

N° d'ordre :

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES  
ACULTE DES SCIENCES EXACTES  
SIDI BEL ABBÈS

# ***THESE DE DOCTORAT***

*Présentée par*

ELHORRI ABDELKADER MILOUD

*Spécialité : Chimie*

*Option : Chimie physique et théorique, modélisation moléculaire*

*Intitulé*

*Etude quantique des clusters de molécules push-pull. Structures et propriétés physiques.*

*Soutenue le.....*

*Devant le jury composé de :*

**Président :** Mr. Kaddour Guemra, Professeur, Université de Sidi Bel-Abbès

**Examineurs :** Mr. Abdelkrim Merad, Professeur, Université de Tlemcen

Mr. AbdelHakim Benosman, Professeur, Université de Tlemcen

Mme Asma Mostefai, MCA, Université de Saida

Mme Ilham Taleb-Mokhtari, Professeur, Université de Sidi Bel-Abbès

**Directeur de thèse :** Mme Majda Rahal-Sekkal, Professeur, Université de Sidi-Bel-Abbès

**Co-Directeur de thèse :** /

*Année universitaire 2017-2018*

## Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé dans le Laboratoire des matériaux et de spectroscopie moléculaire (L2MSM). Sous la direction de madame professeur *Rahal-Sekkal Majda*.

Je souhaite remercier M. Professeur *Abdelkrim Merad*, M. professeur *AbdelHakim Benosman* et Mme Docteur *Asma Mostefai* d'avoir jugé ce travail en acceptant d'en être rapporteurs, M. Professeur *Kaddour Guemra* président de ce jury, ainsi que Mme *Ilham Taleb-Mokhtari* pour avoir participé au jury.

J'adresse toute ma reconnaissance à la personne qui ma encadré durant cette thèse : Mme. Professeur *Rahal-Sekkal Majda*. Malgré vos emplois du temps chargés, vous avez su vous montrer disponibles. La confiance que vous m'avez témoignée et l'autonomie dont j'ai pu jouir durant cette thèse tout en bénéficiant de vos précieux conseils tant que scientifiques que techniques, auront été des points très importants de ma formation.

Pour tout ce qu'ils m'ont appris, pour les longues discussions, pour ces quatre années de travail dans une réconfortante bonne humeur et pour toutes les preuves d'amitié qu'ils m'ont données, je remercie du fond du coeur M. Zouaoui-Rabah mourad, M. Yousfi Noureddine, Mlle Fodile Rachida, M. Hamhami Okkacha et M. Bekri Lahcen.

Je tiens à remercier tous les membres du laboratoire L2MSM, grâce à qui j'ai pu effectuer mon travail de thèse dans de très bonnes conditions et dans une ambiance chaleureuse, propice à l'épanouissement scientifique et personnel. Je remercie aussi tous les membres du Laboratoire de Saarbrücken. En exception, M. professeur Mickael Springborg et M. docteur Mohamed Molayem pour m'avoir accueilli et aidé à utiliser la station du calcul.

Je tiens à remercier aussi tout mes amis d'enfance et ceux qui ont été avec moi durant mes études. Merci enfin à mes parents et toute ma famille d'être toujours là pour moi. Et le meilleur pour la fin, merci à mon frère Mohamed, de m'avoir soutenir toute ma vie.

## Liste des figures

Figures	Pages
<b>Chapitre I</b>	
<b>Figure I.1</b> Effet d'un champ électrique sur un atome et son nuage électronique.	9
<b>Figure I.2</b> représentation de la génération de second harmonique	11
<b>Figure I.3</b> Représentation schématique d'une molécule « push-pull » constituée d'un groupement donneur d'électrons (D) relié par un système $\pi$ conjugué à un groupement accepteur d'électrons (A).	13
<b>Figure I.4</b> schéma représentatif de quelques exemples des matériaux hybrides, a : les complexes organométalliques, b : les Mofs, c : les complexes ferrocéniques.	15
<b>Chapitre II</b>	
<b>Figure II.1</b> molécules étudiées sur ce chapitre.	40
<b>Figure II.2</b> relation entre $\beta_{\text{exp}}$ et les gaps énergétiques calculés correspondants pour les huit molécules par la M06-2X/cc-pVDZ	47
<b>Figure II.3</b> relation entre BLA et les gaps énergétiques calculés correspondants pour les huit molécules par la M06-2X/cc-pVDZ	47
<b>Figure II.4</b> relation entre les occupations $\pi^*/\pi$ et les gaps énergétiques calculés correspondants pour les huit molécules par la M06-2X/cc-pVDZ	48
<b>Figure II.5</b> relation entre $\beta_{\text{exp}}$ et $\beta_{\text{theo}}$ correspondants pour les huit molécules par la M06-2X/cc-pVDZ	48
<b>Figure II.6</b> MEPS des huit molécules par la M06-2X/cc-pVDZ	49
<b>Figure II.7</b> relation entre les valeurs expérimentales et théoriques de $\lambda_{\text{max}}$ calculées par TD-M06-2X/aug-cc-pVDZ (IEF-PCM)	51
<b>Chapitre III</b>	
<b>Figure III.1</b> molécules étudiées sur ce chapitre.	63
<b>Figure III.2</b> relation entre $\beta_0(\text{tot})$ et les gaps énergétiques calculés par la CAM-B3LYP/6-31G(d,p)	69
<b>Figure III.3</b> relation entre $\beta_0(\text{tot})$ et les énergies $E(2)$ [LP(N1)- $\pi^*(\text{C2-C3})$ ] calculés par la CAM-B3LYP/6-31G(d,p)	69
<b>Figure III.4</b> relation entre $\beta_0(\text{tot})$ et les énergies $\Delta E(2)$ de la famille des triples et doubles liaisons calculés par la CAM-B3LYP/6-31G(d,p)	70
<b>Figure III.5</b> relation entre $\beta_0(\text{tot})$ et les énergies $\Delta E^*(2)$ de la famille des triples et doubles liaisons calculés par la CAM-B3LYP/6-31G(d,p)	71
<b>Figure III.6</b> schéma représentatif des trajectoires des délocalisations, indices des liaisons centrales et numérotation des atomes prises en considération dans le Tableau III.2	72
<b>Figure III.7</b> MEPS des huit molécules avec les énergies des densités électroniques totales	75

correspondants calculées par la CAM-B3LYP/6-31G(d,p)	
<b>Figure III.8</b> orbitales HOMO-LUMO des huit molécules, les orbitales HOMO sont à droite, les orbitales LUMO sont à gauche, les orbitales sont calculées par la CAM-B3LYP/6-31G(d,p)	76
<b>Figure III.9</b> relation entre $\Delta G_{\text{solv}}$ et les énergies E(2) [LP(N1)- $\pi^*$ (C2-C3)] calculées par la CAM-B3LYP/6-31G(d,p)	78
<b>Figure III.10</b> relation entre $\Delta G_{\text{solv}}$ et les énergies E(2) [ $\pi$ (C4-C5)- $\pi^*$ (C6-C7)] calculées par la CAM-B3LYP/6-31G(d,p)	79
<b>Chapitre IV</b>	
<b>Figure IV.1</b> molécules étudiées sur ce chapitre.	85
<b>Figure IV.2</b> molécules modèles avec leurs numérotations.	89
<b>Figure IV.3</b> molécules modèles avec les charges NBO globales des groupements donneurs et accepteurs liées, calculées par la fonctionnelle CAM-B3LYP/6-31(d,p)/lanl2DZ.	93
<b>Figure IV.4</b> relation entre les hyperpolarisabilités premières et les écarts des charges globales des cinq molécules étudiées calculés par CAM-B3LYP/6-31(d,p)/lanl2DZ.	94
<b>Figure IV.5</b> MEPS des cinq molécules avec les énergies des densités électroniques totales correspondants calculées par la CAM-B3LYP/6-31G(d,p)	95
<b>Figure IV.6</b> orbitales HOMO-LUMO des cinq molécules, les orbitales HOMO sont à droite, les orbitales LUMO sont à gauche, les orbitales sont calculées par la CAM-B3LYP/6-31G(d,p)	96
<b>Figure IV.7</b> relation entre $\Delta G_{\text{solv}}$ et les énergies E(2) [ $d_{x^2y^2}^*$ (Sc28)- $d_{xy}^*$ (Sc28)] calculées par la CAM-B3LYP/6-31G(d,p)	99
<b>Figure IV.8</b> relation entre $\Delta G_{\text{solv}}$ et les énergies E(2) [LP (C29) - $d_{xy}^*$ (Sc28)] calculées par la CAM-B3LYP/6-31G(d,p)	100
<b>Figure IV.9</b> relation entre $\Delta G_{\text{solv}}$ et les énergies E(2) [LP (C29) - $d_{x^2y^2}^*$ (Sc28)] calculées par la CAM-B3LYP/6-31G(d,p)	100
<b>Figure IV.10</b> relation entre $\Delta G_{\text{solv}}$ et les longueurs d'ondes maximales calculées par la CAM-B3LYP/6-31G(d,p)	102
<b>Figure IV.11</b> relation entre $\Delta G_{\text{solv}}$ et les forces d'oscillateur calculées par la CAM-B3LYP/6-31G(d,p)	102
<b>Chapitre V</b>	
<b>Figure V.1</b> molécules étudiées sur ce chapitre.	109
<b>Figure V.2</b> courbe représentative des écarts énergétiques en fonction des distances entre les monomères pour les trois molécules 1A, 2A et 3A.	111
<b>Figure V.3</b> courbe représentative des moments dipolaires totaux en fonction des distances entre les monomères pour les trois molécules 1A, 2A et 3A.	111

<b>Figure V.4</b> courbe représentative des hyperpolarisabilités statiques totales en fonction des distances entre les monomères pour les trois molécules 1A, 2A et 3A.	112
<b>Figure V.5</b> courbe représentative des hyperpolarisabilités statiques totales, des moments dipolaires et des écarts énergétiques en fonction des distances entre les monomères pour la molécule 4A.	112
<b>Figure V.6</b> molécules étudiées sur ce chapitre.	114
<b>Figure V.7</b> systèmes 1A, 2A, 3A avec leurs numérotations.	116
<b>Figure V.8</b> spectres théoriques et expérimentales, fréquences des bandes de déformations des liaisons C-H au niveau des deux benzènes, pour les huit systèmes étudiées.	118

## Liste des tableaux

Tableaux	Pages
<b>Chapitre I</b>	
<b>Tableau I.1</b> : principaux phénomènes linéaires et non linéaires et les applications associées	12
<b>Tableau I.2</b> : exemples de chromophores organiques, donneurs et accepteurs correspondants.	13
<b>Tableau I.3</b> les fonctionnelles les plus utilisées en chimie quantique pour les applications ONL.	27
<b>Chapitre II</b>	
<b>Tableau II.1</b> hyperpolarisabilité première (* 10 <sup>-30</sup> esu) calculer utilisant différentes base avec la méthode MP2, comparaison avec les résultats expérimentaux.	41
<b>Tableau II.2</b> déviations obtenues entre les valeurs calculées et expérimentales des hyperpolarisabilités premières (* 10 <sup>-30</sup> esu) en utilisant différentes fonctionnelles et la méthode MP2 combinées avec la base cc-pVDZ.	42
<b>Tableau II.3</b> moment dipolaire statique ( $\mu$ ) en Debye, les éléments des hyperpolarisabilité statiques $\beta_0$ en (* 10 <sup>-30</sup> esu) pour toutes les molécules par M06-2X/cc-pVDZ.	77
<b>Tableau II.4</b> $R_{c=c}$ et $R_{c\equiv c}$ (Å), BLA (Å), $\mu_{tot}$ (Debye), Gap $\Delta E$ (eV), occupations $\pi^*/\pi$ , E(2) (kcal.mol <sup>-1</sup> ), $\beta_{exp}$ (* 10 <sup>-30</sup> esu), $\beta_{theo}$ (* 10 <sup>-30</sup> esu) par la M06-2X /cc-pVDZ.	45
<b>Tableau II.5</b> longueurs d'onde maximales expérimentales et théoriques calculées par la TD-M06-2X/aug-cc-pVDZ et IEF-PCM $\lambda_{max}$ (nm), les forces d'oscillateurs correspondants $f$ les contributions d'excitations %.	50
<b>Tableau II.6</b> $\Delta G_{solv}$ (kcal.mol <sup>-1</sup> ), $\lambda_{max}$ (nm), les forces d'oscillateurs $f$ calculés par la TD-M06-2X/aug-cc-pVDZ avec IEF-PCM à différents solvants pour les molécules 2a, 2c et 4c.	52
<b>Tableau III.1</b> éléments des moments dipolaires ( $\mu$ ) en Debye. les éléments des hyperpolarisabilité statiques $\beta_0$ en (* 10 <sup>-30</sup> esu) pour toutes les molécules calculés par CAM-B3LYP/6-31G(d,p).	64
<b>Tableau III.2</b> $R_{c=c}$ et $R_{c\equiv c}$ (Å), Gap $\Delta E_{H-L}$ (eV), occupations $\pi^*/\pi$ , E(2) et E(2)S-E(2)I (kcal.mol <sup>-1</sup> ), $\beta_{tot}$ (* 10 <sup>-30</sup> esu) par la CAM-B3-LYP /6-31G(d,p).	66
<b>Tableau III.3</b> $\Delta G_{solv}$ (kcal.mol <sup>-1</sup> ), E(2) (kcal.mol <sup>-1</sup> ), $\lambda_{max}$ (nm), les forces d'oscillateurs $f$ calculés par la TD-CAM-B3LYP/6-31G(d,p) avec IEF-PCM à différents solvants pour la molécule mm3c, $T_{cb}$ (°C).	69
<b>Chapitre IV</b>	
<b>Tableau IV.1</b> les gaps énergétiques $E_{H-L}$ (eV), éléments des moments dipolaires $\mu$ (Debye), les éléments des hyperpolarisabilités statiques $\beta_0$ en (* 10 <sup>-30</sup> esu) pour toutes les molécules calculés par CAM-B3LYP/6-31G(d,p)/lanl2DZ. Les longueurs d'onde maximales en solvant Chloroforme calculées par TD-CAM-B3LYP/6-31G(d,p)/lanl2DZ et la méthode IEF-PCM. Les électronégativités des métaux de transition $E_n$ .	87

<b>Tableau IV.2</b> distances des liaisons centrales $R_{c=c}$ (Å), Gap $E_{H-L}$ (eV), occupations $\pi^*/\pi$ et énergies de stabilisation $E(2)$ (kcal.mol <sup>-1</sup> ) par la CAM-B3-LYP /6-31G(d,p).	90
<b>Tableau IV.3</b> $\Delta G_{solv}$ (kcal.mol <sup>-1</sup> ), $E(2)$ (kcal.mol <sup>-1</sup> ), $\lambda_{max}$ (nm), les forces d'oscillateurs $f$ calculés par la TD-CAM-B3LYP/6-31G(d,p) avec IEF-PCM à différents solvants pour la molécule Cu-Sc, $T_{eb}$ (°C).	98
<b>Chapitre V</b>	
<b>Tableau V.1</b> les gaps énergétiques $E_{H-L}$ (eV), éléments des moments dipolaires $\mu$ (Debye), les éléments des hyperpolarisabilités statiques $\beta_0$ en (* 10 <sup>-30</sup> esu) pour les molécules dimères calculés par CAM-B3LYP/6-31G(d,p).	110
<b>Tableau V.2</b> les gaps énergétiques $E_{H-L}$ (eV), éléments des moments dipolaires $\mu$ (Debye), les éléments des hyperpolarisabilités statiques $\beta_0$ en (* 10 <sup>-30</sup> esu) pour les molécules dimères calculés par CAM-B3LYP/6-31G(d,p).	115
<b>Tableau V.3</b> distances des liaisons centrales $R_{c=c}$ (Å), Gap $E_{H-L}$ (eV), occupations $\pi^*/\pi$ et énergies de stabilisation $E(2)$ (kcal.mol <sup>-1</sup> ) par la CAM-B3-LYP /6-31G(d,p).	117

## Liste des abréviations

ONL : optique non linéaire

TCI : transfert de charge intramoléculaire

GSH : génération seconde harmonique

$\alpha$  : polarisabilité

$\beta$  : hyperpolarisabilité première

$\gamma$  : hyperpolarisabilité seconde

HF : méthode Hartree Fock

MP2 : méthode Moller Plesset du second ordre

DFT : théorie de la fonctionnelle de la densité

LDA : l'approximation de la densité locale

LSDA : l'approximation de la densité locale par le spin

GGA : l'approximation du gradient généralisé

$E_{xc}$  : l'énergie d'échange pure HF

$E_{corr}$  : l'énergie de corrélation

TD-DFT : La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps

PCM : Polarizable Continuum Model

CPCM : Cosmo Polarizable Continuum Model

NBO : naturel bond orbital

IRTF : infrarouge à transformée de Fourier

UV-vis : ultraviolet visible

$E$  [V.m<sup>-1</sup>] : champ électrique

$H$  [A.m<sup>-1</sup>] : champ magnétique

$\mu_i$  : moment dipolaire induit

$\mu_0$  : moment dipolaire permanent

$P$  : polarisation diélectrique

$\chi^{(1)} \chi^{(2)} \chi^{(3)}$  : les susceptibilités non linéaires

$\epsilon_0$  : permittivité du vide

$\omega_i$  : pulsations non linéaires

$E$  : énergie du système

$H$  : opérateur de l'hamiltonien du système

$\Psi$  : fonction d'onde du système

$\hbar$  : constante de Planck

$\Delta E_{H-L}$  : l'écart énergétique

$\pi^* / \pi$  : l'occupation

BLA ; bond length alternance

$\lambda_{max}$  : la longueur d'onde maximale

$f$  : force d'oscillateur

p-NA : para nitro-aniline

$E(2)$  : l'énergie de délocalisation ou de stabilisation

$\Delta G_{solv}$  : l'énergie libre de solvation de Gibbs

HOMO: High occupied molecular orbital

LUMO: low unoccupied molecular orbital

MESP: Molecular Electrostatic Surfaces Potential

$E_n$ : électronégativité

$T_{eb}$ : température d'ébullition



## Sommaire

Titres	Pages
<b>Introduction générale</b>	1
<b>Chapitre I Etude bibliographique</b>	8
I.1 description de l'optique non linéaire	9
I.1.1 la polarisation linéaire	9
I.1.2 Polarisation non-linéaire	9
a. Description au niveau microscopique	10
b. Description au niveau macroscopique	10
I.1.3 Optique non-linéaire quadratique	11
I.1.4 application de l'ONL	12
I.1.5 Matériaux actifs en ONL	12
I.2 méthodes ab-initio	16
I.2.1 Equation de Schrödinger	16
a. l'approximation de Born-Oppenheimer	17
b. Expression de la fonction d'onde multiélectronique	17
c. Déterminants de Slater	17
I.2.2 Méthode Hartree-Fock	18
I.2.3 Méthodes post-Hartree-Fock	19
a. Méthode CI (Configurations-Interaction)	20
b. La méthode Coupled-Cluster (CC)	20
c. La théorie de perturbation Møller-Plesset	21
I.2.4 la théorie de la fonctionnelle de densité	21
a. Principe	21
b. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	22
c. Equation de Kohn et Sham	22
d. Fonctionnelles d'échange et de corrélation	23
- <i>Les fonctionnelles LDA (Local Density Approximation)</i>	23
- <i>Les fonctionnelles GGA (Generalised Gradient Approximation)</i>	23
- <i>Les fonctionnelles M-GGA (Meta Generalised Gradient Approximation)</i>	24
- <i>Les fonctionnelles H-GGA (Hybrid Generalised Gradient Approximation)</i>	24
- <i>Les fonctionnelles MH-GGA (Meta Hybrid Generalised Gradient Approximation)</i>	25
- <i>Les fonctionnelles a séparation de porté (long range, Short range)</i>	25
- <i>Les fonctionnelles doubles hybrides (DH)</i>	26
I.2.5 la théorie de la fonctionnelle de densité en fonction du temps (TD-DFT)	29
I.3 Les modèles de solvation	30

