier ordre β

4.1.5 Conclusions

Nous avons étudié les propriétés structurales et électriques telles que le moment dipolaire μ , la polarisabilité α et l'hyperpolarisabilité du premier ordre β pour des alkylphosphazènes linéaires.

Nos résultats montrent que parmi les molécules étudiées, il existe des molécules de très bons rendements dans le domaine de l'optique nonlinéaire ONL.

Les résultats présentés ici, s'ils sont encourageants restent partiels et permettent néanmoins d'obtenir des informations sur le rôle de la structure géométrique, de la longueur de chaîne, et de la nature des substituants donneurs d'électrons sur les propriétés ONL.

Par ailleurs, nous avons noté que le moment dipolaire et l'hyperpolarisabilité du premier ordre β augmentent avec l'augmentation de la chaîne phosphazène (-P=N-). Nous constatons que ces propriétés sont principalement régies par les variations géométriques provoquées par la force des groupements donneurs et accepteurs. Ces groupements ont un effet important sur ces propriétés. Les valeurs d'hyperpolarisabilité dépendent de la longueur de la chaîne considérée. En effet, des

fortes valeurs du moment dipolaire, polarisabilité et hyperpolarisabilité du premier ordre ont été obtenues pour une longue chaîne. L'hyperpolarisabilité de ces composés est directement liée à l'écart énergétique entre l'orbitale la plus haute occupée HOMO et l'orbitale la plus basse vacante LUMO, une relation inverse a été trouvée entre le gap ($E_{\text{gap}} = |E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}|$) et la première hyperpolarisabilité.

4.2 Étude théorique de la structure et des propriétés ONL de phosphazènes fonctionnalisés à l'acide phosphonique

4.2.1 Introduction

Un acide phosphonique, ou phosphonate, est un composé organophosphoré caractérisé par le groupe $R_3PO(OR_2)(OR_1)$, dans lequel R_1 , R_2 et R_3 représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou un groupe aryle. Cette catégorie d'acides est caractérisée par une stabilité chimique excellente [74]. Leur stabilité augmente avec le nombre de groupes acide phosphonique. Les acides phosphoniques sont peu solubles dans l'eau, mais les phosphonates correspondants sont en revanche très solubles. Ils sont peu volatils et peu solubles dans les solvants organiques.

Les travaux menés par l'équipe de V. Beyer et Hofmann en 1897 sur l'acide 1-hydroxyéthane (1,1-diylbisphosphonique) (HEDP) furent le point de départ d'un grand nombre de travaux sur les acides phosphoniques. Il a été ensuite montré par Schwarzenbach en 1945, que les acides phosphoniques ont des propriétés chélatantes très efficaces. Les perspectives d'application qu'ouvre cette génération de matériaux suffisent à justifier le nombre important de travaux réalisés ces dernières années sur ces matériaux.

Parmi les caractéristiques les plus importantes des acides phosphoniques, ils possèdent une forte affinité avec la surface des nanoparticules pour former des complexes dont la stabilité augmente avec la température [75]. De plus, ce groupement permet d'obtenir une grande densité de greffage sur la surface des nanoparticules et présente une biocompatibilité acceptable en vue de son utilisation dans le domaine médical [75]. De nombreux polymères fonctionnalisés par une extrémité organophosphoré [76-78] ont été étudiés, en raison de leur aptitude à se lier à des surfaces métalliques [79-81]. Ils sont également importants d'un point de vue biologique [82, 83], leur utilité clinique dans la lutte contre l'activité microbienne leur confère un intérêt croissant [84, 85].

D'autres brevets ont décrit l'utilisation d'un produit pharmaceutique constitué par un complexe de technétium, de rhénium ou d'yttrium comportant un ligand tétraphosphonate pour pouvoir

réaliser un bon contraste entre l'os et les tissus mous, sans avoir de captation hépatique et pour la préparation d'agents à base de technétium pour la scintigraphie osseuse [86, 87].

Néanmoins, les travaux les plus importants et qui nous intéressent ont concerné la forte participation du groupement phosphonate dans l'augmentation des propriétés optiques nonlinéaires [88-90]. T. Ogawa et *al* [88] ont montré dans une étude combinée expérimentale et théorique utilisant des méthodes semiempiriques MNDO et AM1, la forte génération du second ordre GSH pour des systèmes conjugués relié à des groupements phosphonates (figure 4.19). Les hyperpolarisabilités du premier ordre β calculés pour les systèmes π -conjugués de diéthyle-amide phosphonates sont de l'ordre de 1.6 jusqu'à 24×10^{-30} e.s.u. Le choix s'est porté sur la fonction phosphonique en raison de son fort effet sur les valeurs des hyperpolarisabilités du premier ordre β , en effet, le para-amino arylvinylphosphonates avec ($R1=C_6H_5$, $R2=R4=H$, $R3=(CH_3)_2N$) montre relativement des valeurs élevées de β (15×10^{-30} e.s.u) [88] par rapport du composé nitro correspondant (6×10^{-30} e.s.u) suivant (figure 4.19) :

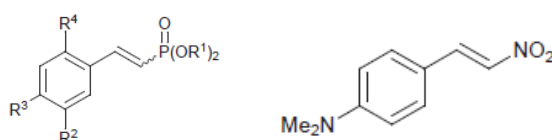


Figure 4.19 : Structure de systèmes conjugués relié à des groupements phosphonates, et le composé nitro correspondant.

D. G. Hanken et *al* [90] ont été les premiers à rapporter les propriétés spectroscopiques et d'optique nonlinéaire pour des films d'azobenzène fonctionnalisés à l'acide phosphonique. Ils sont rapportés que les propriétés optiques nonlinéaires représentées par la génération de second harmonique ont été augmentées quadratiquement avec l'augmentation du nombre de monocouche des films d'azobenzène fonctionnalisés à l'acide phosphonique.

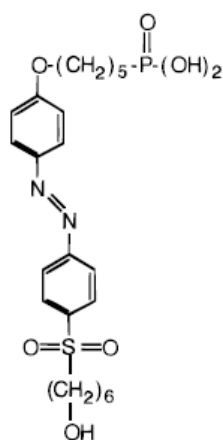


Figure 4.20 : Azobenzène fonctionnalisé à l'acide phosphonique

Dans cette partie d'étude, nous utilisons des phosphazènes linéaires reliés à des groupements o-phényle-phosphonate. Les groupements phosphonates $-PO(OR)(OR)$ sont représentés par les

trois groupements suivants : $R=H$, $R=C_2H_5$ et le troisième groupement, est un groupement aryle qui est le phényle C_6H_5 . Ce type de polymères d'aryloxyphosphazène fonctionnalisés à l'acide phosphonique a été synthétisé pour la première fois par H. R. Allcock et *al* [91].

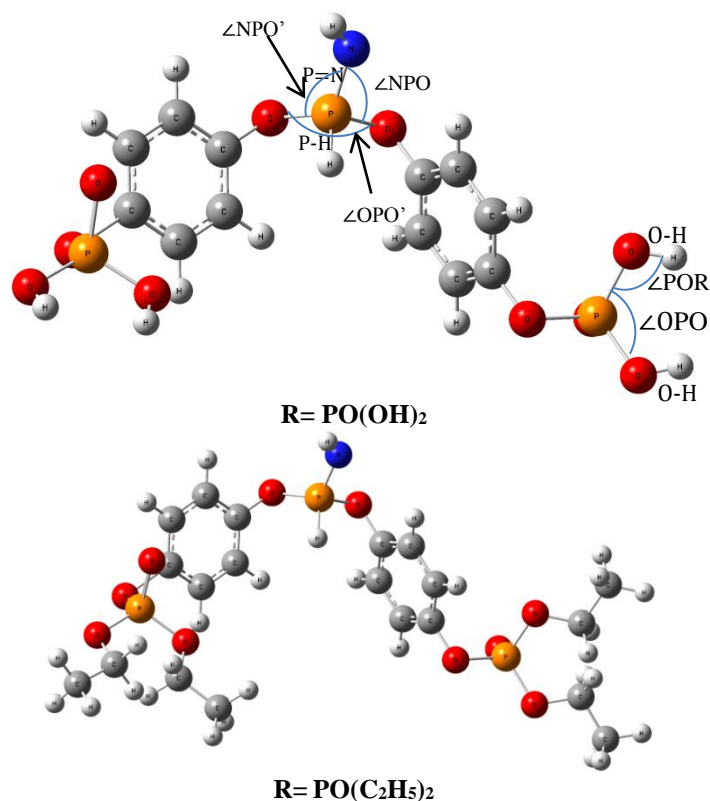
4.2.2 Étude structurale

La première condition est de rechercher la géométrie la plus stable de ces phosphazènes fonctionnalisés à l'acide phosphonique, c'est pour cette raison, nous effectuons des optimisations de géométrie avec la méthode Hartree-Fock HF et la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT utilisant la fonctionnelle PBE et la base d'orbitale atomique 6-31G**. Nous n'avons pas pu trouver de détermination expérimentale pour les composés que nous étudions, nous utiliserons donc pour la comparaison avec nos résultats des mesures effectuées pour des molécules suffisamment voisins.

La figure 4.21 présente ces trois phosphazènes fonctionnalisés à l'acide phosphonique ainsi que leurs liaisons et leurs angles étudiés dans ce chapitre. Les valeurs données à ses différents paramètres géométriques pour ces phosphazènes fonctionnalisés à l'acide phosphonique sont fournies dans le tableau 4.8.

4.2.2.1 Distances de liaisons

Comme les systèmes étudiés dans la partie précédente, dans ces phosphazènes fonctionnalisés à l'acide phosphonique, nous intéressons à la liaison phosphazène $P=N$ et les liaisons acide phosphonique telle que la liaison $O-H$ et $P=O$.