I.4 L'approche du pseudo-potentiel	31
Conclusion	31
<b>Références</b>	32
<b>Chapitre II Réponse ONL des dérivés benzène, stilbène et diphényl-acétylène. calculs MP2 et DFT.</b>	37
Introduction	38
II.1 Détails de calcul.	40
II.2 Résultats et discussion	41
II.3 Analyse NBO	44
II.4 Analyse Molecular Electrostatic Potential Surfaces (MEPS)	49
II.5 Transitions électroniques et effet de solvant.	50
Conclusion	52
<b>Références</b>	54
<b>Chapitre III Réponse ONL des chromophores allongés. Structures et propriétés électroniques.</b>	61
Introduction	62
III.1 Détails de calcul.	62
III.2 Résultats et discussion	64
III.3 Analyse NBO	66
III.4 Analyse des orbitales frontières	74
III.5 Effet de solvatation	77
Conclusion	80
<b>Références</b>	82
<b>Chapitre IV Réponse ONL des nouveaux complexes organométalliques. structures et propriétés électroniques.</b>	83
Introduction	84
IV.1 Détails de calcul.	84
IV.2 Résultats et discussion	86
IV.3 Analyse NBO	89
IV.4 Analyse des orbitales frontières	94
IV.5 Effet de solvatation	97
Conclusion	103
<b>Références</b>	105
<b>Chapitre V Etude des clusters de molécules organiques. structures et propriétés physiques.</b>	107

Introduction	108
V.1 Détails de calcul.	108
V.2 Résultats et discussion	109
V.3 Analyse NBO	116
V.4 Analyse Infrarouge	117
Conclusion	119
<b>Références</b>	121
<b>Conclusion Générale</b>	122
<b>Article</b>	128

# Introduction générale

# INTRODUCTION GENERALE

---

Depuis la découverte du laser, les propriétés optiques non linéaires (ONL) des matériaux sont devenues les axes de recherche principaux [1] du fait de leurs applications dans les domaines de la photonique et l'opto-électronique [2]. Les propriétés ONL favorisent la modification des amplitudes, des phases et des fréquences d'un signal optique par exemple la génération seconde harmonique (GSH) [3], le stockage des informations et le guidage des ondes lumineuses [4-6]. Nous distinguons trois familles de matériaux utilisés pour le domaine de l'ONL : les matériaux inorganiques, organiques et organométalliques (matériaux hybrides). Dans notre manuscrit nous nous sommes intéressés à l'étude des deux dernières familles. Les matériaux organiques sont pour la majorité, des molécules  $\pi$ -conjuguées ou push-pull, ces dernières sont caractérisées par un pont conjugué (chromophore) lié à un groupement donneur (D) à une extrémité et à un groupement accepteur (A) à l'autre extrémité [7,8]. Dans cet édifice est générée un transfert de charge intramoléculaire (TCI) entre les deux groupements cités avant [9,10]. En revanche, les matériaux organométalliques ont le même principe de TCI que les matériaux organiques, sauf que le métal est considéré comme donneur ou pont conjugué [11,12].

Beaucoup de travaux récents ont été réalisés sur des matériaux organiques et organométalliques en vue d'applications ONL. Ces travaux ne sont pas limités au domaine de l'expérimental, mais aussi au domaine de la chimie théorique, c'est-à-dire à l'étude par les méthodes de la chimie quantique *ab initio* pour les conceptions de nouvelles classes de molécules. L'amélioration de la réponse ONL au niveau des matériaux étudiés est en relation avec la variation des groupements donneurs et accepteurs positionnés aux extrémités des chromophores, l'allongement du chromophore, la variation des métaux et des ligands correspondants et enfin la réalisation de clusters ou d'agrégats. Les travaux cités ci-dessous décrivent l'influence des paramètres cités avant.

**F. Bures *et al.*** ont réalisé une étude expérimentale sur plusieurs chromophores tels que diphenyle acétylène, 2,2'-bithiophenes et 2,6-ditertbutylindoanilines où il ont fait varier les groupements donneurs. Ces variations ont fait augmenter les hyperpolarisabilités premières ( $\beta_0$ ) de 32 à  $46 \cdot 10^{-30}$  esu [13]. D'un autre côté, **E. Marciano *et al.*** ont réalisé un travail théorique par les méthodes *ab initio* sur un chromophore linéaire, l'objectif était d'améliorer la réponse ONL par la variation des groupements accepteurs et des groupements donneurs qui substituent ce chromophore, les résultats obtenus ont donné des augmentations des hyperpolarisabilités secondes  $\gamma_0$  de l'ordre de  $600 \cdot 10^3$  ua par la méthode MP2 [14]. D'autres investigations théoriques ont été faites par les méthodes *ab initio* ont enregistré des augmentations significatives des paramètres ONL par le fait de la variation des groupements donneurs et accepteurs [15-18].

La variation des groupements donneurs et accepteurs n'est pas suffisante pour l'amélioration de la réponse ONL, car parfois ces groupements sont plus forts que les chromophores, donc l'allongement ou la variation des chromophores est primordiale pour atteindre des augmentations significatives.

## INTRODUCTION GENERALE

---

Citons quelques exemples : une étude théorique a été faite par **Janjua *et al.*** ont montré que la variation des chromophores (bipyridine, pyrène portant deux azotes, bipyridine vinyl etc ...) liés au métal ruthénium et des groupements accepteurs différents, fait augmenter  $\beta_0$  de 180 à  $320 \cdot 10^{-30}$  esu [19]. Une autre étude a été faite par **D. Paschoal *et al.***, a justifié que l'allongement de la double liaison centrale au niveau du chromophore stilbène du nombre 1 jusqu'à 4 fait augmenter  $\beta_0$  d'une valeur de  $88 \cdot 10^{-30}$  esu, sachant que le chromophore cité avant est lié aux deux groupements nitro et diméthylamine [20]. En l'occurrence, la répétition des molécules organométalliques par l'ajout du métal comme pont conjugué fait aussi augmenter les valeurs des paramètres ONL, ce qui a été confirmé par **S-J Wang *et al.***, ils ont réalisé des clusters sandwich Multidecker de type  $V_nBen_{n+1}$  avec n variant de 1 jusqu'à 4, les résultats obtenus donne un écart de  $\beta_0$  de l'ordre de 6630 u.a. entre n=1 et n=4. Tous ces calculs ont été faits par la fonctionnelle CAM-B3LYP combinée avec la base 6-31G(d) et la base Lanl2dz pour les métaux [21].

Les matériaux hybrides (complexes organométalliques) ont attiré l'attention des chercheurs du fait de leurs réponses ONL très importantes par rapport aux matériaux organiques, car ils absorbent en troisième harmonique. Beaucoup de travaux ont été faits sur l'amélioration de ces matériaux, parmi eux, un travail expérimental qui a été fait par **M. Bourgault *et al.*** sur le chromophore bipyridine lié à deux groupements donneur et accepteur en plus un métal lié aux deux atomes d'azote du chromophore cité avant, les auteurs ont fait varier le métal (Re, Zn, Fe), dans le but de déterminer le paramètres ONL optimaux, ils ont trouvé que le métal zinc donne les valeurs les plus élevées de  $\beta_0$  par rapport aux deux autres métaux [22]. Citons une autre étude sur le groupement ferrocenyl qui est largement étudié par les chercheurs, **P. Kaur *et al.*** qui ont greffé le groupement ferrocenyl comme donneur et comme pont conjugué sur différents chromophores, la comparaison entre les deux a donné les constatations suivantes : le greffage du ferrocene au milieu avec deux chromophores longs a donné une valeur de  $\beta_{HRS}$  de l'ordre de  $83 \cdot 10^{-30}$  esu, par contre, le greffage du ferrocene comme donneur avec un seul chromophore cité précédemment donne des résultats plus élevés de l'ordre de  $120 \cdot 10^{-30}$  esu [23]. Citons aussi l'effet du ligand lié au métal, dont une étude qui a été menée par **M. Zaarour *et al.***, justifie que le métal iridium lié à trois chromophores réalisé comme une molécule MOFS, donne des réponses élevées lorsque les chromophores liés sont plus allongés c'est-à-dire l'augmentation de l'effet donneur, sachant que les chromophores dans ces systèmes sont considérés comme des ligands [24]. Dans le même sens, une autre étude a été faite par **S. De *et al.*** sur le ruthénium complexé avec des molécules, sauf que l'une de ces molécules est liée à l'halogène, l'objectif de cette étude était de faire varier les halogènes (F, Cl, Br), les résultats obtenus révèlent que plus l'atome d'halogène est volumineux plus la réponse ONL est forte [25]. Finalisons par une étude sur le degré d'oxydation du métal, dont une étude menée sur le ruthénium greffé à l'extrémité d'un chromophore a révélé que plus le degré d'oxydation

## INTRODUCTION GENERALE

---

est faible plus la réponse ONL est forte, sachant que les degrés d'oxydation déterminés dans cette étude sont +II et +III [26].

Enfin, l'application la plus importante qui a été la finalité principale de notre manuscrit est la réalisation des clusters des matériaux pour l'application ONL, donc nous allons donner quelques résumés sur des travaux faits dans ce domaine.

Commençons par un article sur les clusters du benzène, dont les auteurs (**R.F. Fink *et al.***) ont réalisé un dimère de benzène parallèle, l'objectif de cette étude était de trouver la structure du dimère la plus favorable pour des applications photovoltaïques, les résultats obtenus des transferts de charge et des configurations électroniques ont montré que les distances faibles entre les deux benzène (2 à 4.5 Å) favorisent bien le transfert de charge, par contre pour les distances au-delà de 5 Å il n'ya aucune amélioration [27]. Une autre étude faite par **L. karami *et al.*** sur la molécule amyloïde en monomère, dimère et trimère confirme que la délocalisation intramoléculaire calculée par l'analyse NBO augmente par le nombre de polymère réalisé de 1 à 3, sachant que le dimère ou le trimère sont empilés en parallèle les uns par rapport aux autres [28]. La détermination de la structure cristalline d'un matériau à partir de la comparaison entre les spectres infrarouges (IR) expérimentaux et théoriques, ceci a été justifié par un travail fait par **J. Guan *et al.***, où ils ont réalisé des clusters d'acétone en dimère, trimère et tétramère, ces deux derniers ont été réalisés en modèle cyclique et parallèle, les résultats obtenus montrent que les deux structures trimères et tétramères en modèle cyclique sont les plus dominant, du fait de la concordance entre les paramètres IR expérimentaux et théoriques [29]. Un autre sujet portant sur le même contexte a été fait par **T. M. Di Palma *et al.*** sur les clusters du toluène réalisés en dimères parallèles, antiparallèles et perpendiculaires, ensuite sur des trimères et tétramères antiparallèles et aléatoires, la comparaison des résultats expérimentaux et théoriques a permis de conclure que l'agrégation du toluène commence par un dimère antiparallèle en fini par des oligomères aléatoires [30].

Nous avons cité ci-dessus quelques travaux sur les matériaux utilisés pou des applications ONL, dans le but d'éclaircir la méthodologie du travail pour des applications allant dans le même sens. Notre manuscrit porte sur le même principe que les travaux cités avant, sauf que nous allons introduire quelques molécules modèles originales et des interprétations nouvelles sur le transfert de charge intramoléculaire. Notre thèse se divise en cinq chapitres comme suit :

**Le chapitre I** consiste en une étude bibliographique sur le domaine de l'optique non linéaire, sur les définitions des molécules push-pull, des méthodes *ab initio*, des modèles de solvation et des méthodes d'analyses physiques théoriques (IR et UV).

## INTRODUCTION GENERALE

---

**Dans le chapitre II**, une étude sur la détermination des méthodes et des bases par la comparaison entre les paramètres ONL théoriques et expérimentales est présentée. Ceci dans le but de continuer le travail du manuscrit par ces méthodes choisies sur des nouveaux matériaux (Chapitres III, IV et V).

**Le chapitre III** consiste en une étude sur des molécules modèles plus allongées que les molécules étudiées dans le chapitre II, dans le but d'améliorer la réponse ONL.

Alors que dans **le chapitre VI**, nous décrivons notre étude sur des molécules modèles réalisées comme complexes organométalliques, avec une nouvelle approche qui a pour objectif la réalisation d'un push-pull par un groupement donneur et accepteur, où les deux groupements sont soit des métaux ou des complexes de métaux.

**Enfin, dans le chapitre V**, l'étude finale porte sur les clusters des molécules optimales ayant des réponses ONL très fortes, l'objectif de cette étude est de déterminer les structures clusters donnant des transferts de charge intramoléculaires forts.



## Références

- [1] K. Hatua, P.K. Nandi, Theoretical study of electronic structure and third-order optical properties of beryllium-hydrocarbon complexes, *Comput. Theor. Chem.* 996 (2012) 82-90.
- [2] O-P. Kwon, M. Jazbinsek, J-I. Seo, P-J. Kim, E-Y. Choi, Y-S. Lee, P. Günter, First hyperpolarizability orientation in asymmetric pyrrole-based polyene chromophores, *Dyes Pigments* 85 (2010) 162-170.
- [3] M.M. Islam, M.D.H. Bhuiyan, T. Bredow, A.C. Try, Theoretical investigation of the nonlinear optical properties of substituted anilines and N, N-dimethylanilines, *Comput. Theor. Chem.* 967 (2011), 165-170.
- [4] H. Xu, M. Zhang, A. Zhang, G. Deng, P. Si, H. Huang, C. Peng, M. Fu, J. Liu, L. Qiu, Z. Zhen, S. Bo, X. Liu, Novel second-order nonlinear optical chromophores containing multi-heteroatoms in donor moiety: Design, synthesis, DFT studies and electro-optic activities, *Dyes Pigments* 102 (2014) 142-149.
- [5] X. Li, W. Li, Z. Li, X. Zhou, Z. Li, J. Qin, J. Hu, Vibrational spectral investigation of four second order nonlinear optical azobenzene-containing materials: a combination of experimental and density functional theoretical (DFT) study, *Spectrochim. Acta Part A* 79 (2011) 1976-1984.
- [6] S. Achelle, S. Kahlal, A. Barsella, J-Y. Saillard, X. Che, J. Vallet, F. Bures, B. Caro, F. Robin-le Guen, Improvement of the quadratic non-linear optical properties of pyrimidine chromophores by N-methylation and tungsten pentacarbonyl complexation, *Dyes Pigments* 113 (2015) 562-570.
- [7] F. Castet, A. Pic, B. Champagne, Linear and nonlinear optical properties of arylvinylidiazine dyes: A theoretical investigation, *Dyes Pigments* 110 (2014) 256-260.
- [8] C-G. Liu, X-H. Guan, Redox and photoisomerization switching of the second-order optical nonlinearity of a tetrathiafulvalene derivative of spiropyran across five states: a DFT study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 5297-5306.
- [9] K. Han, H. Li, X. Shen, G.Tang, Y. Chen, Z. Zhang, Quantum chemistry study on nonlinear optical properties of hemicyanine dye derivatives with different electron donor groups, *Comput. Theor. Chem.* 1044 (2014) 24-28.
- [10] M. A. Ramírez, A.M. Cuadro, J. Alvarez-Builla, O. Castaño, J.L. Andrés, F. Mendicuti, K. Clays, I. Asselberghs, J.J. Vaquero, Donor-( $\pi$ -bridge)-azinium as D- $\pi$ -A+ one-dimensional and D- $\pi$ -A(+)- $\pi$ -D multidimensional V-shaped chromophores, *Org. Biomol. Chem.* 10(8) (2012) 1659-1669.
- [11] L. Xiao, H. Wang, Q. Zhang, Y. Zhu, J. Luo, Y. Liang, S. Zhang, H. Zhou, Y. Tian, J. Wu, Novel ruthenium (II) polypyridyl complexes containing carbazole with flexible substituents: Crystal structure, nonlinear optical properties and DNA-binding interaction, *Dyes Pigments* 113 (2015) 165-173.

## INTRODUCTION GENERALE

---

- [12] S. Muhammad, H. Xu, Z. Su, K. Fukuda, R. Kishi, Y. Shigetaa, M. Nakano, A new type of organic–inorganic hybrid NLO-phore with large off-diagonal first hyperpolarizability tensors: a two-dimensional approach, *Dalton Trans.* 42 (2013) 15053-15062.
- [13] Filip Bureš, Fundamental aspects of property tuning in push–pull molecules, *RSC Adv.* 4 (2014) 58826-58851.
- [14] E. Marcano, E. Squitieri, J. Murgich, H. Soscún, Theoretical investigation of the static (hyper) polarizabilities and reorganization energy of 4,5-dicyanoimidazole chromophore and derivatives containing benzene rings and a saturated bridge, *Comput. Theor. Chem.* 1057 (2012) 60-66.
- [15] S.N. Derrar, M. Sekkal-Rahal, P. Derreumaux, M. Springborg, Theoretical study of the NLO responses of some natural and unnatural amino acids used as probe molecules, *J. Mol. Model.* 20 (2014) 2388(1)- 2388(12).
- [16] E. Kleinpeter, U. Bölke, J. Kreichberga, Quantification of the push–pull character of azo dyes and a basis for their evaluation as potential nonlinear optical materials, *Tetrahedron* 66 (2010) 4503-4509.
- [17] J. Lin, R. Sa, M. Zhang, K. Wu, Exploring Second-Order Nonlinear Optical Properties and Switching Ability of a Series of Dithienylethene-Containing, Cyclometalated Platinum Complexes: A Theoretical Investigation, *J. Phys. Chem. A* 119(29) (2015) 8174-8181.
- [18] F. Castet, V. Rodriguez, J-L. Pozzo, L. Ducasse, A. Plaquet, B. Champagne, Design and Characterization of Molecular Nonlinear Optical Switches, *Accounts of Chemical Research* . 46(11) (2013) 2656-2665.
- [19] M.R.S.A. Janjua, S. Jamil, T. Ahmad, Z. Yang, A. Mahmood, S. Pan, Quantum chemical perspective of efficient NLO materials based on dipolar trans-tetraammineruthenium (II) complexes with pyridinium and thiocyanate ligands: First theoretical framework, *Comput. Theor. Chem.* 1033 (2014) 6-13.
- [20] D. Paschoal, H.F. Dos Santos, Computational protocol to predict hyperpolarizabilities of large  $\pi$ -conjugated organic push–pull molecules, *J. organ, elect.* 28 (2016) 111-117.
- [21] S-J. Wang, Y-F. Wang, C. Cai, Multidecker Sandwich Cluster  $V_n\text{Ben}_{n+1}$  ( $n = 1, 2, 3, 4$ ) as a Polarizable Bridge for Designing 1D Second-Order NLO Chromophore: Metal– $\pi$  Sandwich Multilayer Structure as a Particular Charge-Transfer Axis for Constructing Multidimensional NLO Molecules, *J. Phys. Chem. C* 119(28) (2015) 16256-16262.
- [22] M. Bourgault, K. Baum, H. Le Bozec, G. Pucetti, I. Ledoux, J. Zyss, Synthesis and molecular hyperpolarisabilities of donor–acceptor bipyridyl metal complexes (M=Re, Zn, Hg), *New J. Chem.* 22 (1998) 517-522.
- [23] P. Kaur, M. Kaur, G. Depotter, S. Van Cleuvenbergen, I. Asselberghs, K. Claysc, K. Singh, Thermally stable ferrocenyl “push–pull” chromophores with tailorable and switchable second-order

## INTRODUCTION GENERALE

---

non-linear optical response: synthesis and structure–property relationship, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 10597-10608.

[24] M. Zaarour, V. Guerchais, H. Le Bozec, C. Dragonetti, S. Righetto, D. Roberto, F. De Angelis, S. Fantacci, M.G. Lobello, An investigation on the second order nonlinear optical response of tris-cyclometallated Ir(III) complexes with variously substituted 2-phenylpyridines, *Dalton Trans.* 42(1) (2013) 155-159.

[25] S. De, R. Mitra, A.G. Samuelson, P.K. Das, First hyperpolarizability of Ru-half-sandwich complexes: The effect of halogen atom substitution on the ancillary ligand, *J. Organomet. Chem.* 785 (2015) 72-76.

[26] Y. Zhang, F. Castet, B. Champagne, Theoretical investigation of the first hyperpolarizability redox-switching in a ruthenium complex, *Chem. Phys. Lett.* 574 (2013) 42-46.

[27] R.F. Fink, J. Pfister, H.M. Zhao, B. Engels, Assessment of quantum chemical methods and basis sets for excitation energy transfer, *Chem. Phys.* 346 (2008) 275-285.

[28] L. karami, H. Behzadi, N.L. Hadipour, M. Mousavi-khoshdel, Study of CO...HN Hydrogen bond interactions in amyloid beta (A $\beta$ ): A DFT study of the electric field gradient and CS tensors and NBO analysis, *Comput. Theor. Chem.* 965 (2011) 137-145.

[29] J. Guan, Y. Hua, M. Xie, E.R. Bernstein, Weak carbonyl-methyl intermolecular interactions in acetone clusters explored by IR plus VUV spectroscopy, *Chem. Phys.* 405 (2012) 117-123.

[30] T.M. Di Palma, A. Bende, A. Borghese, Photoionisation and structures of jet-formed toluene clusters, *Chem. Phys. Lett.* 495 (2010) 17-23.

# Chapitre I

# CHAPITRE I PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce premier chapitre présente une description des phénomènes et des équations pour l'optique non linéaire au niveau microscopique et macroscopique, ainsi que les applications de l'Optique Non Linéaire (ONL). La description des matériaux utilisés pour ces applications et considérées dans cette thèse sont dénommés molécules push-pull. Les méthodes théoriques *ab initio* utilisées pour la détermination des différentes propriétés structurales, des états de transitions et des propriétés ONL, en plus les méthodes de solvation sont passées en revue.

## I.1 description de l'optique non linéaire

L'Optique Non Linéaire (ONL) correspond à l'étude de la réponse optique des matériaux lorsqu'ils sont soumis à une radiation très intense. L'ONL est un domaine qui est apparu peu après l'invention du laser et la première observation de Génération de Second Harmonique (GSH) par Franken *et al.* date de 1961[1]. Avant de détailler les approches de l'ONL nous devons d'abord définir la polarisation linéaire.

### I.1.1 la polarisation linéaire

L'irradiation d'un matériau anisotrope par une onde lumineuse caractérisée par un champ électrique  $E$  [ $V.m^{-1}$ ] associé à un champ magnétique  $H$  [ $A.m^{-1}$ ], donne naissance à la déformation du nuage électronique par la force coulombienne, ce qui engendre une polarisation induite. Cette dernière prend le caractère linéaire dans le cas où le champ électrique de l'onde lumineuse est faible ( $E < 10^5 V.m^{-1}$ ) par rapport aux champs électriques des électrons de valence ( $10^{10}$  à  $10^{11} V.m^{-1}$ ) [2].

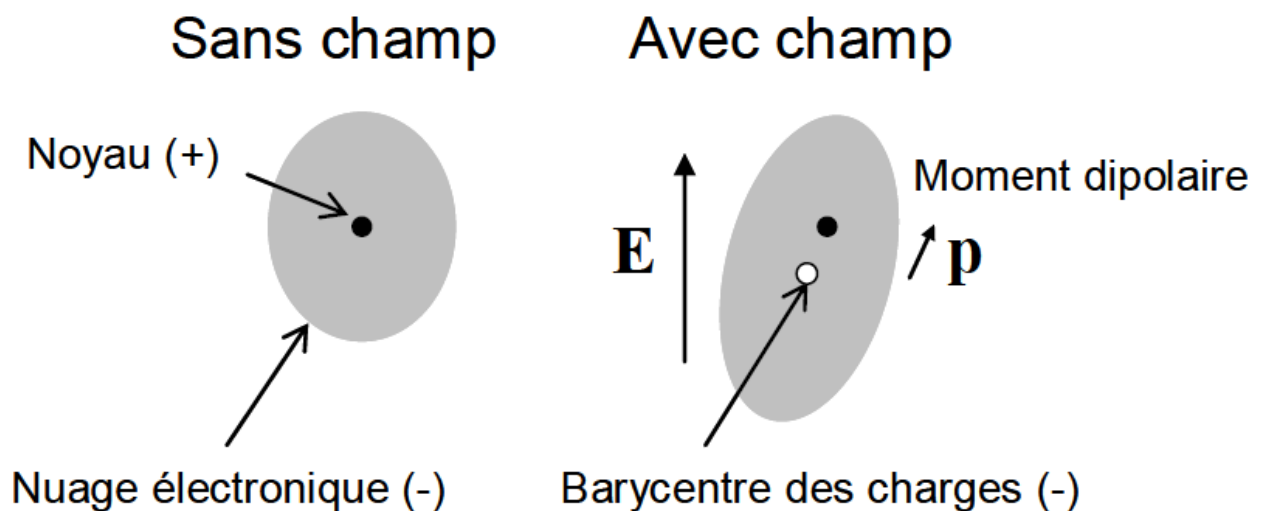


Figure I.1 Effet d'un champ électrique sur un atome et son nuage électronique.

### I.1.2 Polarisation non-linéaire

L'interaction du champ électrique  $E$  d'une onde lumineuse et d'un milieu diélectrique (supposé non magnétique) est gouvernée par la polarisation  $P$ . Cette polarisation représente la densité de moment dipolaire électrique par unité de volume et traduit le déplacement des charges faiblement liées du milieu sous l'influence du champ électrique. Lorsque ce champ est suffisamment intense ( $E \gg 10^5$

$V.m^{-1}$ ) la réponse du milieu (donc la polarisation) est une fonction non-linéaire de l'excitation [3]. La polarisation ONL est déterminée au niveau macroscopique ou bien microscopique.

## a. Description au niveau microscopique

La non-linéarité à l'échelle microscopique est définie par le moment dipolaire induit des matériaux actif en ONL, d'où le moment dipolaire total s'écrit comme un développement en série du champ  $E$  dans le formalisme semi-classique comme suit [4,5]:

$$\mu_i(E) = \mu_i^0 + \alpha_{ij}E_j + \beta_{ijk}E_jE_k + \gamma_{ijkl}E_jE_kE_l + \dots \quad (1)$$

Où  $\mu_0$  est le moment dipolaire permanent potentiel de la molécule en l'absence de  $E$ ,  $\alpha_{ij}$  est la polarisabilité linéaire,  $\beta_{ijk}$ ,  $\gamma_{ijkl}...$  sont les hyperpolarisabilités respectivement du premier (ou quadratique) et du second ordre (ou cubique).

Les tenseurs  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  sont définies par les dérivations premières, deuxièmes et troisièmes du moment dipolaire induit sur le champ  $E$  [6,7].

$$\alpha(\omega) = \left( \frac{\partial(\mu(\omega))}{\partial E} \right)_{eq} \quad (2)$$

$$\beta(\omega) = \left( \frac{\partial(\mu(\omega))^2}{\partial E} \right)_{eq} \quad (3)$$

$$\gamma(\omega) = \left( \frac{\partial(\mu(\omega))^3}{\partial E} \right)_{eq} \quad (4)$$

Ainsi, les deux tenseurs  $\alpha$ ,  $\beta$  qui nous intéressent particulièrement présentent 9 et 27 termes respectivement et s'écrivent :

$$\alpha = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yz} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \quad (5)$$

$$\beta = \begin{bmatrix} \beta_{xxx} & \beta_{xyy} & \beta_{xzz} & \beta_{xyz} & \beta_{xzy} & \beta_{xzx} & \beta_{xxz} & \beta_{xxy} & \beta_{xyx} \\ \beta_{yxx} & \beta_{yyy} & \beta_{yzz} & \beta_{yyz} & \beta_{yzy} & \beta_{yzx} & \beta_{yxz} & \beta_{yxy} & \beta_{yyx} \\ \beta_{zxx} & \beta_{zyy} & \beta_{zzz} & \beta_{zyz} & \beta_{zzy} & \beta_{zxx} & \beta_{zxx} & \beta_{zxy} & \beta_{zyx} \end{bmatrix} \quad (6)$$

## b. Description au niveau macroscopique

Au niveau macroscopique, pour une population moléculaire, ce qui permet l'interaction de plusieurs champs électriques, et par là même occasion modifie la fréquence, la phase ou la polarisation de la lumière incidente. On exprime de la même façon la polarisation diélectrique par l'équation suivante [8]:

$$P = \varepsilon_0(\chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots) \quad (7)$$

Le terme  $\chi^{(1)}$  représente la susceptibilité linéaire, Les termes  $\chi^{(2)}$  et  $\chi^{(3)}$  sont les susceptibilités non linéaires respectivement d'ordre deux et trois.  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide [9].

### I.1.3 Optique non-linéaire quadratique

L'optique non-linéaire quadratique concerne plus particulièrement les phénomènes liés à l'interaction de deux champs électriques de pulsation  $\omega_1$  et  $\omega_2$  avec un matériau non linéaire, La polarisation non linéaire s'écrit dans ces conditions :

$$P_i^{nl} = \epsilon_0 \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) \quad \text{Avec : } 1 \leq i, j, k \leq 3 \quad (8)$$

Cette polarisation induite possède des composantes qui oscillent à de multiples fréquences qui ne sont en réalité que des combinaisons de fréquences (sommées, différences) des ondes incidentes. Elle agit donc comme une source de nouveaux champs électriques oscillants à de nouvelles fréquences. Les principaux phénomènes non-linéaires quadratiques sont :

- *La rectification optique :*

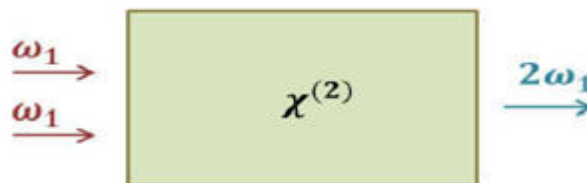
Si  $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ , la polarisation non-linéaire possède une composante de pulsation nulle ( $\omega - \omega = 0$ ) qui induit un champ électrique statique dans le matériau.

- *La génération de seconde harmonique:*

Si  $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ , la polarisation non-linéaire possède une composante de pulsation double ( $\omega + \omega = 2\omega$ ) qui engendre une onde de fréquence double. [10]

- *L'effet Pockels :*

Si  $(\omega_1 = \omega) \gg \omega_2$ , l'application d'un champ électrique de pulsation faible (champ statique) devant la pulsation de l'autre champ électrique (champ optique) modifie les propriétés du matériau et notamment ses indices de réfraction (effet électro-optique linéaire) ce qui permet de changer la phase, l'amplitude ou le trajet d'une onde lumineuse qui le traverse. [11]



**Figure I.2** Représentation de la génération de seconde harmonique

Oudar *et al.* ont proposé en 1977 un modèle permettant le calcul de la polarisabilité microscopique du second ordre  $\beta$ . Dans ce modèle, dit à deux niveaux, seul l'état fondamental  $g$  et le premier état excité  $e$  sont pris en compte. Le tenseur possède 27 composantes. Dans le cas de la génération de seconde harmonique pour une molécule à transfert de charge unidirectionnelle, c'est-à-dire une

## CHAPITRE I PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

molécule où les électrons  $\pi$  ne peuvent se délocaliser que selon un seul axe propre (ici l'axe  $z$ ), seules 18 composantes sont indépendantes. Parmi elles, la composante  $\beta_{zzz}$  est dominante :

$$\beta_{zzz}(-2\omega; \omega, \omega) = \frac{\omega_{eg}^4}{(\omega_{eg}^2 - 4\omega^2)(\omega_{eg}^2 - \omega^2)} \beta_0 \quad (9)$$

Où  $\omega_{eg}$  est la fréquence de résonance de la transition  $e \rightarrow g$ , et  $\beta_0$  l'hyperpolarisabilité quadratique statique :

$$\beta_0 = \frac{3}{2\epsilon_0 \hbar^2} \frac{(\mu_e - \mu_g)\mu_{eg}^2}{\omega_{eg}^2} \quad (10)$$

Où  $\mu_g$  est le moment dipolaire à l'état fondamental,  $\mu_e$  le moment dipolaire du premier état excité et  $\mu_{eg}$  le moment dipolaire de transition. La mesure de  $\beta_0$  permet de comparer les propriétés ONLq de chromophores distincts, indépendamment des conditions expérimentales. Les mesures de l'hyperpolarisabilité quadratique sont effectuées à des longueurs d'onde généralement éloignées de la résonance. [12]

### I.1.4 application de l'ONL

Le tableau I.1 résume les principaux phénomènes linéaires et non linéaires, ainsi que les applications associées.

**Tableau I.1** : principaux phénomènes linéaires et non linéaires et les applications associées [13]

Ordre	Tenseur	Effet physique	Application
1	$\chi^{(1)}$	Absorption et émission linéaires Réfraction	Prisme Fibre optique
2	$\chi^{(2)}$	Génération de second harmonique $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$ Mélange de fréquences $\chi^{(2)}(-\omega_3; -\omega_1, \pm\omega_2)$ Effet Pockels $\chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0)$	Doubleur de fréquence  Amplification et Oscillateur Paramétrique Optique Modulateur et commutateur électro-optique
3	$\chi^{(3)}$	Génération de troisième harmonique $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ Mélange à 4 ondes $\chi^{(3)}(-\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$ Effet Kerr $\chi^{(3)}(-\omega_s; \omega_p, \omega_s, -\omega_p)$	Tripleur de fréquence  Effet Raman stimulé  'switch' optique ultra-rapide

### I.1.5 Matériaux actifs en ONL



## CHAPITRE I PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

On distingue trois familles des matériaux actifs en ONL, les matériaux inorganiques, organiques et hybrides, ces deux derniers sont trouvés comme molécules push-pull, qui sont caractérisées par un pont conjugué lié à deux groupements accepteur et donneur comme le montre la figure suivante :



**Figure I.3** Représentation schématique d'une molécule « push-pull » constituée d'un groupement donneur d'électrons (D) relié par un système  $\pi$  conjugué à un groupement accepteur d'électrons (A).