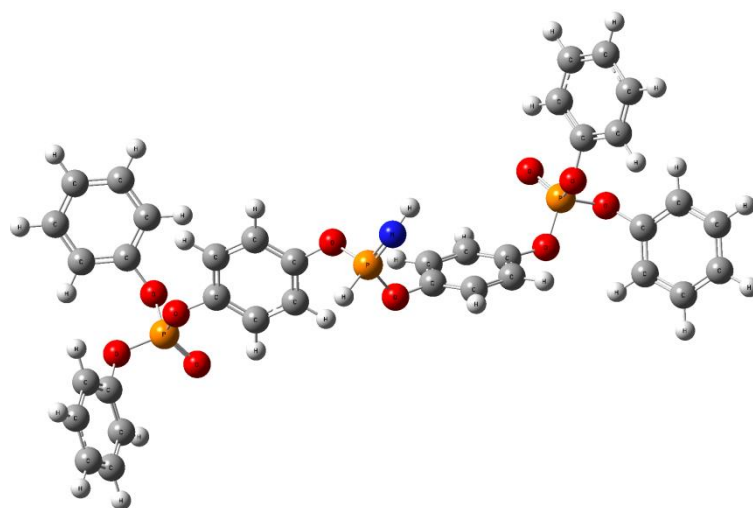


Figure 4.21 : Les phosphazènes fonctionnalisés à l'acide phosphonique.

Tab 4.8 : Paramètres structuraux pour les phosphazènes fonctionnalisés à l'acide phosphonique, calculs HF et PBE utilisant la base d'orbitale atomique 6-31G**, comparaison avec des résultats expérimentaux et théoriques de l'acide phosphonique, (Distances en (Å), angles en (°)).

Paramètre	R= PO(OH) ₂			R= PO(C ₂ H ₅) ₂		R=PO(OC ₆ H ₅) ₂		Exp		
	MNDO ^a	INDO ^a	B3LYP	HF	PBE	HF	PBE		HF	PBE
P=N			1.536 ^c	1.65	1.521	1.652	1.532	1.64	1.546	1,49 ^b 1,47 ^d
P=O	1,50	1,64	1.60 ^c	1.710	1.46	1.710	1.478	1.69	1.4736	
P-H				1.350	1.38	1.350	1.393	1.33	1.392	110,0 ^e
O-H	0,94	1,03	0.981 ^c	0.960	0.93					
∠OPO	114,9	113,4		109.47	104.2	109.4	102.1	107.47	101.55	
∠POR				109.5	105.31	113.4	115.7	125.8	128.24	
∠NPO			120.7 ^c	120.05	119	120.0	119.2	120.58	121.50	
∠NPO'			117.6 ^c	102.96	113.2	102.9	114.3	104.76	116.73	
∠OPO'			97.2 ^c	101.55	97.3	101.5	98.2	103.55	102.33	
∠R-O-P-O'				149.84	152.31	154.7	157.23	165.10	167.32	
∠C-O-P-O'				89.21	94.10	137.6	141.36	102.38	107.25	

^a Résultats MNDO et INDO [92]

^b Résultats RX [92]

^c Résultats B3LYP de l'acide phosphonique [93]

^d Résultats RX [94]

^e Résultat B3LYP pour le poly(aryloxy)phosphazènes [95]

Pour les valeurs de la liaison phosphazène P=N des trois composés phosphazènes fonctionnalisés à l'acide phosphonique, les résultats obtenus par la méthode HF et la DFT utilisant fonctionnelle PBE et la base d'orbitale atomique 6-31G** sont différentes (1.65, 1.521 Å), (1.652, 1.532 Å) et

de (1.64, 1.546 Å) pour R=H, R=C₂H₅, et R=C₆H₅ respectivement. Un écart de 0.1 à 0.12 Å a été obtenu. Cet écart est dû à l'influence de la corrélation électronique introduite par la fonctionnelle PBE. Nos valeurs obtenues de la fonction phosphazène P=N par la fonctionnelle PBE est en accord avec celles obtenus par X. Li et *al* [95] utilisant la fonctionnelle B3LYP pour des poly(aryloxy)phosphazènes. En effet la longueur de la liaison P=N est de 1.536 et 1.521 Å pour un calcul B3LYP [95] et PBE respectivement.

Il devrait être indiqué que les données expérimentales de la liaison phosphazène ne sont pas disponibles pour ce type d'aryloxyphosphazènes fonctionnalisés à l'acide phosphonique dans la littérature. Notons que l'influence des groupements phosphonate substitués est faible.

Un accord a été obtenu par F. Fourcot et *al* [92] entre les résultats obtenus de la méthode semiempirique MNDO et INDO pour les liaisons caractérisant le groupement phosphonique P=O, et OH du groupe acide phosphonique et de phosphonate. Par contre, l'accord entre les géométries obtenu par les deux méthodes semiempiriques MNDO et INDO [92] et par la géométrie de la fonctionnelle PBE utilisée dans ce travail est légèrement moins bon. Cet écart est dû à la paramétrisation des méthodes semiempiriques. Les longueurs de liaisons sont reproduites avec la fonctionnelle PBE, pour laquelle les déviations entre les distances calculées et expérimentales de l'acide phosphonique sont inférieures à 0.21 Å pour la liaison P=O.

Nos résultats des paramètres géométriques du groupe acide phosphonique sont proches à celles obtenus dans la littérature [92-94]. En effet, la liaison P=O et O-H est de l'ordre de 1.60 et 0.981 Å respectivement obtenus par M. Nilsing et *al* [93]. Les mêmes valeurs sont presque obtenues pour ces phosphazènes fonctionnalisés à l'acide phosphonique.

La présence du groupe phosphonate de phényle PO(OC₆H₅)₂ pour le troisième phosphazène fonctionnalisés à l'acide phosphonique fait allonger la distance pour être 1,546 Å. En effet une différence de 0.025 Å a été obtenue. X. Li et *al* [95] ont rapporté que la présence des groupements acides phosphoniques dans le polyaryloxyphosphazènes fait augmenter la distance de la liaison P=N de 1.536 à 1.541 Å.

4.2.2.2 Angles de valence

Les angles de valence qui nous intéressons dans cette partie d'études sont les angles ∠POR et ∠OPO du groupe acide phosphonique et les angles de valence ∠NPO, ∠NPO', et ∠OPO' qui entourent la liaison phosphazène P=N représentés dans la figure 4.22.

Pour les valeurs de l'angle ∠NPO, ∠NPO' des trois composés phosphazènes fonctionnalisés à l'acide phosphonique, les résultats obtenus par les deux méthodes HF et DFT avec la

fonctionnelle PBE et la base d'orbitale atomique 6-31G** sont différents. Un écart de 1 à 11° a été obtenu. Cet écart est dû à la corrélation électronique introduite par la fonctionnelle PBE.

L'influence de la substitution sur le groupement phosphonate est marquée, en effet, les angles $\angle OPO'$ inclus entre la liaison OP et la liaison PO' sont de 104.2, 102.1 et de 101.55° pour R=H, $-C_2H_5$ et de phényle C_6H_5 respectivement. Cette différence est due à la nature de chaque substituant. Dans le cas où la présence du groupe phosphonate de phényle $PO(OC_6H_5)_2$, ce qui lui confère une structure peu encombrée résulte la diminution de l'angle de valence $\angle OPO$ pour être 101.55°. En effet une différence de 2.65° a été obtenue.

X. Li et *al* [95] utilisant un calcul DFT/B3LYP, ils ont montré que la présence d'un groupement acide phosphonique à l'extrémité d'un aryloxyphosphazènes fait réduire l'angle de valence $\angle OPO$ de 102.1 à 97.2°. Des résultats exacts ont été obtenus par la fonctionnelle PBE pour nos composés.

4.2.2.3 Angles dièdres

Les angles de dièdres qui nous intéressons sont l'angle $ROPO'$ du groupe acide phosphonique et l'angle dièdre $OPO'C$ qui porte le phosphore de la liaison phosphazène $P=N$ sont présentés dans la figure suivante. Nous avons relevé certaines différences au niveau de ces angles, principalement due à la nature de chaque substituant.

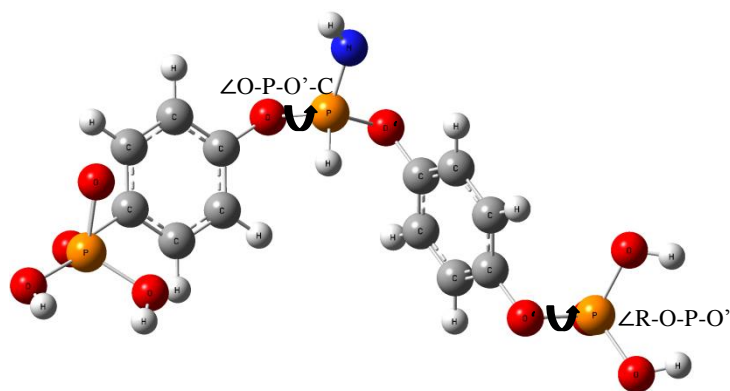


Figure 4.22 : Les angles dièdres $\angle R-O-P-O'$ et $\angle C-O-P-O'$, ici R=H

Le changement de l'hydrogène de l'acide phosphonique par l'éthyle et le phényle affecte légèrement l'angle dièdre $\angle R-O-P-O'$. En effet, un calcul PBE/6-31G** montre les valeurs suivantes 152.31, 157.23 et de 167.32° respectivement.

L'angle $\angle C-O-P-O'$ qui correspond les deux plans COP et COO' change avec le changement des substituants. Sa valeur dépend, aussi, des interactions entre l'azote de la fonction phosphazène et les oxygènes liés à l'atome de phosphore P. Il est donc attendu que ces valeurs dépendant de la prise en compte de la corrélation électronique.

4.2.3 Propriétés électriques

4.2.3.1 Moment dipolaire

Le moment dipolaire est calculé pour chaque phosphazène fonctionnalisé à l'acide phosphonique. Dans le tableau 4.9 nous montrons les résultats.

Tab 4.9 : Contributions des moments dipolaires μ en D calculées au niveau HF et CAM-B3LYP utilisant la base d'orbitale atomique 6-31G**

	R=PO(OH) ₂		R=PO(OC ₂ H ₅) ₂		R=PO(OC ₆ H ₅) ₂	
	HF	CAM-B3LYP	HF	CAM-B3LYP	HF	CAM-B3LYP
μ_{xxx}	0.94	1.03	3.36	3.02	-0.28	-0.20
μ_{yyy}	-9.11	-7.56	-8.36	-7.10	1.16	1.22
μ_{zzz}	2.50	2.57	1.84	1.92	4.37	4.03
μ_{Tot}	9.50	8.06	9.20	7.95	4.53	4.22

Les résultats montrent que les valeurs du moment dipolaire pour ces phosphazènes fonctionnalisés à l'acide phosphonique sont fortes. En effet, pour un calcul CAM-B3LYP/6-31G**, les valeurs du moment dipolaire sont de l'ordre de 8.06, 7.95 et de 4.22 D dans le cas de présence des groupements acide phosphonique, phosphonate d'éthyle et phosphonate de phényle respectivement. Elles sont comparables avec les valeurs de 9.50, 9.20 et 4.53 D calculées au niveau HF. Il apparaît que la présence du groupement phosphonate PO(OH)₂ dans ce phosphazène doit avoir un effet dramatique sur le moment dipolaire. La forte valeur du moment dipolaire pour ce dernier, explique la forte polarité des liaisons d'hydrogènes O-H, qui sont très polaires. Cette polarité a été discutée dans plusieurs études théoriques comme celle de H. Chemouri et S. M. Mekelleche [96]. La présence de liaisons hydrogène générant des charges partielles sur les atomes d'hydrogène qui augmentent le moment dipolaire des molécules.