- *Les matériaux inorganiques* : sont des matériaux constitués de métaux liés les uns aux autres par des liaisons métalliques, cette combinaison génère un TCI, ce qui rend ces matériaux actif en ONL.
- *Les matériaux organiques* : sont caractérisés par des ponts  $\pi$ -conjugués organiques, c'est-à-dire des chromophores purement organiques, ces derniers sont liés aux deux extrémités à des groupements donneurs D et accepteurs A, ce phénomène génère un transfert de charge intramoléculaire TCI qui favorise la réponse ONL. Citons quelques exemples de chromophores sur le tableau suivant :

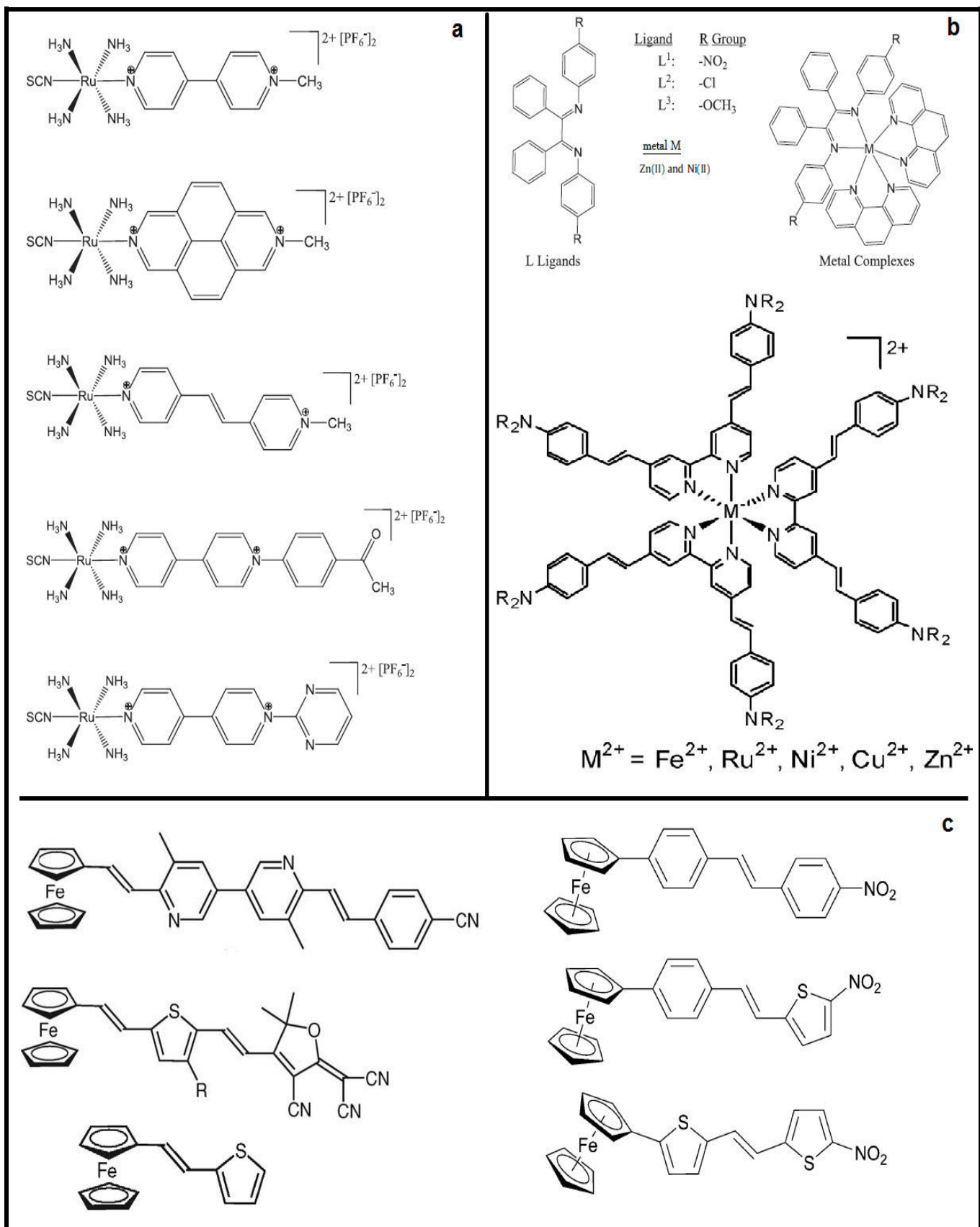
**Tableau I.2** : exemples de chromophores organiques, donneurs et accepteurs correspondants.

chromophore	X=Donneur	Y=accepteur
	-H	-F
	-p-Dioxane	-Cl
	-Me	-Br
	-OH	-I
	-OMe	-CN
	-OPh	-COH
	-SH	-COOH
	-SMe	-COOR
	-N <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	-NO
	-NH <sub>2</sub>	-NO <sub>2</sub>
	-N(Me) <sub>2</sub>	-C <sub>2</sub> H(CN) <sub>2</sub>

## CHAPITRE I PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

---

- Les matériaux hybrides: sont une combinaison entre les matériaux organiques et inorganiques, ils sont caractérisés par des édifices purement organiques liés à des métaux complexés soit aux extrémités ou bien au milieu dénommés complexes organométalliques, parfois le métal se trouve piégé dans la cavité d'un chromophore, ce type de matériaux sont dénommés les Mofs. En plus les métaux utilisés dans ce type de matériaux sont souvent liés à des hétéroatomes qui font partie des chromophores utilisés, les liaisons réalisées sont des liaisons datives. La complexation est favorable quand le métal est chargé et lié à des ligands à champ fort. Nous donnons quelques exemples de ce type de molécules sur la figure suivante :



*Figure I.4* Quelques exemples des matériaux hybrides, **a** : les complexes organométalliques, **b** : les Mofs, **c** : les complexes ferrocéniques.

## I.2 Méthodes *ab initio*

### I.2.1 Equation de Schrödinger

Le rayonnement du corps noir a été un important sujet de recherche de la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle car il était impossible à interpréter avec les théories existantes à cette époque. En 1900, Planck détermine la loi de répartition spectrale du rayonnement thermique du corps noir sans en maîtriser l'interprétation physique : l'énergie émise par les atomes entre les états excités est quantifiée alors que la mécanique classique prédit, *a contrario*, un continuum d'états. En 1905, Einstein expose ses théories révolutionnaires sur la nature corpusculaire de la lumière suite à ses études sur l'effet photoélectrique. Il reprend les travaux de Planck et démontre que la lumière se comporte simultanément comme une onde et un flux de particules. L'effet photoélectrique corrobore ainsi l'hypothèse des quantas énergétiques avancée par Planck quelques années auparavant. Cette dualité onde-corpuscule de la lumière est ensuite généralisée en 1924 par de Broglie à l'ensemble des particules matérielles qui doivent être associées à une onde réelle elle-même reliée à la quantité de mouvement. Cette approche est ensuite généralisée en 1925 par Schrödinger qui introduit alors son équation [14]:

$$\mathbf{H} \Psi = E \Psi \quad (11)$$

Où  $E$  est l'énergie du système et  $\mathbf{H}$  est l'opérateur correspondant : l'hamiltonien du système.  $\Psi$  est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux, des électrons et contient toute l'information du système,  $E$  est l'énergie totale. Les valeurs propres de  $\mathbf{H}$  sont les valeurs observables de cette énergie et les fonctions d'onde correspondantes sont les fonctions propres associées.

Pour un système traité comme étant composé de charges ponctuelles ( $2n$  électrons et  $N$  noyaux), sans traitement relativiste, l'hamiltonien pour un système à couches fermées est donné par [15]:

$$H = \underbrace{-\sum_{k=1}^{2n} \frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot \nabla_k^2}_{\text{énergie cinétique des électrons}} - \underbrace{\sum_{k=1}^{2n} \sum_{A=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A}{r_{kA}}}_{\text{énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux}} + \underbrace{\sum_{k=1}^{2n} \sum_{l>k}^{2n} \frac{e^2}{r_{kl} \cdot 4\pi\epsilon_0}}_{\text{énergie de répulsion électrostatique entre les électrons}} - \underbrace{\sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_A} \cdot \nabla_A^2}_{\text{énergie cinétique des noyaux}} + \underbrace{\sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{\text{énergie de répulsion électrostatique entre les noyaux}}$$

(12)

$\hbar^2$  est la constante de Planck  $h$  divisée par  $2\pi$ ,  $m_e$  est la masse de l'électron,  $e$  est la charge de l'électron,  $M_A$  est la masse du noyau  $A$ ,  $r_{kA}$  est la distance entre l'électron  $k$  et le noyau  $A$ ,  $R_{AB}$  est la distance entre les noyaux de l'atome  $A$  et de l'atome  $B$  dont les charges nucléaires sont respectivement  $Z_A$  et  $Z_B$ .  $\nabla_k^2$  est le laplacien du  $k^{\text{ième}}$  électron défini de la manière suivante :

$$\nabla_k^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \quad (13)$$

**a. L'approximation de Born-Oppenheimer**

La masse d'un électron étant près de deux mille fois inférieure à celle d'un proton, les mouvements respectifs des noyaux et des électrons peuvent être découplés. On fait alors l'approximation de Born et Oppenheimer. On peut donc se ramener à l'étude du comportement des électrons dans le potentiel créé par les noyaux ayant une géométrie donnée. Ce dernier sera décrit par une fonction d'onde électronique, état propre de l'Hamiltonien électronique dans lequel n'intervient plus le premier terme de l'équation (12) relatif à l'énergie cinétique des noyaux. Il est à remarquer que le terme de répulsion nucléaire, indépendant des coordonnées des électrons, n'agit que comme correction à l'énergie électronique du système. [16]

**b. Expression de la fonction d'onde multiélectronique**

Pour simplifier le problème à  $n$  corps exposé ci-dessus (équation 12), deux autres approximations sont utilisées couramment. La première, appelée approximation orbitale, permet de décrire le comportement individuel d'un électron  $i$  dans le champ des autres particules du système moléculaire. Notamment, il ressent le champ moyen des autres électrons. Il sera décrit par une fonction mono-électronique, la spin-orbitale, dépendante de la position et du spin de l'électron  $\varphi_i [r(i), s(i)]$ .

L'approximation suivante consiste à négliger le couplage existant entre le mouvement de l'électron (moment cinétique orbitaire) et le moment cinétique de spin. Ainsi, une spin-orbitale peut s'écrire comme le produit d'une fonction ne dépendant que de la position de l'électron  $\varphi_i(i)$  (orbitale atomique (OA) pour un atome, orbitale moléculaire (OM) dans le cas d'un système poly-atomique) par une fonction de spin définie par [17] :

$$s(i) = \begin{cases} \alpha(i) \text{ pour un spin } \frac{1}{2} \\ \beta(i) \text{ pour un spin } -\frac{1}{2} \end{cases} \quad (14)$$

Ainsi,  $\varphi_i(r(i), s(i)) = \varphi_i(i) = \varphi_i(i) \cdot s(i)$ .

**c. Déterminants de Slater**

Devant satisfaire au principe de *Pauli*, la fonction d'onde de fermions doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules. Cette condition est respectée de manière intrinsèque si un ou plusieurs déterminants de *Slater* (DS) sont utilisés pour exprimer la fonction d'onde. Un déterminant de *Slater*  $\Phi$  est un produit anti-symétrisé de fonctions à une particule :

$$\Phi = \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \cdots & \varphi_1(1) \\ \vdots & \cdots & \vdots \\ \varphi_N(1) & \cdots & \varphi_N(1) \end{vmatrix} = |\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_N| = |\varphi_1 \overline{\varphi_{II}} \dots \varphi_N| \quad (15)$$

Où la spin-orbitale,  $\varphi_i(i)$ , est le produit d'une fonction de spin ( $\alpha$  ou  $\beta$ ) et d'une orbitale spatiale  $\phi$  qui dépend des coordonnées spatiales d'un seul électron. La barre sur  $\bar{\phi}_\beta$  désigne un spin beta. À une orbitale spatiale correspondent donc deux spin-orbitales. Si les spin-orbitales forment une base orthonormée, les déterminants de *Slater* sont par construction orthogonaux.  $\phi$  est appelée respectivement orbitale atomique ou orbitale moléculaire selon qu'elle est localisée sur un atome ou plusieurs (combinaison linéaire d'orbitales atomiques). Lorsque la fonction d'onde ne comprend qu'un seul déterminant de *Slater*, la corrélation de *Fermi* (appelée aussi corrélation d'échange) est prise en compte. En effet, en raison de l'antisymétrie de la fonction d'onde, deux électrons de même spin ne peuvent occuper le même point de l'espace ; leur mouvement est donc corrélé. En revanche, cette corrélation de *Coulomb* (appelée aussi corrélation dynamique) qui concerne les électrons de spins opposés n'est pas prise en compte. Une fonction d'onde d'un système comprenant au moins deux électrons de spins opposés est donc intrinsèquement multidéterminantale et il est d'usage d'appeler non-corrélée une fonction d'onde mono-déterminantale. [18]

## I.2.2 Méthode de Hartree-Fock

La procédure de Hartree-Fock Self-Consistent-Field (HF-SCF) utilise ce principe en prenant comme fonctions de base les orbitales atomiques : on est alors dans le cadre de l'approximation LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals). C'est une procédure itérative où l'on part d'une fonction d'onde de départ, dite « guess », que l'on affine pas à pas en utilisant l'énergie qui lui est associée comme critère de convergence : on tente de minimiser cette énergie tout en sachant qu'il n'est pas possible d'obtenir une énergie plus faible que  $E_0$ . [19] En revanche, dans l'optique de simplifier le calcul, ce n'est pas la fonction d'onde globale (i.e. le déterminant de Slater, équation (14)) qui est améliorée pas à pas, mais chacune des fonctions d'onde mono-électroniques  $\Psi_i$ . Chaque fonction d'onde mono-électronique  $\Psi_i$  est elle-même combinaison linéaire d'orbitales atomiques (ou fonctions de base)  $\Psi_\alpha$  qui sont orthonormées, et c'est cette combinaison linéaire qui est optimisée séparément pour chacune des  $\Psi_i$ . Pour chaque électron, on définit donc un opérateur mono-électronique, appelé opérateur de Fock : [20]

$$f_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - \sum_{k=1}^{N_n} \frac{e^2 Z_k}{r_{ik}} + \sum_{j=1}^{\frac{N_e}{2}} [2J_j(i) - K_j(i)] \quad (16)$$

Où  $J_j$  et  $K_j$  sont respectivement les opérateurs de Coulomb et d'échange, permettant d'obtenir, lorsqu'ils sont appliqués  $\Psi_i$ , les intégrales bi-électroniques de Coulomb et d'échange :

$$J_{ij} = \int \psi_i(r_1) \psi_i(r_1) \frac{1}{r_{1,2}} \psi_j(r_2) \psi_j(r_2) dr_1 dr_2 = (ii|jj) \quad (17)$$

$$K_{ij} = \int \psi_i(r_1) \psi_j(r_1) \frac{1}{r_{1,2}} \psi_j(r_2) \psi_i(r_2) dr_1 dr_2 = (ij|ji) \quad (18)$$

## CHAPITRE I PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

---

L'opérateur de Coulomb permet de tenir compte de l'interaction coulombienne de l'électron  $i$  avec tous les autres électrons  $j$  : il est donc compté deux fois car il y a deux électrons par orbitales. L'opérateur d'échange permet de prendre en compte les propriétés quantiques de l'électron, il n'intervient qu'une fois par électron puisqu'il est non nul seulement lorsque l'électron  $j$  est du même spin que l'électron  $i$ .

### *Limite de la théorie Hartree-Fock*

Si on parle de trou d'échange existant dans la théorie HF. Seuls deux électrons de même spin se voient par le terme de Fock. Le trou d'échange ne concerne donc que les électrons de même spin mais rien n'empêche deux électrons de spins opposés d'être aussi proches que possible.

Cette approche comporte des approximations souvent inacceptables comme l'absence de corrélations entre électrons de spins opposés : la probabilité de présence d'un électron en  $\mathbf{r}'$  dépend de celle des autres électrons en  $\mathbf{r}'$ . Du fait de la structure particulière de la fonction d'onde dans l'approximation de Hartree-Fock, ces corrélations ne sont pas bien d'écrites. Par construction, l'énergie obtenue  $E_{HF}$  est toujours surestimée. Pour y remédier, il faut ajouter des degrés de liberté supplémentaires à la fonction d'onde. [21]

Pour résoudre l'équation de Schrödinger, on dispose donc jusqu'ici d'une méthode d'approximation de la fonction d'onde, cherchant à prendre en compte du mieux possible les effets physiques pour se ramener à un problème mono-électronique que l'on sait à priori mieux résoudre. Cependant, on a pu constater que l'on est vite limité via cette approche.

### **1.2.3 Méthodes post-Hartree-Fock**

L'approximation Hartree-Fock consiste à remplacer le terme d'interaction inter-électronique de l'équation de Schrödinger par une interaction de champ moyen. Dans ce cadre, un électron est soumis au champ de répulsion moyen créé par les autres électrons. L'utilisation de la méthode Hartree-Fock avec une base de fonctions suffisamment importante permet de récupérer ~99% de l'énergie. Néanmoins, les ~1% restants sont souvent cruciaux pour décrire les phénomènes chimiques, comme par exemple la formation de liaisons. La différence d'énergie entre l'énergie exacte non-relativiste et l'énergie Hartree-Fock est l'énergie de corrélation électronique. [22]

$$E_{corr} = E_{exacte} - E_{HF} \quad (19)$$

Généralement, la corrélation peut être séparée en deux types : la corrélation courte-portée et la corrélation longue-portée, même si la frontière entre les deux reste vague.

Les méthodes post-Hartree-Fock peuvent être classées en trois catégories :

1. Celles utilisant une approche perturbatrice,
2. La méthode variationnelle d'Interaction de Configurations (CI),
3. Les approches multidéterminantales *MCSCF* et *CASSCF*.

Les deux premières estiment essentiellement la corrélation dynamique en élargissant l'espace des configurations à partir d'une fonction monodéterminante. La troisième approche peut prétendre à une estimation de la corrélation statique et dynamique. [23]

### a. Méthode CI (Configurations-Interaction)

La récupération de la corrélation électronique passe par l'utilisation d'une fonction d'onde qui soit capable de représenter le système dans son intégralité. La forme la plus évidente et qui sert de base à d'autres méthodes post Hartree-Fock plus complexes est l'Interaction de Configuration (IC). Elle consiste à développer la fonction d'onde sous la forme d'une somme de déterminants de Slater, qui représentent les excitations électroniques :

$$|\psi\rangle = \sum_I C_I |\psi_I\rangle \quad (20)$$

Cette formule peut aussi être développée de façon plus explicite :

$$|\psi\rangle = C_0 |\psi_0\rangle + C_S |\psi_S\rangle + C_D |\psi_D\rangle + \dots \quad (21)$$

Avec  $|\psi_0\rangle$  représentant le déterminant de Slater de l'état fondamental,  $|\psi_S\rangle$  Si les déterminants prenant en compte toutes les simples excitations,  $|\psi_D\rangle$  Di les doubles excitations, etc. Les coefficients  $C$  représentent le poids des différentes configurations. [24]

D'un point de vue pratique, sauf pour quelques systèmes contenant peu d'électrons, il est très difficile (voire impossible) de prendre en compte toutes les excitations. Généralement, les méthodes utilisées sont dites IC tronquée, car on se limite à un nombre relativement faible d'excitations. Comme la prise en compte des premières excitations n'apporte aucune amélioration par rapport au calcul Hartree-Fock (car les éléments extra-diagonaux de la matrice de Slater correspondante sont alors nuls, ce qui a pour conséquence de ne pas tenir compte de la corrélation électronique), il faut au moins aller jusqu'à l'ordre deux des excitations afin d'observer les effets de la corrélation électronique. On parle alors de méthode ICSD (Simples et Doubles excitations). [25]

### b. La méthode Coupled-Cluster (CC)

Une paramétrisation exponentielle permet de générer judicieusement les excitations tout en étant size-consistant quelque soit la troncation. La fonction d'onde utilisée en théorie Coupled-Cluster (CC) est basée sur un **ansatz** exponentiel.

$$|\psi\rangle = e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle \quad (22)$$

Avec  $\hat{T}$  l'opérateur Coupled-Cluster qui est définie par l'équation suivante :

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots \quad (23)$$

Où  $\hat{T}_1$  est l'opérateur réalisant des excitations simples.  $\hat{T}_2$  Les excitations doubles. L'opérateur  $e^{\hat{T}}$  peut réécrit au moyen d'une expansion en série de Taylor, tel que :



$$e^{(\hat{T}_1 + \hat{T}_2)} = \mathbf{1} + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}(\hat{T}_1 + \hat{T}_2)^2 = \mathbf{1} + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{\hat{T}_1^2}{2} + \frac{\hat{T}_2^2}{2} + \hat{T}_1 \hat{T}_2 \quad (24)$$

Ainsi, une troncation de l'opérateur au deuxième ordre par exemple (CCSD), permet d'accéder à des excitations d'ordre supérieures. [26]

### c. La théorie de perturbation Møller-Plesset

Une première méthode post HF pour prendre en compte la corrélation électronique est la théorie des perturbations de Møller-Plesset. Elle est basée sur la théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger qui consiste à développer en série de Taylor l'énergie du système. L'opérateur hamiltonien du système  $H$  est décrit comme la somme d'un hamiltonien de référence  $H^{(0)}$  et d'un opérateur de perturbation  $V$ .

$$H = H^{(0)} + V \quad (25)$$

Dans la théorie des perturbations de Møller-Plesset à l'ordre  $n$  (MP $n$ ), l'opérateur hamiltonien de référence est donné par la relation :

$$H^{(0)} = \sum_i^N h(i) \quad (26)$$

Où  $N$  est le nombre de fonctions de base et  $h_i$  est l'hamiltonien mono-électronique. En se limitant à l'ordre 2 dans le développement (MP2), on aboutit à l'équation suivante :

$$E^{MP2} = E_{(0)} + E^{(2)} \quad (27)$$

Avec  $E_{(0)} = E^{HF}$  et  $E^{(2)}$  la correction de l'énergie à l'ordre 2 qui est donnée par la relation suivante :

$$E^{(2)} = \langle \psi^{(0)} | V | \psi^{(1)} \rangle = \frac{1}{4} \sum_{i,j>i}^{occ} \sum_{a,b>a}^{vir} \frac{[(ij|ab) - (ia|jb)]^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} \quad (28)$$

Ainsi, l'énergie électronique totale MP2 est donnée par l'énergie de HF et par la correction de second ordre MP :  $E^{MP2} = E^{HF} + E^{(2)}$ . La solution de l'équation MP à l'ordre un donne l'énergie de Hartree-Fock. La première correction de perturbation au-delà du traitement Hartree-Fock qui ne s'annule pas est le terme d'énergie de second ordre (par le théorème de Brillouin). [27]

## I.2.4 la théorie de la fonctionnelle de densité

### a. Principe

La théorie de la fonctionnelle de densité a eu naissance par les travaux réalisés par Thomas et Fermi en 1927. Dans leurs premiers travaux, ils ont isolés les interactions entre les électrons, considérons le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité (locale), les deux auteurs ont négligés les effets d'échange-corrélation qui surgissent entre les électrons mais ce défaut fut corrigé par Dirac en 1930, qui a introduit l'approximation d'échange locale. Mais cette

approche est inappropriée pour la description des électrons constituant la matière si pour cela Hohenberg et Kohn et Sham ont fait la correction de cette approche. [28] La théorie de la densité fonctionnelle (DFT) a été formulée par Hohenberg et Kohn et Sham (1965) qui a fourni les fondations pour des calculs précis. En DFT, l'énergie totale est décomposée en trois contributions, une énergie cinétique, une énergie classique de Coulomb dû à des interactions électrostatiques entre toutes les particules chargées dans le système, et un terme appelé l'énergie d'échange-corrélation qui assure toutes les interactions à plusieurs corps. [29]

### b. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

P. Hohenberg et W. Kohn (noté HK dans la suite) ont montré en 1964 que, pour un système d'électrons ( $N$  électrons) en interaction coulombienne dans un potentiel externe à un corps  $V_{ext}(\vec{r})$ , d'une part, ce dernier était une fonctionnelle de la densité électronique  $n(\vec{r})$  de l'état fondamental électronique,  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Psi(\vec{r})$ , avec :

$$n(\vec{r}) = \sum_j \int \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) |\Psi|^2 d\tau \quad (29)$$

$$N = \int n(\vec{r}) d^3 \vec{r} \quad (30)$$

Et

$$E[n] = T[n] + E_{ee}[n] + \int V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\tau = F[n] + \int V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\tau \quad (31)$$

Où  $T[n]$  correspond à l'énergie cinétique des électrons et  $E_{ee}[n]$  leur énergie d'interaction électrostatique, dont la somme  $F[n]$  est une fonctionnelle universelle de la densité électronique, i. e. elle ne dépend pas du potentiel externe, et d'autre part que l'énergie de l'état fondamental électronique correspondait au minimum de cette fonctionnelle pour la densité électronique de l'état fondamental.

Malheureusement, la forme de  $F[n]$ , n'est pas connue et des approximations doivent être faites pour mettre en œuvre la DFT. [30]

### c. Equation de Kohn et Sham

La pierre angulaire de la DFT est le théorème de Hohenberg-Kohn. Celui-ci nous assure que l'énergie totale d'un système d'électrons,  $E$ , est une fonctionnelle de la densité électronique, et que la fonction d'onde de l'état fondamental du système minimise l'énergie totale. On peut donc écrire :

$$E[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{Ie} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (30)$$

Après dérivation de l'équation (30) et la normalisation de la fonction d'onde correspondante, on aboutit à l'équation de l'énergie totale sans l'énergie cinétique, On reformule ensuite l'énergie totale en termes d'une contribution de Hartree et d'un terme d'échange-corrélation :

$$E[\rho] = \langle \Psi^H | \hat{T} + \hat{V}_{Ie} + \hat{V}_{ee} | \Psi^H \rangle + E_{xc}[\rho]$$

(31)

Avec

$$E_{xc}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle - \langle \Psi^H | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi^H \rangle$$

Et l'on remarque que l'opérateur  $V_{Ie}$  agit de la même façon sur  $\Psi^H$  et  $\Psi$  puisque ces fonctions d'onde produisent la même densité. Ainsi obtient-on l'équation de Kohn-Sham :

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ions}(\mathbf{r}) + V_H[\rho](\mathbf{r}) + V_{xc}[\rho](\mathbf{r}) \right] \phi_\lambda(\mathbf{r}) = \epsilon_\lambda \phi_\lambda(\mathbf{r})$$

(32)

Le potentiel effectif que nous cherchions est donc composé de trois termes. Le premier terme est le potentiel coulombien créé par les ions, Le second terme est le potentiel de Hartree, soit le potentiel électrostatique créé par la densité électronique, Finalement,  $V_{xc}[\rho](\mathbf{r})$  est le potentiel d'échange-corrélation, qui est fonction de la densité électronique. [31]

La difficulté du calcul de l'énergie citée ci-dessus réside dans la définition du potentiel d'échange-corrélation, puisque la fonction d'onde exacte est inconnue. Plusieurs fonctionnelles existent pour calculer cette contribution énergétique et le potentiel associé à l'échange et la corrélation. On a généralement recours à une paramétrisation basée sur des calculs plus précis.

#### d. Fonctionnelles d'échange et de corrélation

De nombreuses fonctionnelles ont été développées pour décrire le terme  $E_{xc}[\rho]$ , on va présenter la totalité des familles de fonctionnelles utilisées dans la chimie théorique.

##### - Les fonctionnelles LDA (Local Density Approximation)

Cette approximation repose sur l'hypothèse de la variation très lente de la densité électronique dans l'espace, de ce fait la fonctionnelle d'échange et corrélation ne contient que des termes qui dépendent de la densité au point de l'espace considéré. [32]

Le terme  $E_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$  est ainsi remplacé par celui d'un gaz homogène d'électrons de la densité  $\rho(\mathbf{r})$ . On écrit alors :

$$E_{xc}(\rho) = \int \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \cdot \rho(\mathbf{r}) d^3r$$

(33)

Mais, cette approximation a présenté une série de limitations, si pour cela un autre terme a été ajouté pour compensé qui est le spin, ce dernier a donné naissance de la famille LSDA, et même avec ce terme il fallait trouvés d'autres fonctionnelles pour donner des valeurs plus précises.

##### - Les fonctionnelles GGA (Generalised Gradient Approximation)

Les résultats quantitatifs de la LDA peuvent être sensiblement améliorés en ajoutant à la fonctionnelle XC LSDA une dépendance de la première dérivée de la densité, ce qui est appelé l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA – *Generalized Gradient Approximation*). Cette approximation résulte en une expression générale de la forme : [33]

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})] f_{XC}[\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (34)$$

Où la fonctionnelle  $f_{XC}$  permet de modifier l'expression LSDA conformément à la variation de la densité dans le voisinage du point  $\mathbf{r}$  considéré.

La GGA est une approximation semi-locale de l'énergie XC qui comprend des informations sur les déviations par rapport à l'homogénéité en ne considérant que les gradients des densités de charge de spin polarisées, et ne rend pas compte des effets non-locaux à longue portée. Ainsi, bien que la GGA permette en général d'obtenir des résultats avec une meilleure précision que celle de la LDA, ces résultats sont encore souvent éloignés des valeurs exactes. Ce fait est dû au terme d'échange, dont la non-localité n'est pas complètement prise en compte. La corrélation peut aussi jouer un rôle important (pour des systèmes fortement corrélés). Enfin, comme la LSDA, la GGA souffre des erreurs dues à la non-compensation adéquate de l'auto-interaction, présente dans le terme de Hartree.

- Les fonctionnelles M-GGA (Meta Generalised Gradient Approximation)

Les fonctionnelles GGA donnent des valeurs précises par rapport aux LDA pour les longueurs de liaison, les énergies de liaison et aussi les énergies atomiques. Mais Ils ne peuvent pas décrire les effets à long terme. Cependant, les liaisons hydrogène sont généralement bien expliquées. Les fonctionnelles GGA n'éliminent pas encore complètement l'auto-interaction des électrons parasites. Les approches de gradient méta-généralisées (meta-GGA) qui vont au-delà de GGA, ont été suggérées pour surmonter les lacunes des méthodes LDA et GGA. Ces fonctionnels emploient, outre la densité et son gradient, soit le Laplacien de densité ( $\nabla^2 n(\mathbf{r})$ ) soit la densité d'énergie cinétique

$$\mathcal{T}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha}^{occ} |\nabla \phi_{\alpha}(\mathbf{r})|^2 \quad (35)$$

Ces fonctionnelles méta-GGA de corrélation ont un erreur d'auto-interaction à un électron libre. Les résultats obtenus à l'aide de méta-GGA sont tout à fait améliorés par rapport au PBE, en particulier lorsque l'énergie d'atomisation et l'énergie de surface du métal sont considérées. [34]

- Les fonctionnelles H-GGA (Hybrid Generalised Gradient Approximation)

La troisième génération des fonctionnelles est celle des fonctionnelles hybrides. Un problème lié à la précision de calculs basés sur les fonctionnelles d'échange-corrélation, est que les densités électroniques ainsi obtenues conduisent aux surestimations des grandeurs que, en revanche, la théorie HF les sous-estime (par exemple les longueurs des liaisons). Dans cet esprit, Becke a argumenté que la fonctionnelle exacte d'échange doit inclure une fraction de l'échange HF. Au départ, Becke a proposé une fonctionnelle, dont l'échange consistait de 50% échange HF et 50% échange-corrélation DFT. A court temps cette formule fut remplacée par les trois paramètres mixtes désignés par B3P :

$$E_{XC}^{B3P} = E_{XC}^{LSDA} + a_0 \left( E_X^{HF} - \epsilon_x^D + a_x (E_X^{B88} - \epsilon_x^D) \right) + a_c E_c^{PW91} \quad (36)$$

Où  $E_c^{PW91}$  est la fonctionnelle de corrélation de type gradient corrigé (GGA) de Perdew-Wang (souvent utilisée en conjonction avec sa partie d'échange  $E_x^{PW91}$ ),  $E_x^{B88}$  est la fonctionnelle d'échange, aussi de type gradient corrigé, de Becke. Les trois paramètres  $a_0 = 0.20$ ,  $a_x = 0.72$  et  $a_c = 0.81$  ont été déterminés par optimisation des énergies d'atomisation, énergies de ionisation, affinités électroniques ou protoniques de l'ensemble G1. [35]

- Les fonctionnelles MH-GGA (Meta Hybrid Generalised Gradient Approximation)

L'échange exact est de nature non locale comme la théorie Hartree-Fock. Par conséquent, pour améliorer l'évaluation de l'énergie d'échange, on peut ajouter une partie de l'énergie d'échange exact calculée comme pour Hartree-Fock. On parle alors des fonctionnelles hybrides.

$$E_{XC} = (1 - \alpha) H_{XC}^{DFT} + \alpha E_X^{HF} \quad (37)$$

Becke en 1993 a été le premier à introduire un développement en 3 paramètres

$$E_{XC}^{B3PW91} = (1 - \alpha) H_{XC}^{LSDA} + \alpha E_X^{HF} + b E_X^B + E_c^{LSDA} + c E_c^{PW91} \quad (38)$$

Ce développement a donné naissance à la fonctionnelle la plus utilisée à l'heure actuelle dans les calculs théoriques utilisant la DFT, B3LYP où PW91 a été remplacée par la fonctionnelle de corrélation LYP. Bien entendu, des fonctionnelles hybrides peuvent être construites à partir de fonctionnelles GGA et méta-GGA. On parle alors de fonctionnelle hybride GGA comme B3LYP, de fonctionnelle hybride méta-GGA comme M06-2X. [36]

- Les fonctionnelles à séparation de portée (long range, Short range)

On distingue deux types de fonctionnelles à séparation de portée ou bien dénommées fonctionnelles atténuées, la première famille est celle des fonctionnelles d'échange-corrélation de longue portée définie par l'équation suivante:

$$E_H^{lr,\mu}[n] = \frac{1}{2} \iint n(r_1) n(r_2) w_{ee}^{lr,\mu}(r_{12}) dr_1 dr_2 \quad (39)$$

D'où  $E_H^{lr,\mu}[n]$  est la fonctionnelle de Hartree de longue portée, dont nous pouvons définir des contributions d'échange et de corrélation de longue portée par :

$$E_x^{lr,\mu}[n] = \langle \Phi[n] | \widehat{W}_{ee}^{lr,\mu} | \Phi[n] \rangle - E_H^{lr,\mu}[n] \quad (40)$$

$$E_c^{lr,\mu}[n] = F^{lr,\mu}[n] - \langle \Phi[n] | \widehat{T} + \widehat{W}_{ee}^{lr,\mu} | \Phi[n] \rangle \langle \Psi^{lr,\mu}[n] | \widehat{T} + \widehat{W}_{ee}^{lr,\mu} | \Psi^{lr,\mu}[n] \rangle - \langle \Phi[n] | \widehat{T} + \widehat{W}_{ee}^{lr,\mu} | \Phi[n] \rangle \quad (41)$$

La deuxième famille est celle des fonctionnelles d'échange-corrélation de courte portée définie par l'équation suivante :

$$E_H^{sr,\mu}[\mathbf{n}] = E_H[\mathbf{n}] - E_H^{lr,\mu}[\mathbf{n}] \frac{1}{2} \iint \mathbf{n}(r_1)\mathbf{n}(r_1)w_{ee}^{sr,\mu}(r_{12})dr_1dr_2 \quad (42)$$

D'où  $E_H^{sr,\mu}[\mathbf{n}]$  est la fonctionnelle de Hartree de courte portée, dont nous pouvons définir des contributions d'échange et de corrélation de courte portée par :

$$E_x^{sr,\mu}[\mathbf{n}] = E_x[\mathbf{n}] - E_x^{lr,\mu}[\mathbf{n}] = \langle \Phi[\mathbf{n}] | \widehat{W}_{ee}^{sr,\mu} | \Phi[\mathbf{n}] \rangle - E_H^{sr,\mu}[\mathbf{n}] \quad (43)$$

$$\bar{E}_c^{sr,\mu}[\mathbf{n}] = E_c[\mathbf{n}] - E_c^{lr,\mu}[\mathbf{n}] = \bar{F}^{sr,\mu}[\mathbf{n}] - \langle \Phi[\mathbf{n}] | \widehat{W}_{ee}^{sr,\mu} | \Phi[\mathbf{n}] \rangle \quad (44)$$

Notons que, pour  $\mu = 0$ , les fonctionnelles de longue portée  $E_H^{lr,\mu}[\mathbf{n}]$ ,  $E_x^{lr,\mu}[\mathbf{n}]$  et  $E_c^{lr,\mu}[\mathbf{n}]$  s'annulent alors que les fonctionnelles de courte portée  $E_H^{sr,\mu}[\mathbf{n}]$ ,  $E_x^{sr,\mu}[\mathbf{n}]$  et  $\bar{E}_c^{sr,\mu}[\mathbf{n}]$  se réduisent aux fonctionnelles coulombiennes de la méthode de KS. Symétriquement, dans la limite  $\mu \rightarrow \infty$ , les fonctionnelles de courte portée s'annulent et les fonctionnelles de longue portée se réduisent aux fonctionnelles coulombiennes. [37]

Ce type de fonctionnelles portent le nom sr-DFT ou bien Ir-DFT, les premiers sont les fonctionnelles de courte portée, les deuxièmes sont les fonctionnelles de longue portée.