Les valeurs sont diminuées presque de 50% dans le cas de la présence du groupement phosphonate de phényle. Ce qui montre le faible transfert de charge intramoléculaire dans ce cas.

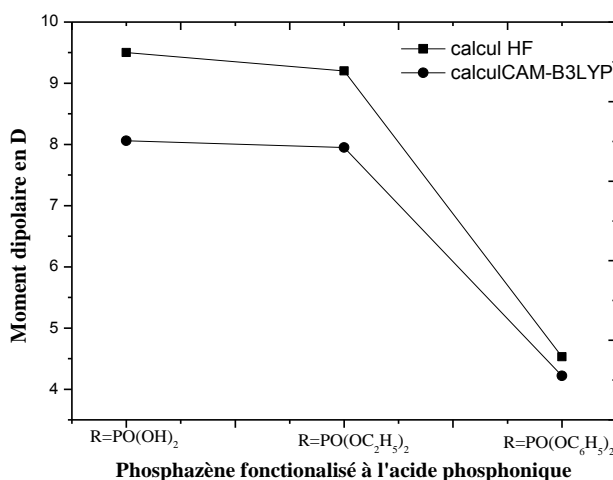


Figure 4.23 : Valeurs du moment dipolaire des trois phosphazènes fonctionnalisés à l'acide phosphonique, résultats HF et CAM-B3LYP utilisant la base 6-31G**

Les contributions μ_{yyy} sont majoritaires dans le cas de présence du groupement phosphonate et phosphonate d'éthyle. Dans le cas du phosphonate de phényle, la contribution μ_{zzz} est majoritaire.

4.2.3.2 Polarisabilité

La polarisabilité c'est la capacité du nuage électronique d'une molécule à se déformer sous l'effet d'un champ électrique. Si le nuage électronique peut se déformer de façon isotrope, α se réduit à un scalaire, C'est typiquement le cas pour des ions comme par exemple le potassium où $\alpha = 5.736$ u.a. [97]. Dans le cas de nos molécules phosphazènes fonctionnalisés à l'acide phosphonique, les électrons n'ont pas la même liberté de mouvement dans les trois directions de l'espace et la polarisabilité ne peut plus être traitée comme un scalaire. Prenons l'exemple du benzène dont la polarisabilité dipolaire moyenne est de l'ordre de 69 u.a [98]. Cette valeur ne permet pas de décrire simultanément la distorsion du nuage électronique de la molécule hors du plan (système π) et dans le plan (système σ) de la molécule. Il convient alors d'utiliser un tenseur d'ordre trois reproduisant les contributions de la polarisabilité du benzène :

$$\alpha = \begin{bmatrix} 48 & & / \\ & 48 & \\ / & & 79 \end{bmatrix} u.a$$

où la plus grande des valeurs, 79 u.a, traduit une polarisabilité plus importante le long de l'axe zz perpendiculaire sur le plan de la molécule. Dans nos molécules, nous calculons aussi les contributions α_{xx} , α_{yy} , α_{zz} et α_{moy} .

Concernant les méthodes, et d'après les résultats présentés dans le tableau 4.10 on remarque que la fonctionnelle CAM-B3LYP qui donne des polarisabilités plus élevées alors que la méthode HF donne des valeurs moyennes. Le phosphazène fonctionnalisé au phosphonate de phényle montre les valeurs les plus élevées. Elle se 528.43 u.a pour un calcul CAM-B3LYP. Ce qui montre l'influence de la taille de la molécule sur les valeurs des polarisabilités α . Le groupement éthyle $-C_2H_5$ est donneur. Cet effet inductif influant sur la distribution de la densité de charge, et donc sur les valeurs des contributions des polarisabilités α .

Tab 4.10 : Calcul HF et CAM-B3LYP utilisant la base 6-31G** des polarisabilités α en u.a des phosphazènes fonctionnalisés à l'acide phosphonique.

	R=PO(OH) ₂		R=PO(OC ₂ H ₅) ₂		R=PO(OC ₆ H ₅) ₂	
	HF	CAM-B3LYP	HF	CAM-B3LYP	HF	CAM-B3LYP
α_{xxx}	240.62	277.42	350.99	382.16	490.74	528.43
α_{yyy}	203.58	222.73	304.69	322.96	428.86	448.76
α_{zzz}	172.32	183.66	249.87	259.90	293.43	306.06
α_{moy}	205.50	227.93	301.85	321.67	404.34	427.75

Comme nous l'avons déjà souligné, nous pouvons choisir plusieurs bases, ce choix influe beaucoup sur la qualité des résultats obtenus, ainsi que sur les ressources informatiques

nécessaires. Le tableau 4.11 donne en fonction de la base utilisée, les valeurs des polarisabilités α et leurs contributions α_{xx} , α_{yy} et α_{zz} de ces phosphazènes fonctionnalisés à l'acide phosphonique. Nous pouvons voir que l'ajout de l'orbitale d dans la base améliore considérablement les valeurs des polarisabilités α , en effet, les valeurs sont augmentées de 435.19 à 475.21 u.a pour les contributions α_{xx} lorsqu'on ajoute des orbitales de polarisation d à la base 6-31G.

Tab 4.11 : Effets de choix des bases d'orbitales atomiques sur le calcul HF des polarisabilités α en u.a de phosphazène fonctionnalisé au phosphonate de phényle

Base d'orbitale atomique	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	$\langle\alpha\rangle$
6-31G	435.19	387.24	258.31	360.24
6-31G*	475.21	405.89	273.65	384.91
6-31G**	490.74	428.86	293.43	404.34
6-31+G*	493.25	431.58	296.35	407.06
6-311G	489.34	427.45	293.57	403.45
6-311G*	491.25	429.68	295.48	405.47
6-311G**	494.58	433.69	299.87	409.38
6-311+G*	499.21	438.15	303.81	413.72
6-311+G**	507.57	445.10	309.45	420.70

L'ajout des fonctions de polarisation p sur les atomes d'hydrogène tend à augmenter la polarisabilité. De même, l'ajout des fonctions de polarisation d sur les atomes plus lourds a un impact important, tandis que les fonctions de diffuses ont un impact négligeable.

Une étude théorique faite par A. J. Sadlej [99], montrait que deux fonctions de polarisation et une fonction diffuse sont généralement suffisantes pour obtenir un accord satisfaisant avec les valeurs des polarisabilités expérimentales.

On conclut que la polarisabilité de ces phosphazènes fonctionnalisés à l'acide phosphonique dépend aussi de la taille de base ainsi que le type de la méthode. On note qu'elle est sensible à l'introduction de la corrélation.

4.2.3.3 Hyperpolarisabilité

À cause de la taille des molécules étudiées et l'utilisation de la DFT avec la fonctionnelle CAM-B3LYP, on doit utiliser la base 6-31G** pour le calcul des hyperpolarisabilités du premier ordre des phosphazènes fonctionnalisés à l'acide phosphonique. Plusieurs études théoriques [100-103] montrent l'utilisation de la fonctionnelle CAM-B3LYP pour le calcul des hyperpolarisabilités. Parmi lesquelles, on cite celle de P. A. Limacher et al [101], qui ont utilisé la fonctionnelle CAM-B3LYP pour la prédiction des hyperpolarisabilités du premier ordre des polyacetylenes. Ils sont constatés que cette fonctionnelle retirait une grande partie de la surestimation observée pour des fonctionnelles standards et pour des calculs de coupled cluster. Ces auteurs ont montré

que la fonctionnelle CAM-B3LYP fournit aussi des géométries moléculaires proches des structures expérimentales, en particulier pour des chaînes longues. E.

N. Koukaras et *al* [102], ont utilisé la fonctionnelle CAM-B3LYP pour le calcul des hyperpolarisabilités des silicons. Les valeurs ont été comparées avec d'autres calculs théoriques et expérimentaux. Ces dernier mois, V. Kundi et *al* [103] et H. L. Yu et *al* [104], ont utilisé la fonctionnelle CAM-B3LYP pour étudier l'effet de solvant sur les valeurs des hyperpolarisabilités des Annulenes de Mobius et des cations de métaux variés respectivement. Nous sommes aussi basent sur cette fonctionnelle et la méthode HF pour le calcul des hyperpolarisabilités de nos phosphazènes fonctionnalisés à l'acide phosphonique. Les différents résultats ont été rassemblés dans le tableau 4.12.

D'après les résultats de la méthode HF et la fonctionnelle CAM-B3LYP obtenus, on conclut que cette série de phosphazènes fonctionnalisés à l'acide phosphonique présente des nonlinéarités relativement fortes. Les valeurs de l'hyperpolarisabilité β (en unités atomiques) que nous avons obtenues pour l'ensemble des dérivés phosphazènes fonctionnalisés à l'acide phosphonique, varient entre 230.77 et 639,13 u.a pour un calcul CAM-B3LYP. De plus, nous remarquons que β du monophosphazène (présence du groupement $\text{PO}(\text{OH})_2$ est supérieur à ceux des autres dérivées ayant un groupement phosphonate d'éthyle $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ou un groupement phényle $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$. Ceci indique que l'hyperpolarisabilité du premier ordre dépend fortement de la présence des liaisons hydrogène. La même constatations a été obtenue par G. M. Hutching et *al* [105] dans leur calcul des hyperpolarisabilités du premier ordre β des dérivés phosphonate de benzène. Ils sont montrés que les dérivés acide phosphonique ont la forte valeur d'hyperpolarisabilité par rapport aux dérivés phosphonate d'éthyle et de phényle.

Plusieurs études théoriques et expérimentales [106, 107] montrent l'effet important des liaisons hydrogène dans l'augmentation des propriétés optiques nonlinéaire. Parmi lesquelles, on cite celle de K. Bouchouit et *al* [106], qu'ont montré que la présence de liaisons hydrogène générant des charges partielles sur les atomes d'hydrogènes, qui augmentent les valeurs des hyperpolarisabilités dans des molécules hybrides riches en liaisons hydrogène. P. Calaminici et *al* [108] en 2002, ont montré que les stilbènes fonctionnalisés à l'acide phosphonique sont des matériaux potentiels pour des applications optiques nonlinéaires quadratiques. En effet, ils sont utilisés la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT utilisant la fonctionnelle VWN et les bases d'orbitale atomique type (TZVP). Leurs résultats montrent que la présence des groupements phosphonates $\text{PO}(\text{ONa})_2$ dans les stilbènes augmente les valeurs des hyperpolarisabilités du premier ordre β de 25433.63 à 282258.94 u.a par rapport au le cas où la

présence du groupement nitro NO_2 . Leurs résultats ont été obtenus pour des géométries optimisées au niveau semiempirique INDO.

Les hyperpolarisabilités du premier ordre β sont fortement dépendants, des longueurs de délocalisation des électrons π [109]. Cette dépendance est bien notée dans le cas de la présence du groupement phényle. Dans ce cas, β est de 182.66 pour un calcul HF et de 230.77 u.a pour un calcul CAM-B3LYP.

Tab 4.12 : Contributions des hyperpolarisabilités du premier ordre en u.a des phosphazènes fonctionnalisés à l'acide phosphonique calculées au niveau HF et CAM-B3LYP utilisant la base 6-31G**

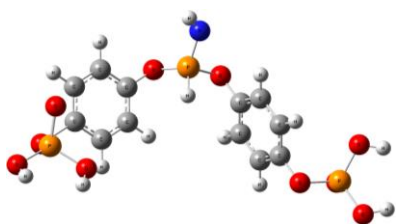
β	R=PO(OH) ₂		R=PO(OC ₂ H ₅) ₂		R=PO(OC ₆ H ₅) ₂	
	HF	CAM-B3LYP	HF	CAM-B3LYP	HF	CAM-B3LYP
β_{xxx}	52.99	47.74	212.88	105.18	46.071	42.86
β_{xxy}	-90.24	-264.94	-8.00	-101.41	15.57	2.24
β_{xyy}	-52.66	-73.48	54.860	43.20	37.94	46.72
β_{yyy}	-206.06	-324.63	-176.39	-205.94	58.50	80.13
β_{xxz}	69.30	92.97	59.27	58.21	52.49	65.74
β_{xyz}	-28.48	-46.73	-46.39	-73.12	17.10	38.38
β_{yyz}	12.60	20.97	22.77	9.84	116.62	145.06
β_{xzz}	-29.86	-30.64	-36.10	-38.40	-44.65	-43.88
β_{yzz}	-29.15	-40.56	-54.88	-65.21	-37.56	-41.108
β_{zzz}	-11.81	-12.62	-23.05	-29.17	5.45	11.61
β_{Tot}	334.26	639,13	338,211	390,39	182,66	230.77

Les valeurs des hyperpolarisabilités β montrent que la corrélation électronique introduite par la fonctionnelle CAM-B3LYP augmente les hyperpolarisabilités par rapport aux résultats obtenus avec la méthode HF. Ce qui confirme l'efficacité de cette fonctionnelle dans la description de la distribution électronique, qui est directement relié avec le moment dipolaire et la polarisabilité moléculaire. Dans une étude récente ces derniers mois, M. Hellal et *al* [110] ont utilisé la DFT avec la fonctionnelle B3LYP, ils ont montré aussi, la fiabilité des acides phosphoniques dans le domaine des propriétés optiques nonlinéaires ONL.

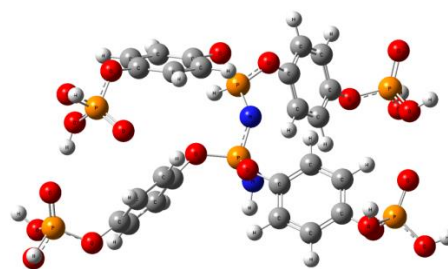
Effet de l'extension de la chaîne conjuguée sur hyperpolarisabilités : cas des phosphazènes fonctionnalisés à l'acide phosphonique

Cette partie de l'étude a été effectuée sur des phosphazènes fonctionnalisés à l'acide phosphonique avec une extension de la chaîne phosphazène du monophosphazène jusqu'à le triphosphazène ($n=1, 2$ et 3 unités phosphazènes), en incluant plus spécifiquement une étude sur l'impact de l'augmentation des unités phosphazènes sur la réponse ONL en présence des groupements acide phosphonique (PO(OH)₂, phosphonate d'éthyle PO(OC₂H₅)₂ et le phosphonate de phényle PO(OC₆H₅)₂).

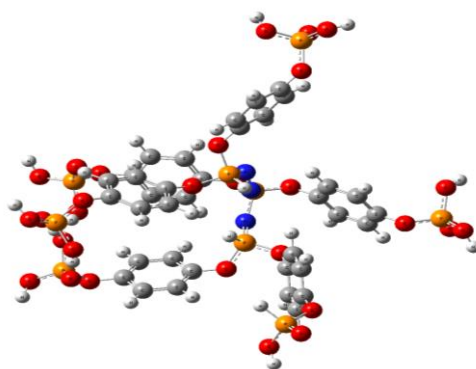
Dans la figure 4.24 nous présentons les géométries optimisées au niveau DFT avec la fonctionnelle PBE utilisant la base d'orbitale atomique 6-31G** des phosphazènes fonctionnalisés à l'acide phosphonique ($n=1, 2$ et 3 unités phosphazènes).