- *Les fonctionnelles doubles hybrides (DH)*

Les fonctionnelles "doubles hybrides", dites à deux paramètres, ont été initialement proposées par Grimme, dans lesquelles les fractions d'énergie d'échange exacte  $a_x$  et d'énergie de corrélation MP2  $a_c$  sont indépendantes. C'est une généralisation du travail de Sharkas et al. Dans lequel la première formulation rigoureuse des fonctionnelles "doubles hybrides" a été donnée dans le cas particulier où  $a_c = a_x^2$ . Ces développements reposent essentiellement sur les DFPTs (DFT perturbatif). Le lien entre les "doubles hybrides" à séparation de portée et les "doubles hybrides" standard est réalisé en substituant à la séparation de portée de la répulsion électronique une séparation linéaire [38].

Les fonctionnelles doubles hybrides standard portent le nom DEPT, mais celles à séparation de portée soit ils sont dénommées MC-sr-DEPT (multi-configuration short-range DFT) c'est-à-dire une combinaison entre la méthode post-HF MC-SCF avec une fonctionnelles de courte portée, en plus on peut trouvé MP2-srDFT dont on mit à la place du MCSCF la méthode MP2, ou bien MP2-IrDFT c'est-à-dire une combinaison entre la méthode MP2 et une fonctionnelle de longue portée, ces fonctionnelles (DH) sont récents et très efficace du fait de la réduction du temps de calcul fait par les méthode post-HF.

Le tableau suivant récapitule quelques fonctionnelles avec les taux d'échange correspondants utilisées en chimie quantique pour des applications ONL :

## CHAPITRE I PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

**Tableau I.3** Les fonctionnelles les plus utilisées en chimie quantique pour les applications ONL.

Fonctionnelles	Années	Famille	Taux d'échange	Echange	Corrélation
<b>BLYP</b>	1988	GGA	0	B88	LYP
<b>BHLYP</b>	1993	HGGA	50	B88	LYP
<b>B3LYP</b>	1994	HGGA	20	B88	LYP
<b>PBE</b>	1996	GGA	0	PBE	PBE
<b>B98</b>	1998	HGGA	21.98	B98	B98
<b>VSXC</b>	1998	MGGA	0	VSXC	VSXC
<b>PBEh</b>	1999	HGGA	25	PBE	PBE
<b>O3LYP</b>	2001	HGGA	11.61	OPTX	LYP
<b>HFLYP</b>	2002	GGA	100	-	LYP
<b>TPSSh</b>	2003	MHGGA	10	TPSS	TPSS
<b>BMK</b>	2004	MHGGA	42	BMK	BMK
<b>B97-3</b>	2005	HGGA	26.93	B97-3	B97-3
<b>M05</b>	2005	MHGGA	28	M05	M05
<b>M05-2X</b>	2005	MHGGA	56	M05-2X	M05-2X
<b>M06-L</b>	2006	MGGA	0	M06-L	M06-L
<b>M06-HF</b>	2006	MHGGA	100	M06-HF	M06-HF
<b>M06</b>	2007	MHGGA	27	M06	M06
<b>M06-2X</b>	2007	MHGGA	54	M06-2X	M06-2X
<b>Fonctionnelles atténuées Long Range Correction (LRC)</b>					
<b>LC-BLYP</b>	2001	LRC	0	w=0.30 B88	LYP
<b>CAM-B3LYP</b>	2004	LRC	19-65	CAM-B88	LYP
<b>wPBE</b>	2004	LRC	0	w=0.40 PBE	PBE
<b>wPBE0</b>		LRC	0.25	w=0.30	
<b>wB97XD</b>	2008	LRC	0.22	w=0.20 B97	B97
<b>Fonctionnelles doubles hybrides (DH)</b>					
<b>B2PLYP</b>		DH-	0.53	CHy=0.27 B88, MP2	LYP, MP2
<b>mPW2PLYP</b>		DH-	0.55	CHy=0.25 mPW, MP2	LYP, MP2
<b>PBE0-2</b>		DH-	0.79	CHy=0.50 PBE, MP2	PBE, MP2

Les valeurs de w donnés pour les fonctionnelles LRC sont des valeurs par défaut. Mais ces valeurs peuvent être modifiées en faisant le balayage de 0 à 1 par des codes introduits dans les logiciels de calculs, CH<sub>y</sub> est la fraction de corrélation des fonctionnelles hybrides. [39-41]

## CHAPITRE I PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

---

Le but de Cette variation de fonctionnelle est d'améliorer le terme échange-corrélation afin d'atteindre des valeurs précises. Pour cela on donne les équations descriptives de chaque fonctionnelle utilisée :

**BLYP** [42]

$$E_{XC} = E_{XC}^{LSDA} \quad (45)$$

Cette fonctionnelle contient 0% d'échange HF, 100% d'échange Beck 88 et 100% de corrélation Lee Young Perdew LYP

**TPSSH** [43]

$$E_{XC}^{TPSSH} = aE_X^{Exact} + (1 - a) E_X^{TPSS} + E_C^{TPSS} \quad (a=0.10) \quad (46)$$

Cette fonctionnelle contient 10% d'échange HF car  $a=0.1$  qui est multiplié au terme  $E_X^{Exact}$  qui est celui de l'échange HF pure, 90% d'échange TPSS et 100% de corrélation TPSS.

**O3LYP** [44]

$$A * E_X^{LSDA} + (1-A) * E_X^{HF} + B * \Delta E_X^{OPTX} + C * \Delta E_C^{LYP} + (1 - C) E_C^{SVWN} \quad (1-A=0.1161) \quad (47)$$

Cette fonctionnelle contient 11.61% d'échange HF car  $1-A=0.1161$  qui est multiplié au terme  $E_X^{HF}$  qui est celui de l'échange HF pure, 88.4% d'échange LSDA et des pourcentages différents d'échange et de corrélation des termes OPTX (modification of Becke's exchange functional), LYP (Lee Young Perdew) et SVWN (Slater exchange Vosko, Wilk, and Nusair).

**B3LYP** [45]

$$E_{XC} = E_{XC}^{LSDA} + a_0(E_X^{Exact} - E_X^{LSDA}) + a_x \Delta E_X^{B88} + a_c \Delta E_C^{PW91} \quad (a_0=0.2) \quad (48)$$

Cette fonctionnelle contient 20% d'échange HF car  $a_0=0.2$  qui est multiplié au terme  $E_X^{HF}$  qui est celui de l'échange HF pure, 80% d'échange LSDA et 100% de corrélation LSDA et des pourcentages différents d'échange et de corrélation des termes B88 (Beck 88), LYP (Lee Young Perdew) et PW91 (Perdew/Wang 91).

**PBE0 ou PBE1PBE** [46]

$$E_{XC}^{ACM0} = E_{XC}^{GGA} + \frac{1}{4} (E_X^{HF} - E_X^{GGA}) \quad (49)$$

Cette fonctionnelle contient 25% d'échange HF car  $\frac{1}{4}$  qui est multiplié au terme  $E_X^{HF}$  qui est celui de l'échange HF pure, 75% d'échange GGA et 100% de corrélation GGA.

**BMK** [47]

$$E_{XC} = E_{X,l} + E_{X,n-l} + E_C + a E_{HF} \quad (a=0.42) \quad (50)$$

Cette fonctionnelle contient 42% d'échange HF car  $a=0.42$  qui est multiplié au terme  $E_X^{HF}$  qui est celui de l'échange HF pure, 100% d'échange et de corrélation BMK.

**M06-2X** [48]

$$E_{XC}^{Hyb} = 0.54 E_X^{HF} + 0.46 E_X^{DFT} + E_C^{DFT} \quad (51)$$



Cette fonctionnelle contient 54% d'échange HF car 0.54 qui est multiplié au terme  $E_X^{HF}$  qui est celui de l'échange HF pure, 46% d'échange DFT et 100% de corrélation DFT.

**CAM-B3LYP** [49]

$$E_X^{B3} = (1-\alpha)E_\alpha + \alpha E_X^{HF} + C^{B88} \Delta E_\alpha^{B88} \quad (52)$$

Cette fonctionnelle contient 19-65% d'échange HF car  $\alpha=0.19-0.62$  qui est multiplié au terme  $E_X^{HF}$  qui est celui de l'échange HF pure, 35-81% d'échange CAM-B88 et 100% de corrélation CAM-B88. Les taux d'échanges HF 19% et CAM-B88 81% sont attribués pour des calculs à courte portée, par contre Les taux d'échanges HF 65% et CAM-B88 35% sont attribués pour des calculs à longue portée.

**M06-HF** [50]

$$E_{XC}^{Hyb} = E_X^{HF} + E_C^{DFT} \quad (53)$$

Cette fonctionnelle contient 100% d'échange HF car 1 qui est multiplié au terme  $E_X^{HF}$  qui est celui de l'échange HF pure et 100% de corrélation DFT.

### 1.2.5 La théorie de la fonctionnelle de densité en fonction du temps (TD-DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (notée TD-DFT par la suite) se base sur la stationnarisation de l'intégrale d'action quantique dans l'équation suivante :

$$A(\mathbf{t}_0, \mathbf{t}_1) = \int_{\mathbf{t}_0}^{\mathbf{t}_1} dt \left( E - i\hbar(\psi(t)|\partial_t\psi(t)) \right) \quad (54)$$

Runge et Gross ont montré en 1983 que, pour tout potentiel  $V_{ext}(\mathbf{r}, t)$  pouvant se développer en série de Taylor par rapport au temps autour du temps initial  $t_0$  (hypothèse raisonnable physiquement parlant) et pour une condition initiale donnée, la fonction d'onde à N corps intervenant dans l'équation de Schrödinger peut s'écrire sous la forme d'une fonctionnelle unique de la densité  $|\psi[\rho](t)\rangle$ , à un facteur de phase dépendant du temps de type  $e^{\frac{-i\alpha(t)}{\hbar}}$  près (associé au fait que la physique est invariante par addition au potentiel d'une fonction dépendante du temps uniquement  $V_{ext} \rightarrow V_{ext} + c(t)$  avec  $c(t)=\alpha(t)$  et pour une condition initiale donnée, ce qui sera implicite par la suite. Comme cette dépendance s'annule parfaitement dans l'intégrale d'action, nous en déduisons que cette dernière peut s'écrire sous la forme d'une fonctionnelle unique de la densité  $A[\rho]$ . Dans ce qui suit, nous ne considérons que les potentiels  $V_{ext}$  pour lesquels aucune fonction dépendant du temps ne peut être simplifiée, ce qui permet de s'affranchir du problème de la phase sans perdre la généralité du problème.

[51] l'équation générale KS de la TD-DFT dépendante du temps s'écrit comme suit :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_s(\mathbf{r}, t) \right] \phi_i(\mathbf{r}, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(\mathbf{r}, t) \quad (55)$$

$$n_s(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1} |\phi_i(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (56)$$

La linéarisation de cette équation est une approximation qui est justifiée pour les faibles excitations. [52]. En revanche, pour les fortes excitations c'est-à-dire le domaine de la non-linéarité, on note qu'il est très difficile de traiter les aspects non-linéaires. Donc, l'intervention de la symétrie sphérique qui fait partie des systèmes correspondants sert à la résolution de l'équation précédente, dont on réécrit cette dernière sous la forme suivante : [53]

$$i \frac{d}{dt} \chi_i^\sigma(\mathbf{r}, t) = \left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hat{L}^2}{2r^2} + \hat{V}_{KS}^\sigma(t) \right] \chi_i^\sigma(\mathbf{r}, t) \quad (57)$$

Avec  $\chi_i^\sigma(\mathbf{r}, t) = r \phi_i^\sigma(\mathbf{r}, t)$ ,  $\hat{L}^2 |l m_l\rangle = l(l+1) |l m_l\rangle$  et  $L_z |l m_l\rangle = m_l |l m_l\rangle$

En résumé, les fonctionnelles correspondant à la TD-DFT, permettent de calculer les états excités des molécules étudiées. En revanche, il existe d'autres méthodes pour calculer les états excités qui sont : la méthode ZIndo (Zerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap), CIS (Configuration Interaction Single-excitation), SAC-CI (Symmetry Adapted Cluster/Configuration Interaction) et enfin EOM-CCSD (equation-of-motion Coupled Cluster Spin Density).

### I.3 Les modèles de solvation

Les méthodes théoriques, telles que la modélisation moléculaire permettent aujourd'hui de préciser au niveau atomique et de mieux rationaliser la relation structure/fonction des systèmes biologiques complexes dont les études expérimentales ne sont pas toujours simples à mettre en œuvre, ni évidentes à interpréter. [54]

Le premier modèle de solvation connu est celui d'ONSAGER, qui a comme principe de mettre le soluté dans une cavité entourée de solvant ; Sachant que cette dernière est sphérique d'un rayon bien défini.

Une deuxième méthode plus sophistiquée, dénommée "Polarizable Continuum Model" (PCM) a été développée ; celle-ci permet de travailler avec des cavités de forme plus réaliste, avec une surface découpée en une sorte de mosaïque constituée de petits polygones à courbure sphérique. L'interaction électrostatique entre le soluté et le solvant est dans ce cas décrite par un ensemble de charges ponctuelles, placées au centre de chaque petit élément de surface. Ce modèle permet donc une description plus réaliste de la cavité et plus précise en ce qui concerne l'énergie due à l'interaction électrostatique entre le soluté et le milieu environnant. Le modèle COSMO-PCM (CPCM) représente quant à lui une approche différente basée sur l'implémentation du Conductor like Screening Model (COSMO). Dans le modèle COSMO, des charges de polarisation apparaissent aussi à la surface de la cavité. Mais celles-ci sont définies de manière à annuler sur la surface le potentiel électrostatique total. C'est cette condition limite qui fait l'originalité et la simplicité de ce modèle.[55]

Deux grandes stratégies se distinguent pour représenter le solvant en modélisation, le modèle explicite qui nous permet d'introduire le nombre voulu de molécules, et donc ca permet de moyenner les

degrés de liberté du solvant et il donne un bon traitement des interactions électrostatiques, Et le modèle implicite qui traite les effets du solvant de façon macroscopique, il considère la molécule comme entourée d'un nuage de molécules de solvant, ce qui augmente les degrés de liberté et par conséquent prend beaucoup de temps.[56] Notre travail a été fait en utilisant ce dernier modèle de solvation.

### **I.4 L'approche du pseudo-potentiel**

La théorie du pseudo-potentiel a été mise au point par Herring en 1940, qui a montré que le cœur n'a aucun effet sur les électrons de valence. Il déduit ensuite que l'énergie totale de l'électron dans le cœur était presque nulle d'une part et, d'autre part, la taille du cœur avait peu d'influence sur l'énergie des électrons de valence. [57] Cette approximation n'est cependant pas toujours valable et nécessite dans certains cas soit l'intégration partielle d'électrons de cœur (soit directement en utilisant un plus grand nombre d'électrons, soit en utilisant des "corrections de cœur" lors de la fabrication des pseudo-potentiels). L'approximation de "cœur gelé" consiste donc à calculer pour l'atome isolé la configuration électronique de l'ion. Le nombre d'électrons apparaissant de manière explicite dans les calculs et donc le nombre d'équations à résoudre s'en trouve alors fortement réduit ce qui minimise le temps de calcul et augmente l'erreur. [58]

Le principe de la méthode du pseudo-potentiel est une approximation qui permet de remplacer le potentiel d'interaction coulombien du noyau et les effets des électrons de cœur, fortement liés, par un potentiel effectif interagissant seulement avec les électrons de valence. Un pseudo-potentiel peut être généré pour un atome dans une configuration électronique de référence choisie arbitrairement. Il est ensuite utilisé dans les calculs des propriétés des électrons de valence pour d'autres dispositifs tels que les molécules, la description des électrons de cœur restant inchangée quel que soit le système étudié. Le schéma qui sert à générer un pseudo-potentiel n'est pas unique ce qui explique le développement de plusieurs classes de pseudo-potentiels. Les éléments de matrice spin-orbite sont calculés avec des pseudo-potentiels (ECPs). Les états propres du spin-orbite sont obtenus en diagonalisant  $\hat{H}_{el} + \hat{H}_{SO}$  sur la base des fonctions propres de  $\hat{H}_{el}$  ( $\hat{H}_{el}$  est la partie électrostatique de l'hamiltonien, et  $\hat{H}_{SO}$  la partie de spin-orbite). [59]

### **Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons abordé la totalité des approches utilisées pour la réalisation de notre manuscrit, dans le but d'éclaircir le sujet de recherche théoriquement, la partie pratique réalisée dans tout le cursus est reportée sur les quatre chapitres qui suivent.

## CHAPITRE I PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

---

### Références

- [1] Louis Del Rio. Utilisation d'un processus d'optique non linéaire en somme de fréquences dans le cadre de l'optique cohérente appliquée à l'imagerie haute résolution. Université de Limoges, *thèse de doctorat*, 2009, pp 7.
- [2] Benoît Trophème. Combinaison de faisceaux mutuellement incohérents par amplification paramétrique optique. Université de Grenoble, *thèse de doctorat*, 2012, pp 15,16.
- [3] Régis KREMER. Réalisation d'un banc automatisé pour la mesure des non-linéarités quadratiques par génération de second harmonique en réflexion totale: application à la caractérisation de matériaux sous forme de poudres, de cristaux et de guides d'onde. Université de Metz, *thèse de doctorat*, 1999, pp 12.
- [4] B.F. Milne, F. Nogueira and C. Cardoso, Theoretical study of heavy-atom tuning of nonlinear optical properties in group 15 derivatives of *N,N,N*-trimethylglycine (betaine), *Dalton Trans*, 42 (2013) 3695-3703.
- [5] Louis Jay. Imagerie de génération de seconde et troisième harmoniques en ophtalmologie cornéenne. Université du Québec, *thèse de doctorat*, 2012, pp 50.
- [6] Fabien Mançois. Nouveaux composés photochimiques dédiés aux applications optiques Non Linéaires. Université Bordeaux 1, *thèse de doctorat*, 2009, pp 13.
- [7] Christophe Humbert. Développement d'une nouvelle spectroscopie optique non linéaire utilisant la génération de fréquence-somme doublement résonnante, Application à l'étude des couplages vibrationnels et électroniques des interfaces films minces-métaux. Université Notre-Dame de la paix, *thèse de doctorat*, 2003, pp 12.
- [8] Hasnaa El Ouazzani. Propriétés optiques non linéaires du deuxième et troisième ordre de nouveaux systèmes organiques conjugués de type push-pull. Université d'Angers, *thèse de doctorat*, 2012, pp 13,14.
- [9] Fabrice Raineri. Optique non linéaire dans les cristaux photoniques en semi-conducteurs III-V. Université Paris Sud - Paris XI, *thèse de doctorat*, 2004, pp 14.
- [10] Lucian GHEORGHE. Les oxoborates non linéaires  $Gd_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$ ,  $R = (Lu, Sc, Nd)$  : croissance cristalline et propriétés optiques. Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), *thèse de doctorat*, 2007, pp 28-30.
- [11] Cécile Joulaud. Caractérisation par diffusion de second harmonique de nanocristaux pour l'imagerie biomédicale. Université de Grenoble, *thèse de doctorat*, 2013, pp 6,7.
- [12] Jean-Philippe Bombenger. Etude de la microstructuration de photopolymères fonctionnalisés pour la génération de second harmonique en vue de la réalisation d'éléments optiques. Université Louis Pasteur – Strasbourg I, *thèse de doctorat*, 2006, pp 11.