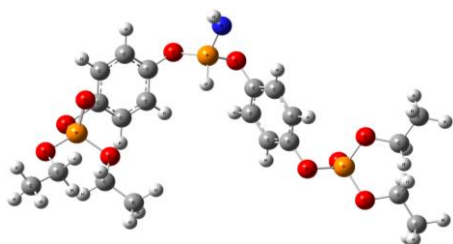
$n=1, R=PO(OH)_2$



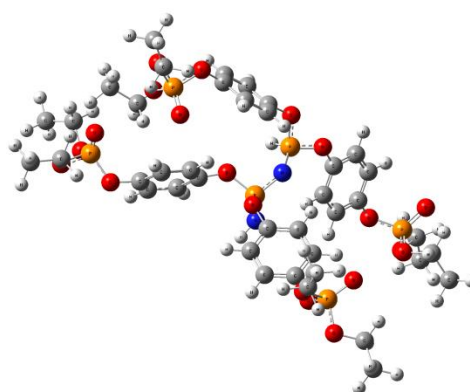
$n=2, R=PO(OH)_2$



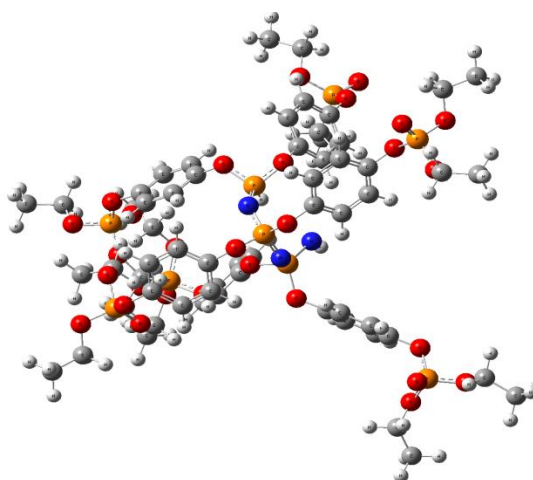
$n=3, R=PO(OH)_2$



$n=1, R=PO(C_2H_5)_2$



$n=2, R=PO(C_2H_5)_2$



$n=3, R=PO(C_2H_5)_2$

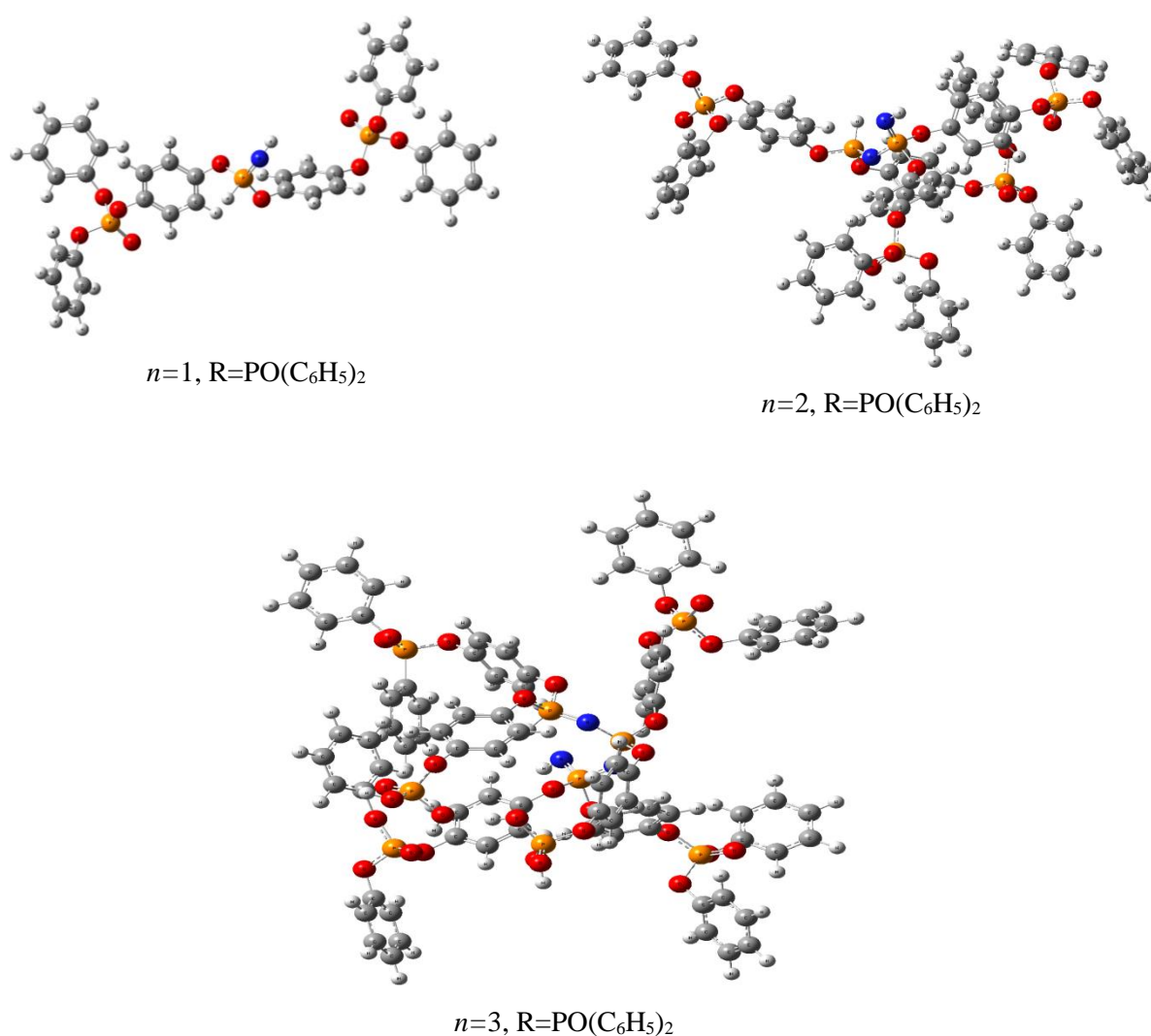


Figure 4.24 : Géométries des phosphazènes fonctionnalisés à l'acide phosphonique ($n=1, 2$ et 3 unités phosphazènes, $R= PO(OH)_2, PO(C_2H_5)_2$ et $PO(C_6H_5)_2$) optimisées au niveau PBE/6-31G**

Le tableau 4.13 donne les valeurs de la première hyperpolarisabilité β et leurs contributions du monophosphazènes, diphosphazènes et de triphosphazènes fonctionnalisés à l'acide phosphonique.

Tab 4.13 : Contributions des hyperpolarisabilités du premier ordre en u.a des phosphazènes fonctionnalisés à l'acide phosphonique ($n=1, 2$ et 3) calculées au niveau HF et CAM-B3LYP utilisant la base 6-31G**

β	Nombre d'unité n	R=PO(OH) ₂		R=PO(OC ₂ H ₅) ₂		R=PO(OC ₆ H ₅) ₂	
		HF	CAM-B3LYP	HF	CAM-B3LYP	HF	CAM-B3LYP
β_{xxx}	1	52.99	47.74	212.88	105.18	46.071	42.86
	2	68.94	61.25	236.21	147.21	52.53	54.21
	3	71.23	76.36	249.69	167.56	57.19	59.31
β_{xyx}	1	-90.24	-264.94	-8.00	-101.41	15.57	2.24
	2	-93.87	-259.21	-28.12	-132.19	19.21	7.19
	3	-97.21	-262.33	-36.87	-156.23	21.45	9.58
β_{xyy}	1	-52.66	-73.48	54.860	43.20	37.94	46.72
	2	-67.82	-81.36	67.54	59.21	42.32	52.47
	3	-69.58	-84.98	75.32	64.58	47.17	55.21
β_{yyy}	1	-206.06	-324.63	-176.39	-205.94	58.50	80.13
	2	-219.42	-329.14	-195.25	-231.20	67.25	98.21
	3	-223.54	-333.47	-201.47	-347.13	72.36	99.90
β_{xxz}	1	69.30	92.97	59.27	58.21	52.49	65.74
	2	81.16	105.21	64.25	63.68	57.48	69.47
	3	83.65	109.41	69.18	68.47	63.54	72.56
β_{xyz}	1	-28.48	-46.73	-46.39	-73.12	17.10	38.38
	2	-41.76	-52.87	-54.58	-81.25	21.47	41.57
	3	-48.24	-56.34	59.21	86.35	24.74	44.47
β_{yyz}	1	12.60	20.97	22.77	9.84	116.62	145.06
	2	37.17	48.24	27.18	14.35	121.65	158.46
	3	48.14	51.47	32.33	18.65	127.65	159.91
β_{xzz}	1	-29.86	-30.64	-36.10	-38.40	-44.65	-43.88
	2	-41.78	-43.74	-41.12	-44.19	-48.47	-50.58
	3	-47.57	-50.01	-47.18	-48.11	-51.20	-53.78
β_{yzz}	1	-29.15	-40.56	-54.88	-65.21	-37.56	-41.10
	2	-37.10	-48.24	-58.20	-70.87	-39.85	-48.96
	3	-41.25	-54.23	-62.34	-76.32	-42.35	-50.34
β_{zzz}	1	-11.81	-12.62	-23.05	-29.17	5.45	11.61
	2	-17.34	19.01	-25.86	-31.78	7.19	18.21
	3	-19.24	21.05	-28.19	-34.25	9.35	20.75
B_{Tot}	1	334.26	639,13	338,21	390,39	182,66	230.77
	2	445.29	707.35	420.11	452.35	265.35	321.87
	3	469.24	739.36	441.00	479.57	289.21	353.14

Les résultats du calcul entraînent quelques remarques :

Pour un calcul DFT utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP avec la base d'orbitale atomique 6-31G**, les valeurs des hyperpolarisabilités augmentent avec de nombre des unités phosphazènes PN de 639,13, 707.35 à 739.36 u.a pour $n=1$, $n=2$ et $n=3$ respectivement pour le premier phosphazène ou la présence du groupement acide phosphonique R=PO(OH)₂. En effet, pour un calcul HF/6-31G**, les valeurs d'hyperpolarisabilité du premier ordre β de diphosphazène fonctionnalisés à l'acide phosphonique étaient 33.21% supérieures à celles calculées à partir du monophosphazène où la présence d'une seule unité phosphazène PN. Les fortes valeurs des hyperpolarisabilités étaient principalement influencées par l'augmentation des unités PN. Les

hyperpolarisabilités totales β et leurs contributions semblent donc d'être liées à une délocalisation électronique le long des unités PN. Plusieurs études théoriques montrent que la délocalisation électronique dans des systèmes était à l'origine de la forte hyperpolarisabilité. On cite parmi lesquelles, celle de Noguera et *al* [111], qui ont montré que la délocalisation électronique le long des ponts Te-O-Te des unités structurales des oxydes de tellure polymérisées sous forme de chaînes, étaient à l'origine de la forte hyperpolarisabilité de leurs composés. D'après une comparaison entre les valeurs de β obtenues avec HF et la fonctionnelle CAMB3LYP, on constate une augmentation des valeurs de β entre la méthode HF et la fonctionnelle CAM-B3LYP. Cette différence est liée à la prise en compte de la corrélation électronique indispensable pour l'approche HF. Bien que ces composés présentant une réponse optique non linéaire importante, donc, il est probable que celle-ci puisse être encore améliorée par augmentation de la longueur de la chaîne ainsi que l'introduction d'autres groupements.

4.2.4 Analyse des orbitales frontières HOMOs et LUMOs

Le tableau 4.14 rassemble les résultats des niveaux d'énergie pour la HOMO, la LUMO et le $\text{gap}|HOMO-LUMO|$ des phosphazènes fonctionnalisés à l'acide phosphonique ainsi que les hyperpolarisabilités β . La localisation et la nature des orbitales moléculaires les plus hautes occupées et les plus basses vacantes sont montrées dans la figure 4.24, figure 4.25 et la figure 4.26. Tous les résultats sont obtenus utilisant la DFT avec la fonctionnelle CAM-B3LYP et la base d'orbitale atomique 6-31G**.

Tab 4.14 : Valeurs des énergies HOMOs, LUMOs, $\text{gap}|HOMO-LUMO|$ en Kcal/mole et l'hyperpolarisabilité β en unités atomiques des phosphazènes fonctionnalisés à l'acide phosphonique.

	R=PO(OH) ₂	R=PO(OC ₂ H ₅) ₂	R=PO(OC ₆ H ₅) ₂
E _{HOMO}	-186.99	-185.19	-181.35
E _{LUMO}	-17.06	-13.46	17.71
$\text{gap} HOMO-LUMO $	169.93	171.73	199.06
Hyperpolarisabilité β	639,13	390,39	230.77

Pour les trois composés, le gap le plus important et le plus faible sont obtenus pour le phosphazène fonctionnalisé au phosphonate de phényle et le phosphazène fonctionnalisé à l'acide phosphonique respectivement.

Notons que pour le phosphazène fonctionnalisé à l'acide phosphonique où la présence des liaisons hydrogènes (figure 4.24); la dernière orbitale occupée HOMO située à -186.99 Kcal/mole. La première orbitale non occupée LUMO se situe à -17.06 Kcal/mole, l'écart énergétique HOMO-LUMO est d'environ 169.93 Kcal/mole.

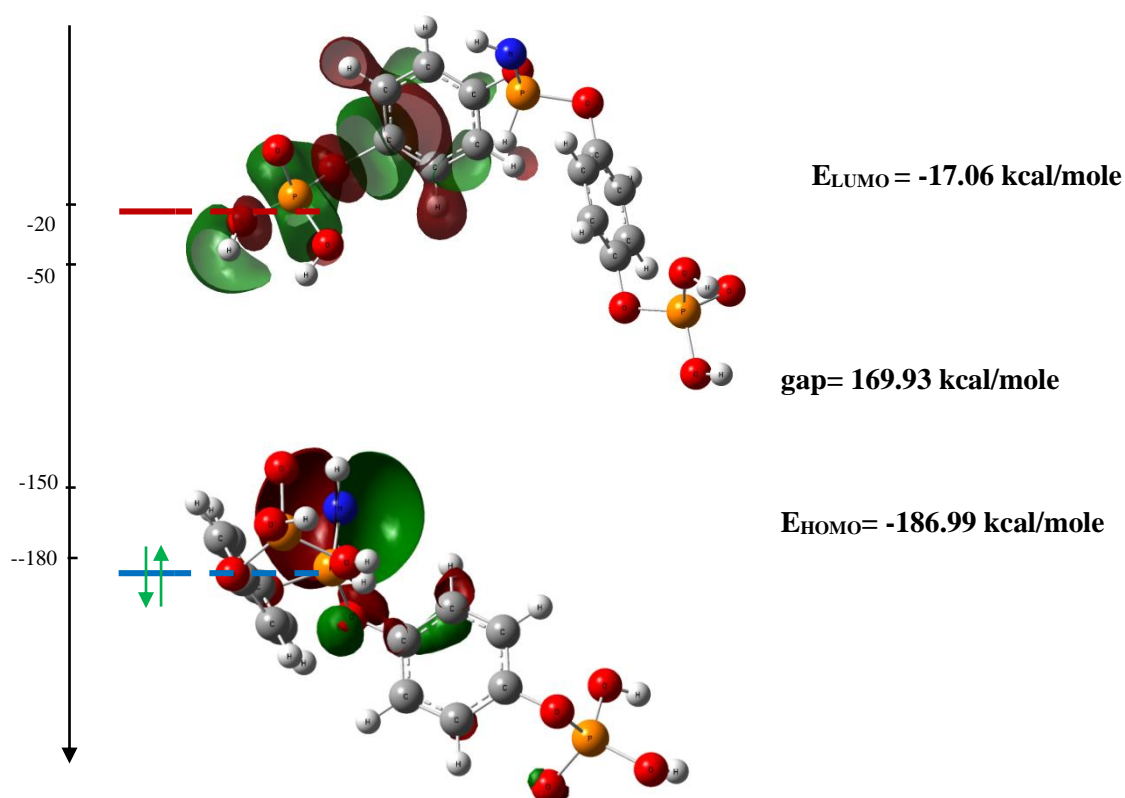


Figure 4.25 : Diagramme énergétique des orbitales HOMO et LUMO du phosphazène fonctionnalisé à l'acide phosphonique ($R=\text{PO}(\text{OH})_2$)

A première vue, on remarque un écart énergétique élevé (HOMO-LUMO de 169.93 kcal/mole) séparant les orbitales occupées des orbitales vacantes pour le phosphazène fonctionnalisé à l'acide phosphonique. Les valeurs des hyperpolarisabilités du premier ordre β correspondantes sont de 639,13 u.a.

D'après la figure 4.25, nous pouvons remarquer que l'orbitale la plus haute occupée est plus stable que l'orbitale non occupée. La HOMO présente un caractère liant (P-N). Cette orbitale montre un caractère π . Dans ce cas, la densité électronique est mieux centrée sur la liaison phosphazène P=N. La LUMO est localisée seulement sur les atomes.

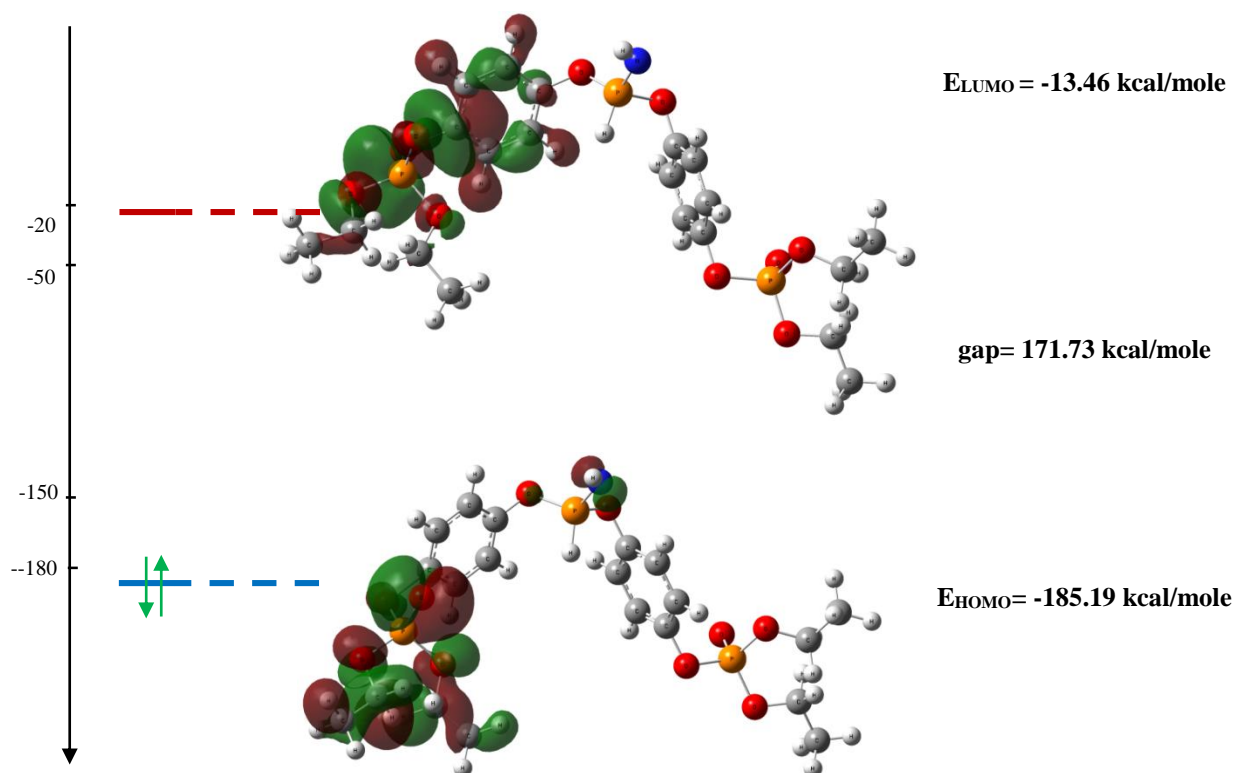


Figure 4.26 : Diagramme énergétique des orbitales HOMO et LUMO du phosphazène fonctionnalisé au phosphonate d'éthyle $R=PO(OC_2H_5)_2$

Pour le phosphazène fonctionnalisé au phosphonate d'éthyle, au niveau de la HOMO (figure 4.26), cette orbitale montre un caractère π localisée majoritairement sur les orbitales p_x et p_y des carbones. Notons qu'une faible contribution mais pas négligeable des orbitales p_x de phosphore. Dans la LUMO, l'analyse des coefficients d'orbitale moléculaire et la surface d'isodensité de cette orbitale montrent un caractère π localisée sur les orbitales p_z et p_y de carbone et p_z de phosphore. Des contributions négligeables des orbitales s d'oxygènes voisines ont été notées.

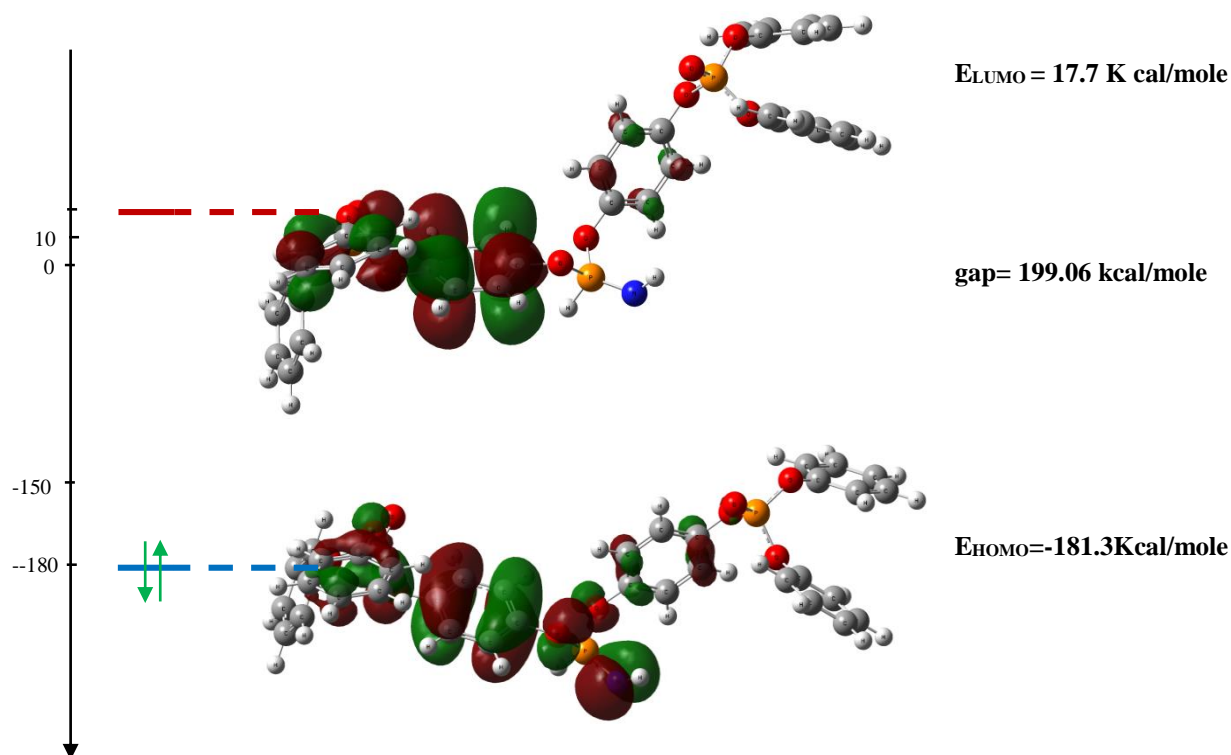


Figure 4.27 : Diagramme énergétique des orbitales HOMO et LUMO du phosphazène fonctionnalisé au phosphonate de phényle $R=PO(OC_6H_5)_2$

La description des orbitales nous indique que la densité électronique de l'orbitale HOMO pour le phosphazène fonctionnalisé au phosphonate de phényle (figure 4.27) est principalement localisée sur les cycles benzéniques. Cette orbitale montre un caractère π . Elle est majoritairement concentrée sur les orbitales $2p_y$ et $2p_z$ des atomes de carbone. La contribution des orbitales $2p_x$ et $2p_y$ de l'atome d'azote de la liaison phosphazène n'est pas négligeable. Dans le cas de la LUMO, la surface d'isodensité montre un caractère π . Cette orbitale est localisée sur les orbitales $2p_y$ et $2p_z$ et de $3p_y$ et $3p_z$ de carbones.

L'analyse des valeurs des hyperpolarisabilités β d'une part, et les valeurs des gaps énergétiques HOMO-LUMO d'autre part, montre que pour des valeurs élevées de β , on obtient un écart énergétique faible. La meilleure maximisation pour la première hyperpolarisabilité β est donnée pour le premier phosphazène fonctionnalisé à l'acide phosphonique ou la présence du groupement $PO(OH)_2$ (figure 4.28).