## CHAPITRE I PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

---

- [13] Brito Ferreira. Etude de la Génération de Second Harmonique dans les Verres Polarisés Thermiquement : - Etude du système  $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3$  - Etude du verre  $\text{TeO}_2 - \text{Pb}(\text{PO}_3)_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3$ . Université Bordeaux I, *thèse de doctorat*, 2002, pp 10.
- [14] Hadrien Perron. Simulation par la théorie de la fonctionnelle de la densité de l'interaction de l'ion uranyle avec les surfaces de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Université Paris 11 Orsay, *thèse de doctorat*, 2007, pp 6,7.
- [15] David Antonio De Vito. Modélisation de réactions chimiques par des méthodes de chimie quantique : Adsorption du méthanol sur une surface de  $\gamma$ -alumine ; Échange de molécules d'eau dans des complexes hexaaquo de rhodium(III) et iridium(III). Université de Genève, *thèse de doctorat*, 2003, pp 14.
- [16] Yohann Moreau. Développement d'une méthode théorique pour l'étude de la réactivité chimique des systèmes moléculaires complexes en solution. Université Henri Poincaré, Nancy-I, *thèse de doctorat*, 2005, pp 18,19.
- [17] Nicolas Ferré. Développements de la méthode LSCF *ab initio* et d'un champ de forces hybride QM/MM/Madelung pour l'étude de la réactivité dans les zéolithes. Université Henri Poincaré, Nancy-I, *thèse de doctorat*, 2001, pp 26,27.
- [18] Cécile Danilo. Modélisation théorique de la spectroscopie d'actinides solvatés. Université de Lille 1 - Stockholm University, *thèse de doctorat*, pp 12.
- [19] Daoud Khadidja. Propriétés électroniques et élastiques des semi-conducteurs anorganiques. Université FERHAT ABBAS-SETIF, *thèse de doctorat*, 2012, pp 7.
- [20] Romain Paulino Neto. Développement et application de méthodes corrélées pour la description de systèmes moléculaires. Université Pierre et Marie Curie, *thèse de doctorat*, 2012, pp 7.
- [21] Chahira Hajlaoui. Etude des propriétés structurales et électroniques des nanofils semi-conducteurs III-V. Université européenne de Bretagne, *thèse de doctorat*, 2014, pp 13,14.
- [22] Vorgeleget Von, Sylvain Chabbal. Formalisme et implémentation des gradients analytiques pour les méthodes mixtes sr-DFT/Ir-WFT et leurs applications à quelques cas critiques de la DFT. Université Stuttgart et Université de Toulouse, *habilitation de doctorat*, 2011, pp 36,37.
- [23] Julien PILMÉ. Analyse topologique de quelques interactions métal-ligand : MX (M = Sc, Ti, . . ., Cu ; X = CO, N<sub>2</sub>, CN<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> et F). Université Pierre et Marie Curie, *thèse de doctorat*, 2003, pp 21.
- [24] Sylvain Chabbal. Formalisme et implémentation des gradients analytiques pour les méthodes mixtes sr-DFT/Ir-WFT et leurs applications à quelques cas critiques de la DFT. Université de Toulouse, *thèse de doctorat*, 2010, pp 40.

## CHAPITRE I PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

---

- [25] Houari Brahim. Spectroscopie électronique et couplage spin-orbite de composés organo-métalliques. Université de Strasbourg, *thèse de doctorat*, 2013, pp 26.
- [26] Adèle D. Laurent. Etude de phénomènes électroniques de macromolécules à l'aide de méthodes hybrides QM-MM. Université Henri Poincaré, *thèse de doctorat*, 2010, pp 15.
- [27] David Sulzer. Modélisation des interactions faibles en théorie de la fonctionnelle de la densité. Université de Strasbourg, *thèse de doctorat*, 2012, pp 44.
- [28] Aaeid Ayoub. Etude *ab-initio* et dynamique moléculaire des propriétés structurales et thermodynamiques de la calcite et la Witherite sous haute pression. Université Lille1, *thèse de doctorat*, 2010, pp 44.
- [29] Chihi tayeb. Contribution à l'étude des nitrures à base de métaux de transition des groupes IV et V: phases stables et métastables. Université Ferhat Abbas Setif, *thèse de doctorat*, pp 4.
- [30] Anouar Benali. Etude *ab initio* d'alliages AlCu : phénomènes de ségrégation et modification de la réactivité de surface vis-à-vis de O. Université de Toulouse, *thèse de doctorat*, 2010, pp 15,16.
- [31] Gabriel Antonius. Calculs *ab initio* de structures électroniques et de leur dépendance en température avec la méthode GW. Université de Montréal, *thèse de doctorat*, 2014, pp 4,6.
- [32] Petrica Gasca. Zirconium- modélisation *ab-initio* de la diffusion des défauts ponctuels. Université Lille1, *thèse de doctorat*, 2011, pp 11.
- [33] Maricarmen Grisolia. Étude de structure électronique et de processus dynamiques de systèmes chimiques complexes. Université de Toulouse, *thèse de doctorat*, 2010, pp 38,39.
- [34] Kamal SHARKAS. Développement de nouvelles méthodes hybrides en théorie de la fonctionnelle de la densité par séparation linéaire de l'interaction électronique. Université Sorbonne, *thèse de doctorat*, pp 51.
- [35] Léonard Jeloica. Etude *ab-initio* des mécanismes réactionnels dans la phase initiale du dépôt par couches atomiques des oxydes à moyenne et forte permittivité. Université de Toulouse, *thèse de doctorat*, 2006, pp 41.
- [36] Raymond Gruber. Étude théorique de réactions de Heck intramoléculaires. Université de Lyon, *thèse de doctorat*, 2014, pp 19,20.
- [37] Julien Toulouse. Extension multidéterminantale de la méthode de Kohn-Sham en théorie de la fonctionnelle de la densité par décomposition de l'interaction électronique en contributions de longue portée et de courte portée. Université Paris 6, *thèse de doctorat*, 2005, pp 32,33.
- [38] Emmanuel Fromager. Développements de méthodes en chimie quantique : théorie de la fonctionnelle de la densité multi-déterminantale pour l'état fondamental et les états excités. Université de Strasbourg, *thèse de doctorat*, 2013, pp 26.

## CHAPITRE I PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

---

- [39] Y. Zhao, D.G. Truhlar, The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals, *Theor. Chem. Acc.* 120 (2008) 215-241.
- [40] N.M. Settergren, Philippe Bühlmann, Elizabeth A. Amin, Assessment of density functionals, semiempirical methods, and SCC-DFTB for protonated creatinine geometries, *J. mol. Struct. Theochem*, 861 (2008) 68-73.
- [41] B. Civalleri, D. Presti, R. Dovesi, A. Savin, On choosing the best density functional approximation, *Chem. Modell*, 9 (2012) 168-185.
- [42] Lee C, Yang W, Parr Rg, Development of the Colic-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys Rev, B*, 37 (1988) 785-789.
- [43] V.N. Staroverov, G.E. Scuseria, J. Tao, J.P. Perdew, Tests of a ladder of density functionals for bulk solids and surfaces, *Physical Review. B* 69 (2004) 075102(1)- 075102(11).
- [44] A. J. Cohen and N. C. Handy, Dynamic correlation, *Mol. Phys*, 99 (2001), 607-615.
- [45] A. D. Becke, Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys*, 98 (1993) 5648-5652.
- [46] C. Adamo, M. Cossi, V. Barone, An accurate density functional method for the study of magnetic properties: the PBE0 model, *Theo. Chem.*, 493 (1999) 145-157.
- [47] A.D. Boese And J. M. L. Martin, Development of density functionals for thermochemical kinetics, *J. Chem. Phys.*, 121 (2004) 3405-3416.
- [48] Y. Zhao, D. G. Truhlar, Density Functionals with Broad Applicability in Chemistry, *Acc. Chem. Res.*, 41 (2008) 157-167.
- [49] T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP), *Chem. Phys. Lett.*, 393 (2004) 51-57.
- [50] Y. Zhao, R. Peverati, D. G. Truhlar, Density Functional for Spectroscopy: No Long-Range Self-Interaction Error, Good Performance for Rydberg and Charge-Transfer States, and Better Performance on Average than B3LYP for Ground States, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 13126-13130.
- [51] Jérémie Messud. Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps avec correction d'auto-interaction. Université de Toulouse III, *thèse de doctorat*, 2009, pp 24,25.
- [52] Iffat H. Nayyar. Prediction of optical properties of pi-conjugated organic materials for technological innovations. Université de New Delhi, *thèse de doctorat*, 2013, pp 20.
- [53] Emmanuel Maurat. Etude théorique de la dynamique des charges et de spin de structure électroniques confinées. Université de Strasbourg, *thèse de doctorat*, 2009, pp 65.



## CHAPITRE I PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

---

- [54] Nathalie Basdevant, Un modèle de solvation semi-implicite pour la simulation des macromolécules biologiques. Université Evry Val D'Essonne, *thèse de doctorat*, 2003, pp239.
- [55] Muhannad Altarsha. Modélisation du mécanisme catalytique de l'urate oxydase. L'université Henri Poincaré, Nancy 1, *thèse de doctorat*, 2005, pp193.
- [56] Guillaume Jeanmairet. Une théorie de la fonctionnelle de la densité moléculaire pour la solvation dans l'eau. Université Pierre Et Marie Curie, *thèse de doctorat*, 2014, pp157.
- [57] Abderrachid Bechiri. Effets du désordre et du substrat sur la structure électronique dans les alliages semi-conducteurs III-V. Université Mentouri-Canstantine, *thèse de doctorat*, 2006, pp27.
- [58] Dmytro Kandaskalov. Etude théorique de défauts ponctuels et complexes dans les métaux : application au fer-cc et nickel-cfc. Université Toulouse, *thèse de doctorat*, 2013, pp21.
- [59] Christelle Escure. Photodissociation du bromure de méthyle. Université Toulouse III, *thèse de doctorat*, 2010, pp22.



# Chapitre II

## CHAPITRE II REPONSE ONL DES DERIVES BENZENE, STILBENE ET DIPHENYL-ACETYLENE. CALCULS MP2 ET DFT

---

### Introduction

En raison de leurs nombreuses applications dans les domaines de la photonique et optoélectronique [1, 2], différents types de matériaux actifs dans ONL ont été développés au cours des dernières années. Ces matériaux sont utilisés dans la sophistication des techniques lasers [3]. Parmi ces matériaux, les matériaux organiques et organométalliques [4] qui prennent de plus en plus d'intérêt en raison de leurs synthèses relativement faciles et moins coûteuses.

En général, les matériaux organiques sont constitués d'un pont  $\pi$ -conjugué lié à un groupement donneur d'électrons et un groupement accepteurs d'électrons pour faciliter le transfert de charges intramoléculaires (ICT) qui est directement lié à la réponse ONL [5, 7]. Cette dernière est fortement influencée par des paramètres tels que l'écart énergétique ( $\Delta E = \epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO}$ ), les quotients d'occupation  $\pi^* / \pi$ , la distance de la liaison centrale dans le chromophore, l'alternance de la longueur des liaisons (BLA), l'énergie de stabilisation  $E(2)$ , les paramètres de transitions électroniques, la première hyperpolarisation et le moment dipolaire induit [8-11].

Jusqu'à présent, de nombreux articles dans ce domaine ont été consacrés à la comparaison entre les paramètres expérimentaux et théoriques. Par exemple, des accords parfaits; donnant des coefficients de régression d'environ 0,99 entre les paramètres expérimentaux et théoriques ont été mis en évidence par Kleinpeter et Frank [12]. Ces auteurs ont rapporté pour une série d'alcynes disubstitués l'évolution de l'occupation théorique  $\pi^* / \pi$ , de la longueur de liaison C = C centrale et du déplacement chimique de  $C^{13}$  par rapport aux expérimentales en utilisant comme méthode théorique la fonctionnelle B3LYP / 6-311G(d). Une autre étude [13] avec le même objectif et la même méthodologie a été réalisée sur le chromophore d'azine. La linéarité entre les paramètres expérimentaux et théoriques a été démontrée pour les occupations, les distances de liaisons centrales, les déplacements chimiques du  $C^{13}$  et aussi pour les hyperpolarisabilités. De plus, le caractère push-pull de 71 colorants azoïques a été examiné afin de déterminer leur potentiel pour les applications ONL [14]. Ils ont trouvé des coefficients de régression d'environ 0,8927 entre les valeurs expérimentales et calculées pour les déplacements chimiques du  $C^{13}$  et de la liaison N = N, alors qu'entre les occupations  $\pi^* / \pi$  et la longueur de la liaison centrale et l'hyperpolarisabilité, ces coefficients étaient de l'ordre 0,627 et 0,756 respectivement.

D'autre part, les paramètres relatifs aux états excités fournissent des informations sur le comportement de la molécule en solution, quand l'effet de solvant est considéré, ainsi que sur la nature du transfert de charge intramoléculaire. Dans ce contexte, des comparaisons entre les absorptions maximales calculées et expérimentales  $\lambda_{max}$  des dérivés d'oxazolones ont été rapportées; ils ont trouvés de grands écarts de 10 à 66 nm, ce qui est probablement dû au fait que les calculs ont été effectués en

## CHAPITRE II REPOSE ONL DES DERIVES BENZENE, STILBENE ET DIPHENYL-ACETYLENE. CALCULS MP2 ET DFT

---

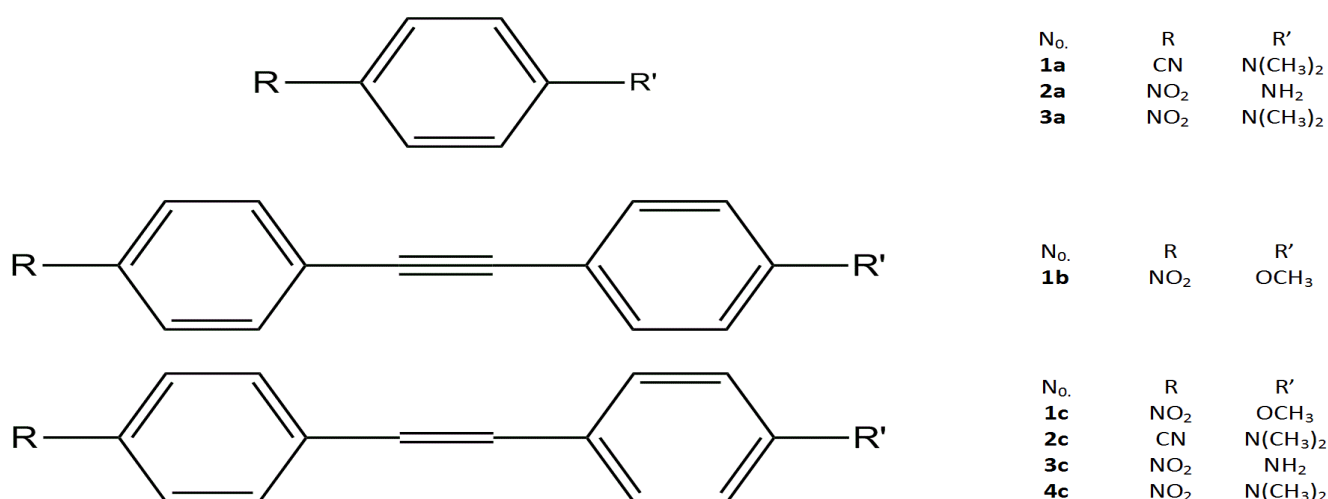
phase gazeuse en utilisant la B3LYP / 6-311++G(2d, 2p) [15]. Cependant, dans un autre travail, sur des dérivés de quinoléine chalcones, en utilisant la fonction PBE0 combinée avec la base 6-31G(d) établie dans un milieu PCM [16], des coefficients de régression d'environ 0,9322 et 0,9727 (après le rejet de certains points) ont été déterminés.

Le grand défi pour les méthodes de mécanique quantique reste l'estimation du premier coefficient d'hyperpolarisabilité  $\beta$ . Depuis deux décennies, un certain nombre d'articles ont concentré leurs objectifs sur la découverte de méthodes qui pourraient reproduire l'hyperpolarisabilité moléculaire avec une grande précision. Beaucoup de ces articles ont basé leur travail sur la comparaison entre les hyperpolarizabilités calculées et expérimentales. K. Y. Saponitsky *et al.* ont abordé une analyse approfondie, basée sur les résultats de mesures expérimentales, dans la capacité de prédiction des méthodes hybrides DFT d'hyperpolarizabilités des dérivés du p-NA [17]. Plus récemment, M. Medved et D. Jacquemin [18] ont obtenu une déviation entre les hyperpolarisabilités calculées et expérimentales de  $43 * 10^{-30}$  esu pour le chromophore azo-benzène. Une autre étude [19] a rapporté un écart de  $80 * 10^{-30}$  esu entre les valeurs calculées et expérimentales du coefficient  $\beta$  pour la molécule stilbène substituée par un groupe nitro et un halogène à chaque extrémité.

La correction Møller-Plesset en énergie de corrélation du second ordre, tronquée au deuxième ordre MP2 [20], qui a déjà été considérée parmi la méthode la plus efficace pour les calculs des hyperpolarisabilités [21]. La méthode MP2 a été utilisée avec la base Def2-TZVPP, elle a donné des valeurs des hyperpolarisabilités premières très proches de celles obtenues expérimentalement pour les dérivés du benzène dans un solvant [22]. Cependant, pour les dérivés de l'hymécyanine, des écarts de  $4 * 10^{-30}$  à  $24 * 10^{-30}$  esu ont été obtenus lorsque MP2/6-31G(d, p) a été employée [23], tandis que pour MP2 / 6-311G (d) sur les dérivés arylvinyldiazine, des écarts par rapport aux données expérimentales de  $12 * 10^{-48}$  à  $300 * 10^{-48}$  esu ont été obtenus [24].