La même constatation a été obtenue par D. Hammoutène et *al* [112] dans leur étude des hyperpolarisabilités des complexes de dichlorure styrile bipyridine utilisant des calculs DFT. Ils sont montrés que l'activité ONL est augmentée avec la diminution des $gap|HOMO-LUMO|$. Ces derniers mois, F. Bures et *al* [113], ont montré que dans des systèmes push-pull de l'aminopyridine, des hyperpolarisabilités élevées ont été obtenu pour des faibles écarts énergétiques HOMO-LUMO.

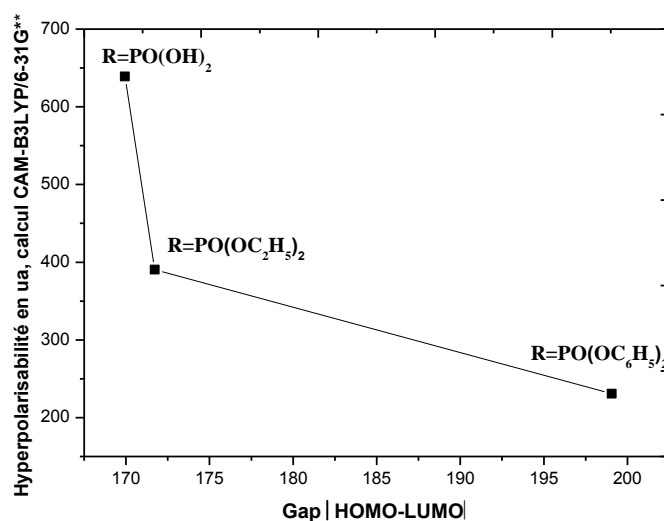


Figure 4.28 : Hyperpolarisabilité β en fonction du gap|HOMO-LUMO|

4.2.5 Conclusion

Nous avons étudié les propriétés structurales et électriques tels que le moment dipolaire μ , la polarisabilité α et l'hyperpolarisabilité du premier ordre β pour des phosphazènes fonctionnalisés à l'acide phosphonique. Nos résultats présentent des valeurs différentes d'une méthode à l'autre. Ce type de molécules, possédant des propriétés ONL importantes.

Les calculs sont faits sur des molécules isolées, et ne tiennent pas compte de l'influence de l'environnement. Or ce dernier a une grande importance comme le montrent des études d'effet de solvant sur les valeurs des hyperpolarisabilités.

D'après les simulations qui sont faites sur ces phosphazènes fonctionnalisés à l'acide phosphonique, on peut donc prédire si une molécule sera meilleure qu'une autre, ce qui est déjà très intéressant pour orienter la synthèse vers des molécules plus performantes en optique nonlinéaire. Les plus efficaces parmi ces phosphazènes fonctionnalisés à l'acide phosphonique sont celles qui possèdent un écart HOMO-LUMO faible.

Références

- [1] J. R. Lakowicz, Spectroscopie de fluorescence, New York, Kluwer Academic, Plenum, 1999.
- [2] F. Laoutid, thèse de doctorat de l'université de Montpellier II, 2003.
- [3] H. R. Allcock, Heteroatom ring systems and polymers, New York, London, 1967, 128.
- [4] H. R. Allcock, R. Ravikiran et M. A. Olshavsky, Macromolecules, 1998, 31, 5206-5214.
- [5] Y. Zhang, Y. Li, X. Wang et C. J. Qiu, Materials Letters, 2014, 136, 449-451.
- [6] H. R. Allcock et C. G. Cameron, Macromolecules, 1996, 29, 233-238.
- [7] D. Jacquemin, O. Quinet, B. Champagne et J. M. André, J. Chem. Phys, 2004, 120, 19.
- [8] P. C. Jha, A. Krishnan, P. K. Das et S. Ramasesha, J. Chem. Phys, 2002, 117, 2873.

- [9] S. M. Risser et K. F. Ferris, *Chem. Phys. Lett*, 1990, 170, 40.
- [10] W. J. Hehre, L. Radom, P. V. R. Schleyer et J. A. Pople, *abinitio molecular orbital theory*, Wiley Interscience Publication, New York, 1986.
- [11] P. C. Hariharan et J. A. Pople, *Mol. Phys*, 1974, 27, 209.
- [12] H. R. Allcock, *Contemp. Top. Polymer. Chem*, 1979, 3, 55.
- [13] D. Bougeard, C. Bremard, R. De Jaeger, Y. Lemmouchi, *J. Phys. Chem*, 1992, 96, 8850.
- [14] D. W. J. Cruickshank, *Acta Crystallogr*, 1964, 17, 671.
- [15] H. R. Allcock, N. M. Tollefson, R. A. Arcus et R. R. Whittle, *J. Am. Chem. Soc*, 1985, 107, 18, 5167.
- [16] E. Giglio, F. Pompa et A. Ripamonti, *J. Poly. Sci*, 1962, 59, 293-300.
- [17] T. M. Klapötke et A. Schulz, *Abinitio methods in Main Group Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1998.
- [18] M. Breza, *European Polymer Journal*, 1999, 35, 581-586.
- [19] Y. Chatani et K. Yatsuyanagi, *Macromolecules*, 1987, 20, 1042-1045.
- [20] H. R. Allcock, R. A. Arcus et E. G. Stroh, *Macromolecules*, 1980, 13, 919-928.
- [21] G. Magro, B. Donnadiou, G. Spataro et A. Caminade, *Polyhedron*, 2007, 26, 3885-3892.
- [22] Y. Lemmouchi, thèse de doctorat, université des sciences et techniques de lille Flandres Artois, 1991.
- [23] R. H. Allcock et R. A. Arcus, *Macromolecules*, 1979, 12, 1130.
- [24] H. R. Allcock, A. Arcus et E. G. Stroh, *Macromolecules*, 1980.
- [25] H. R. Allcock, R. A. Arcus, et E. G. Stroh, *Macromolecules*, 1980, 13, 919-928.
- [26] H. R. Allcock, N. M. Tollefson, R. A. Arcus et R. R. Whittle, *J. Am. Chem. Soc*, 1985, 107, 5166.
- [27] S. Uzaki, K. Adachi et T. Kotaka, *Macromolecules*, 1988, 21, 1.
- [28] T. Uchida, Y. Kurita, N. Koizumi et M. Kubo, *J. Poly. Sci*, 1956, 313-322.
- [29] S., N. Labidi, A. Djebaili, *J. Saudi. Cheml. Soc*, 2010, 14, 191-195.
- [30] M. Sun, Y. Ding et H. Xu, *J. Phys. Chem. B* 2007, 111, 13266-13270.
- [31] E. C. Fregoso, P. Boufflet, Z. Fei, E. Gann, S. Ashraf, Z. Li, *Chem. Mater*, 2015, 27, 7934-7944.
- [32] Bridget Carsten, † Jodi M. SzaB. Carsten, J. M. Szarko, H. J. Son, W. Wang, L. Lu, F. He, B. S. Rolczynski, *J. Am. Chem. Soc*, 2011, 133, 20468-20475.
- [33] S. Uzaki, K. Adachi et T. Otaka, *Polymer J*, 1988, 20, 3.
- [34] J. B. Lagowski, R. Jaeger, I. Mannersb et G. J. Vancsob, *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 1995, 339, 169- 177.
- [35] G. Bandoli et U. Casellato, *Z. Naturforsch*, 1989, 44b, 575-581.
- [36] J. Wang, X. Q. Xie, T. Hou et X. Xu, *J. Phys. Chem*, 2007, 111, 4443.
- [37] S. Qaneinasab et Z. Bayat, *J. Chem. Pharm. Res*, 2011, 3, 561.
- [38] J. F. Arenas, I. López-Tocón, J. L. Castro, S. P. Centeno, M. R. López-Ramírez and J. C. Otero, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2005, 36 (6-7), 515.
- [39] J.R. Lombardi et R. L. Birke, *J. Chem. Phys*, 2007, 126 (24), 244709.
- [40] L. Yang, X. Jiang, W. Ruan, J. Yang, B. Zhao, W. Xu et J. R. Lombardi, *J. Phys. Chem*, 2009, 113 (36), 16226.
- [41] M. Sun, S. Wan, Y. Liu, Y. Jia et H. Xu, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2008, 39, 402.
- [42] C. Cat, L.B. Ronald et R. L. John, *Chem. Phys. Chem*, 2008, 9 (11), 1617.
- [43] R. F. W. Bader, T. A. Keith, K. M. Gough et E. Laidig, *Mol. Phys*, 1992, 75, 1167-1189.
- [44] V. P. Bodart, J. Delhalle, J. M. André et J. Zyss, *Dans Polydiacetylenes: Synthesis, Structure and Electronic Properties*, Eds. D. Bloor et R. R. Chance, Martinus Nyhoff, Dordrecht, 1985, 125.
- [45] S. Tretiak, V. Chernyak et S. Mukamel, *J. Chem. Phys*, 1996, 105, 19, 15.
- [46] P. L. Davies, *Trans. Faraday Soc*, 1952, 48, 789-795.

- [47] T. C. Kavanaugh et R. J. Silbey, *J. Chem. Phys.* 1995, 9, 6924.
- [48] N. S. Labidi, *Arabian Journal of Chemistry*, article in press, 2012.
- [49] D. M. Bishop, B. Champagne et B. Kirtman, *J. Chem. Phys.* 1998, 109, 9987.
- [50] G. H. Chen et S. Mukamel, *J. Chem. Phys.* 1995, 103, 9355.
- [51] Y. Sheng, Y. Jiang et X. C. Wang, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1998, 94, 47.
- [52] F. Meyers, S. R. Marder, B. M. Pierce et J. L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 10703.
- [53] S. R. Marder, S. R. Cheng, B. G. Tiemann, A. C. Friedli, M. Blanchard-Desce, J. W. Perry et J. Skindhoj, *Science*, 1994, 263, 511.
- [54] A. Dembek, H. R. Allcock, C. Kim, William H. Steier, R. L. S. Devine, Y. Shi, C. W. Spangler, Chapter in *ACS Symp. Ser.* (G. Stucky, S. Marder, J. Sohn, eds.), 1990.
- [55] H. R. Allcock, M. S. Cannolby, J. T. Sisko, et S. Al-Shali, *Macromolecules*, 1988, 21, 323.
- [56] H. R. Allcock, M. N. Mang et A. A. Dembek, *Macromolecules*, 1989, 22, 4179.
- [57] A. H. D. Edwards, F. Zitomer, D. Stuedz, R. E. Singler et D. Macaine, *Org. Coat. Prep.* 1976, 36, 737.
- [58] H. R. Allcock, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1977, 16, 147.
- [59] D. R. Kanis, M. A. Ratner et T. J. Mark, *Chem. Rev.* 1994, 94, 195.
- [60] D. R. Kanis, T. J. Mark et M. A. Ratner, *Int. J. Quantum Chem.* 1994, 43, 61.
- [61] I. D. L. Albert, T. J. Marks et M. A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 1174.
- [62] S. Keinan, E. Zojer, J. L. Bredas, M. A. Ratner et T. J. Marks, *J. Mol. Struct.* 2003, 633, 227.
- [63] T. Kinnibrugh, S. Bhattacharjee, P. Sullivan, C. Isborn, B. H. Robinson et B. E. Eichinger, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 13512.
- [64] G. Rojo, F. A. López, G. A. Carriedo, F. J. G. Alonso et J. I. F. Martinez, *Synthetic Metals*, 2000, 115, 241-244.
- [65] E. E. İter, N. Asmafiliz, Z. Kılıç, L. Açıık, M. Yavuz, E. B. Bali, A. O. Solak, F. Büyükkaya, H. Dal et T. Hökelek, *Polyhedron*, 2010, 29, 2933-2944.
- [66] L. Zhang, M. Huang, Z. Jiang, Z. Yang, Z. Chen, Q. Gong et S. Cao, *Reactive & Functional Polymers*, 2006, 66, 1404-1410.
- [67] L. Zhang, J. Shi, Z. Yang, M. Huang, Z. Chen, Q. Gong et S. Cao, *Polymer*, 2008, 49, 2107-2114.
- [68] H. R. Allcock, S. Al-Shali, D. C. Ngo, K. B. Visscher et M. Parvez, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1995, 3521.
- [69] Z. Li, J. Li et J. Qin, *Reactive and Functional Polymers*, 2001, 48, 113-118.
- [70] T. Boulesteix, A. M. Pena, T. Dartigalongue, M. Strupler et E. Beaurepaire, *Nonlinear Optics, Quantum optics*, 2006, 35, 235-240.
- [71] E. E. Havinga, W. T. Hove et H. Wynberg, *Synth. Met.* 1993, 55, 299.
- [72] T. T. Zhang, J. F. Jia, H. S. Wu, *J. Phys. Chem A*, 2010, 25, 7.
- [73] G. L. Eakins, J. A. Alford, B. J. Tiege, B. E. Breyfogle, C. J. Stearman, *J. Phys. Org. Chem.* 2011, 24, 1119-1128.
- [74] G. W. Schweitzer, *International water conference*, Pittsburgh, 1969.
- [75] Q. A. Pankhurst, N. T. K. Thanh, S. K. Jones, J. Dobson, *Phys. Appl. Phys.* 2003, 36, 167-181.
- [76] L. Qi, A. Seghal, J. C. Castaing, J. P. Chapel, J. Fresnais, J. F. Berret, F. Cousin, *ACS, Nano Lett.* 2008, 2, 879-888.
- [77] J. J. Shephard, S. A. Dickie, A. J. McQuillan, *Langmuir*, 2010, 26, 4048-4056.
- [78] U. I. Tromsdorf, O. T. Bruns, S. C. Salmen, U. Beisiegel, H. Weller, *Nano Lett.* 2009, 9, 434-4440.
- [79] M. A. White, J. A. Johnson, J. T. Koberstein et N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 11356-11357.

- [80] C. Boyer, V. Bulmus, P. Priyanto, W. Y. Teoh, R. Amal et T. P. Davis, *J. Mater. Chem*, 2009, 19, 111-123.
- [81] C. Quéffelec, M. Petit, P. Janvier, D. A. Knight et B. Bujoli, *Chem. Rev*, 2012, 112, 3777-3807.
82. H. Allgeier, C. Ang, G. Bold, R. Duthaler, R. Heckendorm et A. Togni, *Chem. Abstr*, 1990, 122, 139560.
- [83] T. Kamiya, K. Hemmi, H. Takeno, M. Hascimoto, *Tetrahedron Lett*, 1980, 21, 95.
- [84] M. Hascimoto, T. Kamiya, K. Hemmi et H. Takeno, *Tetrahedron Lett*, 1980, 21, 99.
- [85] J. Zhu et X. Lu, *J. Chem. Soc. Commun*, 1987, 1318.
- [86] E. Binderup et H. Ludvig, *pattent*, 1986, WO 86-00902, PCT-DK85-00071.
- [87] R. Pasqualini, M. Vidal, M. Vincens, V. Comazzi, H. Mollier et M. Lecayon, *pattent*, 1990, WO 90-02571, PCT-FR89-00473.
- [88] T. Ogawa, N. Usuki et N. Ono, *J. Chem. Soc, Perkin Trans*, 1998, 1.
- [89] R. Frantz, J. O. Durand et G. F. Lanneau, *J. Orga. Chem*, 2004, 689, 1867-1871.
- [90] D. G. Hanken, R. R. Naujok, J. M. Gray et R. M. Corn, *Anal. Chem*, 1997, 69, 240-248.
- [91] H. R. Allcock et J. P. Taylor, *Poly. Engi. Sci*, 2000, 40, 5.
- [92] F. Fourcot, *these de doctorat, Universite Paris Vi*, 1991.
- [93] M. Nilsing, S. Lunell, P. Persson et L. Ojama, *Sur. Sci*, 2005, 582, 49-60.
- [94] S. Furberg et P. Landmark, *Acta. Chem. Scand*, 1957, 11, 1505.
- [95] X. Li, S. Liao et J. Piao, *Euro. Poly. J*, 2009, 45, 2391-2394.
- [96] H. Chemouri et S. M. Mekelleche, *Mol. Phys*, 2014, 112, 6, 601-608.
- [97] H. Coker, *J. Phys. Chem*, 1976, 80, 2084-2091.
- [98] M. Okruss, R. Müller et A. Hese, *Chem. Phys*, 1999, 110, 10393.
- [99] A. J. Sadlej et *Collect. Czech. Chem. Commun*, 1988, 53, 1995.
- [100] M. A. J. anjua, A. Mahmood et F. Ahmad, *Can. J. Chem*, 2013, 91.
- [101] P. A. Limacher, K. V. Mikkelsen et H. P. Lüthi, *J. Chem. Phys*, 2009, 130, 194114.
- [102] E. N. Koukaras, A. D. Zdetsis et P. Karamanis, *J. Comp. Chem*, 2012, 33, 1068-1079.
- [103] M. M. Alam, V. Kundi et P. P. Thankachan, *Phys. Chem. Chem. Phys*, 2016, 18, 21833-21842.
- [104] H. L. Yu, W. Y. Wang, B. Hong, Y. Zong, Z. Q. Hu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, accepted manuscript, 2016.
- [105] G. M. Hutching, P. F. Gordon et P. J. Dugan, *Tetra. Lett*, 1994, 35, 9073-9074.
- [106] D. Hadji et A. Rahmouni, *Mediterr. J. Chem*, 2015, 4, 4, 185-192.
- [107] K. Bouchouit, Z. Sofiani, B. Derkowska, S. Abed, N. B. cherif, M. Bakasse et B. Sahraoui, *Opt. Commu*, 2007, 278, 180-186.
- [108] P. Calaminici, K. Jug, A. M. Köster, C. A. Gindre et C. G. Screttas, *J. Comp. Chem*, 2002, 23, 291-297.
- [109] V. D. Costa, *thèse de doctorat, université de Luis Pasteur de Strasbourg*, 1996.
- [110] A. Hellal, S. Chafaa, N. Chafai, *J. Mol. Struc*, 2016, 1103, 110-124.
- [111] O. Noguera, M. Smirnov, A. P. Mirgorodsky, T. M. Méjean, P. Thomas, J. C. C. Mesjard, *J. Non-Cryst. Solids*, 2004, 345, 734-737
- [112] A. Baccouche, B. Peigné, F. Ibersiene, D. Hammoutène, A. Boutarfaia, A. Boucekkine, C. Feuvrie, O. Maury, I. Ledoux et H. L. Bozec, *J. Phys. Chem. A*, 2010, 114, 5429-5438.
- [113] F. Bures, D. Cvejn, K. Melanova, L. Benes, J. Svoboda, V. Zima, O. Pytela, T. Mikysek, Z. Ruzickova, I. V. Kityk, A. Wojciechowski et N. Alzayed, *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4, 468-478.

Conclusion générale

Au cours de notre étude théorique, nous nous sommes attachés à calculer et étudier en détail les propriétés optiques linéaires et non linéaires tels que le moment dipolaire μ , la polarisabilité α , et l'hyperpolarisabilité du premier ordre β , pour des phosphazènes cycliques et des phosphazènes linéaires. Ces propriétés électriques constituent l'intérêt principal dans ce travail de thèse.

Nous avons montré que, ces simulations numériques permettent néanmoins d'obtenir des informations fiables sur le rôle de la structure géométrique, de la longueur de chaîne, et de la nature des substituants sur les propriétés ONL. Ainsi la simulation numérique au niveau moléculaire constitue un outil précieux pour prédire l'évolution des caractéristiques moléculaires, et permettent ainsi d'optimiser le choix des molécules, avant de les synthétiser.

Plusieurs résultats majeurs ont été obtenus. Tout d'abord, l'estimation via l'approche DFT a montré que les valeurs des moments dipolaires, la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité des premiers ordres sont en accord avec d'autres résultats théoriques.

Afin de justifier plus particulièrement l'évolution des propriétés optiques non linéaires pour les composés objet de cette thèse, une analyse structurale a été menée. Celle-ci a montré que les résultats de nos calculs sont, en partie, en accord avec des résultats expérimentaux.

D'autre part, l'analyse des orbitales moléculaires frontières les plus hautes occupées HOMO et les plus basses vacantes LUMOs, montre que l'effet de la symétrie moléculaire est reflété dans la répartition de la densité électronique des orbitales moléculaires HOMO, HOMO-1, LUMO et LUMO+1 dans le cas des phosphazènes cycliques. Pour les phosphazènes linéaires, l'hyperpolarisabilité est directement liée au gap HOMO-LUMO. La première hyperpolarisabilité est inversement proportionnelle au gap.

Il ressort des résultats de nos travaux que les groupements acides phosphoniques semblent être des candidats potentiels pour maximiser l'hyperpolarisabilité d'un système, et donc, peuvent servir efficacement de composante dans des matériaux pour des applications optiques non linéaires ONL.