Ainsi, dans cet article, les deux principaux objectifs étaient: D'établir d'abord à partir d'une série de bases, combinées à la méthode MP2, considérée comme la plus performante pour calculer les hyperpolarisabilités  $\beta_0$  statiques les plus proches des valeurs expérimentales avec un temps de calcul raisonnable. Le second objectif était encore de tester la fiabilité, d'une variété de méthodes DFT hybrides incorporant différents pourcentages XC, tels que les méthodes B3LYP, CAM-B3LYP, PBE0, M06-HF [25] et M06-2X [26] dans la production des paramètres  $\beta_0$  par rapport aux résultats expérimentaux. Parallèlement, les écarts d'énergie ( $\Delta E$ ), les paramètres NBO (Natural Bond Orbitals) et les transitions électroniques sont également examinés. Pour ce faire, une série de huit molécules push-pull Figure II.1 pour lesquelles des données expérimentales sont disponibles dans la littérature est considérées.

## CHAPITRE II REPONSE ONL DES DERIVES BENZENE, STILBENE ET DIPHENYL-ACETYLENE. CALCULS MP2 ET DFT



*Figure II.1 molécules étudiées sur ce chapitre.*

### II.1 Détails de calcul

Tous les calculs ont été effectués en utilisant la suite de programmes Gaussian09 [27]. Nous avons d'abord effectué les optimisations des structures en phase gazeuse puis nous avons procédé aux calculs des premières hyperpolarisabilités statiques par des méthodes de Møller-Plesset de second ordre MP2 en utilisant les bases 6-31G(d), 6-31G(d, p), 6-31+G(d, p), 6-31++G(d, p), cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ et cc-pVTZ.

Les calculs de structures et d'énergies ont été également effectués en utilisant la base cc-pVDZ établie avec des méthodes méta-hybrides DFT basées sur le formalisme de Kohn-Sham et Hohenberg [28] et incorporant un pourcentage donné d'échange (% XC). Ces fonctions sont notamment: La M06L [29], le plus populaire fonctionnelle B3LYP [30], sa correspondante corrigée à longue portée en utilisant la méthode d'atténuation coulombienne CAM-B3LYP [31], la fonctionnelle de Perdew-Burke-Ernzerhof PBE0 (pbe1pbe) et les fonctionnelles de Minnesota Avec un échange HF complet M06-HF [24] et la fonctionnelle M06-2X [25]. Les pourcentages XC sont respectivement: 0%, 20%, 65%, 25%, 100%, 54% [33, 34].

Sous un champ électrique externe fort, le moment dipolaire induit est décrit par l'équation suivante

$$\boldsymbol{\mu}_i(\mathbf{E}) = \boldsymbol{\mu}_i^0 + \alpha_{ij}\mathbf{E}_j + \beta_{ijk}\mathbf{E}_j\mathbf{E}_k + \gamma_{ijkl}\mathbf{E}_j\mathbf{E}_k\mathbf{E}_l \quad (1)$$

$E_i$  est le champ électrique,  $\boldsymbol{\mu}_i^0$  est le moment dipolaire permanent,  $\alpha_{ij}$  est la polarisabilité linéaire,  $\beta_{ijk}$  et  $\gamma_{ijkl}$  sont l'hyperpolarisabilité du premier et du second ordre.

Le moment dipolaire [35] et la première hyperpolarisabilité [36,37] sont calculés comme suit:

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

## CHAPITRE II REPONSE ONL DES DERIVES BENZENE, STILBENE ET DIPHENYL-ACETYLENE. CALCULS MP2 ET DFT

$$\beta = \sqrt{(\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)} \quad (3)$$

D'où

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

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

$$\beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{xxz} + \beta_{yyz}$$

Afin de déterminer la structure qui correspond le mieux à l'expérimentale, nous avons également effectué des calculs NBO ainsi que BLA (Bond Length Alteration),  $E(2)$ ,  $d_{c=c}$ ,  $\Delta E$  et  $\pi^*/\pi$  tel que défini ci-dessus par la fonction choisie qui correspond le mieux à l'expérimentale.

Dans la dernière partie de cet article, les structures à l'état gazeux ont été optimisées en solvants [41] à l'aide de la fonction M06-2X combinée avec l'ensemble de base aug-cc-pVDZ qui a été recommandée comme base la plus appropriée pour décrire le transfert d'énergie d'excitation [38]. Le modèle IEFPCM [39,40] a été utilisé pour simuler le solvant implicite représenté par sa constante diélectrique  $\epsilon$ . Calculs préliminaires de solvation des énergies libres de Gibbs  $\Delta G_{\text{solv}}$  ont été effectuées pour trois molécules afin de déterminer leur solvant spécifique. En fin de compte, les longueurs d'onde d'absorption maximale  $\lambda_{\text{max}}$ , les forces d'oscillateur correspondantes et les transitions HOMO-LUMO associées ont été calculées à l'aide de la fonctionnelle dépendante du temps TD-M062X.

### II.2 Résultats et discussion

Sur le Tableau II.1 sont reportées les premières hyperpolarisabilités statiques pour les huit molécules considérées présentées sur la Figure 1 en utilisant les méthodes de Møller-Plesset MP2 combinées avec différentes bases. Les structures correspondantes ont d'abord été optimisées en phase gazeuse. Les hyperpolarisabilités expérimentales [41, 42] sont également listées sur le même tableau.

**Tableau II.1** Hyperpolarisabilité première ( $\times 10^{-30}$  esu) calculer utilisant différentes base avec la méthode MP2, comparaison avec les résultats expérimentaux.

Basis set	1a	2a	3a	1b	1c	2c	3c	4c
6-31G(d)	8.67	11.46	17.68	18.29	52.60	59.38	64.31	85.01
6-31G(d,p)	8.55	11.26	17.48	18.11	52.24	58.55	63.01	83.58
6-31+G(d,p)	10.81	14.24	21.67	21.64	59.42	61.39	68.80	89.76
6-31++G(d,p)	10.46	14.10	21.18	21,86	58.80	62.45	70.70	91,83
cc-pVDZ	7.52	9.14	14.31	15.10	54.04	68.55	65.28	89.11
aug-cc-pVDZ	9.77	12.75	20.18	–	–	–	–	–
cc-pVTZ	7.64	10.03	15.58	–	61.25	–	–	–
Exp	5	9.2	12	16	28	36	40	83

## CHAPITRE II REPONSE ONL DES DERIVES BENZENE, STILBENE ET DIPHENYL-ACETYLENE. CALCULS MP2 ET DFT

La  $\beta_0$  calculée en utilisant la base de cc-pVDZ ajustée correspond le mieux aux valeurs expérimentales pour les quatre molécules 1a, 2a, 3a et 1b tandis que pour les autres molécules, La base 6-31G(d, p) donne des meilleurs résultats, néanmoins ceux obtenus avec cc-pVDZ sont encore très proches des résultats expérimentaux. D'autre part, l'addition de fonctions diffuses augmente fortement les valeurs d'hyperpolarisabilité et conduit donc à des résultats très erronés. Il n'est alors pas approprié d'ajouter des fonctions diffuses lors de la réalisation de ce type de calculs sur ce type de molécules. Dans l'ensemble, il est préférable d'utiliser l'ensemble de base cc-pVDZ.

Sur le tableau II.2 sont reportées les premières hyperpolarisabilités statiques calculées pour les mêmes huit molécules en utilisant les fonctionnelles M06L, B3LYP, CAM-B3LYP, PBE0, M06HF et M062X combinées avec la bases cc-pVDZ. Ici aussi, toutes les structures ont d'abord été optimisées. Comme cité ci-dessus, différentes quantités XC de corrélation et d'échange sont incorporées dans ces fonctions, on s'attend à observer leurs effets sur les valeurs des hyperpolarisabilités (Tableau II.2) et être capables de déterminer parmi les six fonctionnelles celle qui reproduit les valeurs les plus proches des valeurs expérimentales.

**Tableau II.2** Déviations obtenues entre les valeurs calculées et expérimentales des hyperpolarisabilités premières ( $\times 10^{-30}$  esu) en utilisant différentes fonctionnelles et la méthode MP2 combinées avec la base cc-pVDZ.

	<b>M06-L 0%</b>	<b>B3LYP 20%</b>	<b>PBE0 25%</b>	<b>M06-2X 54%</b>	<b>CAM- B3LYP 65%</b>	<b>M06-HF 100%</b>	<b>MP2</b>	<b>Exp<sup>(1)</sup></b>
<b>1a</b>	5.97	5.61	5.63	5.73	5.49	5.38	7.52	5.0
<b>2a</b>	10.22	9.89	9.12	7.50	8.12	5.51	9.14	9.2
<b>3a</b>	16.52	15.32	14.17	11.64	12.14	8.67	14.31	12.0
<b>1b</b>	29.61	23.00	20.36	13.48	14.35	7.25	15.1	16.0
<b>1c</b>	135.78	103.81	90.93	56.55	56.74	15.55	54.04	28.0
<b>2c</b>	133.87	113.70	107.83	80.00	73.86	44.42	68.55	36.0
<b>3c</b>	160.06	131.34	116.02	73.00	73.26	34.13	65.28	40.0
<b>4c</b>	240.13	190.60	168.77	108.00	102.33	53.17	89.11	83.0
MAE (1a,2a,3a,1b)	5.03	2.90	1.81	1.33	0.84	4.04	1.45	
MAE (all)	62.87	45.51	37.97	16.98	15.32	9.09	11.97	

<sup>(1)</sup> valeurs expérimentales dérivées des références [41,42].

Selon le Tableau II.2, les huit molécules peuvent être classées en deux groupes; Un groupe constitué par les molécules 1a, 2a, 3a et 1b et un groupe par les molécules 1c, 2c, 3c et 4c. Les molécules du premier groupe sont caractérisées par leur faible hyperpolarisabilité, probablement due à un transfert

## CHAPITRE II REPONSE ONL DES DERIVES BENZENE, STILBENE ET DIPHENYL-ACETYLENE. CALCULS MP2 ET DFT

de charges moins important, par rapport à celles du second groupe et les fonctions M06-2X et CAM-B3LYP donnent pour ce groupe des résultats similaires à ceux atteints par MP2 et très proches de ceux enregistrés expérimentalement. Il est noté en outre, que B3LYP et PBE0 donnent également des résultats acceptables dans ce cas. Par conséquent, nous suggérons que l'augmentation de la quantité de XC contribue de manière efficace à améliorer les valeurs calculées d'hyperpolarisabilité lorsque celles-ci sont relativement faibles. Alors que pour le second groupe, les trois premières fonctionnelles; M06-L, B3LYP et PBE0 surestiment excessivement les hyperpolarisabilités et bien que M06-2X et CAM-B3LYP donnent des résultats en bon accord avec ceux obtenus à partir de MP2, ils restent loin des valeurs expérimentales. D'autre part, la méthode M06-HF, parfois surestimant et parfois sous-estimant les hyperpolarisabilités, donne une bonne erreur moyenne relative par rapport à l'expérience pour les deux groupes. Cependant, dans la suite de cet article, nous utiliserons la fonctionnelle M06-2X plutôt que la M06-HF en raison des résultats chaotiques de cette dernière et les plus proches de MP2 du premier.

Sur le Tableau II.3 sont présentées les composantes des hyperpolarisabilité et celles des moments dipolaires calculés avec M06-2X /cc-pVDZ. On constate clairement à partir de ces résultats pour les huit molécules que la délocalisation des électrons  $\pi$  est unidimensionnelle le long de l'axe X et ceci est confirmé à partir des valeurs des composantes  $\mu_x$  et  $\beta_x$  qui sont significatives par rapport aux autres composantes des moments dipolaires et des hyperpolarisabilités respectivement.

**Tableau II.3** Moment dipolaire statique ( $\mu$ ) en Debye, les composantes des hyperpolarisabilités statiques  $\beta_0$  en ( $* 10^{-30}$  esu) pour toutes les molécules par M06-2X/cc-pVDZ.

Proprietes	1a	2a	3a	1b	1c	2c	3c	4c
$\beta_{xxx}$	-7,41	-8,68	13,71	-0,45	-58,58	83,68	75,55	111,65
$\beta_{xxy}$	0,00	0,00	0,00	0,64	-1,43	-1,09	1,47	-1,47
$\beta_{xyy}$	1,23	1,11	-1,62	-0,05	1,68	-2,36	-1,98	-2,93
$\beta_{yyy}$	0,00	0,00	0,00	-14,81	0,01	0,04	-0,09	0,08
$\beta_{xxz}$	0,00	0,32	0,00	0,00	0,00	0,00	0,61	0,01
$\beta_{xyz}$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00
$\beta_{yyz}$	0,00	0,04	0,00	0,00	-0,00	0,00	0,05	0,00
$\beta_{xzz}$	0,45	0,08	0,00	-0,21	0,37	-0,68	-0,09	-0,69
$\beta_{yzz}$	0,00	0,00	-0,45	0,71	-0,30	0,02	-0,01	0,02
$\beta_{zzz}$	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,01
$\beta_x$	-5,73	-7,49	12,09	-13,47	-56,53	80,64	73,48	108,02
$\beta_y$	0,00	0,00	-0,45	-0,71	-1,72	-1,03	1,37	-1,37
$\beta_z$	0,00	0,38	0,00	0,00	0,00	0,02	0,68	0,03
$\mu_x$	7,41	6,62	7,64	5,29	7,08	-9,16	-8,24	-9,50
$\mu_y$	0,00	0,00	0,00	-1,38	-0,62	0,55	-0,51	0,52
$\mu_z$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,98	0,00

## CHAPITRE II REPONSE ONL DES DERIVES BENZENE, STILBENE ET DIPHENYL-ACETYLENE. CALCULS MP2 ET DFT

---

### II.3 Analyse NBO

L'analyse NBO s'est révélée être très efficace et utile pour comprendre la délocalisation intramoléculaire  $\pi$ -électron dans les molécules push-pull. En considérant les interactions entre le donneur (i) et l'attracteur (j), l'énergie de stabilisation  $E(2)$  qui est évaluée comme étant la perturbation du second ordre, on estime [43-45]:

$$E(2) = q_i \frac{F(i,j)^2}{\epsilon_j - \epsilon_i} \quad (7)$$

où  $q_i$  est l'occupation orbitale,  $\epsilon_i$  et  $\epsilon_j$  sont les éléments diagonaux (énergies des orbitales) et  $F(i, j)$  sont les éléments hors diagonale de la matrice NBO Fock [46, 47].

Les résultats de NBO sont reportés sur le Tableau II.4, les paramètres correspondants calculés sont les longueurs de liaison centrale (C=C ou C $\equiv$ C), les occupations des liaisons centrales  $\pi^*/\pi$  et la BLA. L'attention est attirée sur le fait que dans le Tableau II.4, les résultats sont présentés dans un ordre croissant des hyperpolarisabilités des molécules étudiées.

On note, pour les molécules 1c, 2c, 3c et 4c, un allongement des liaisons centrales dû à la substitution de molécules par différents groupes. Les groupes les plus volumineux donnent les distances  $R_{c=c}$  les plus longues et les plus grandes valeurs de  $\beta$ .

D'autre part, bien qu'il ait été rapporté dans la littérature [48-50] que les occupations  $\pi^*/\pi$  augmentent avec les longueurs des liaisons, ce fait n'est pas perceptible dans nos résultats et nous amène à suggérer que la longueur liaison centrale n'est pas un bon indicateur pour le transfert de charge intramoléculaire (TCI). Néanmoins, on note un raccourcissement de la liaison centrale dans la molécule 1b (pour laquelle une faible valeur  $\beta$  est notée) puisque dans ce cas, il s'agit d'une triple liaison alors que dans tous les autres cas la liaison centrale est une double liaison.

Le paramètre le plus représentatif du Transfert de Charge Intramoléculaire (TCI) est le gap énergétique HOMO-LUMO  $\Delta E$  [51-54] qui à son tour est étroitement lié aux premières hyperpolarisabilités  $\beta$ . Pour confirmer ce fait, nous avons reporté les valeurs expérimentales des huit molécules par rapport à  $\Delta E$  calculés correspondants et nous avons trouvé une confirmation fidèle depuis le graphique tracé Figure II.2 avec un coefficient de régression de 0,9015. Cela laisse à penser que des gaps énergétiques plus faibles donnent lieu à de meilleures TCI.

La BLA est la moyenne calculée entre les différences de longueurs de liaisons adjacentes dans le chromophore. Jusqu'à présent, la relation entre cette entité et la première hyperpolarisabilité statique a été considérée comme prédictive de la relation structure / propriété, bien que, N. A. Murugan *et al.* [55] ont récemment signalé que cette évidence est limitée au cas de la phase gazeuse. A partir du Tableau II.4, on observe pour les molécules (1b, 1c, 2c, 3c et 4c) une diminution des valeurs BLA



## CHAPITRE II REPONSE ONL DES DERIVES BENZENE, STILBENE ET DIPHENYL-ACETYLENE. CALCULS MP2 ET DFT

lorsque celles des hyperpolarisabilités premières augmentent. Cela signifie qu'une forte délocalisation électronique génère une faible valeur BLA [11]. Ceci est reproduit correctement sur la Figure II.3, pour lequel un coefficient de régression de 0,9826 est obtenu lorsque BLA est tracé par rapport à  $\Delta E$ .

**Tableau II.4**  $R_{C=C}$  et  $R_{C\equiv C}$  (Å), BLA (Å),  $\mu_{tot}$  (Debye), Gap  $\Delta E$  (eV), occupations  $\pi^*/\pi$ , E(2) (kcal.mol<sup>-1</sup>),  $\beta_{exp}$  (\* 10<sup>-30</sup> esu),  $\beta_{theo}$  (\* 10<sup>-30</sup> esu) par la M06-2X/cc-pVDZ.

	$R_{C=C}$ $R_{C\equiv C}$	BLA	$\mu_{tot}$	Gap	$\pi^*/\pi$ (C=C)	NBO (i)	NBO (j)	E(2)	$\beta_{exp}$	$\beta_{theo}$
<b>1a</b>	-	0	7.41	7.09	0.236	LP (N1)	$\pi^*$ (C3 - C4)	59.9	5	5.73
						$\pi$ (C3 - C4)	$\pi^*$ (C8 - C10)	41.3		
						$\pi$ (C8 - C10)	$\pi^*$ (C3 - C4)	21.8		
						$\pi$ (C8 - C10)	$\pi^*$ (N2 - C11)	21.6		
						$\pi$ (C8 - C10)	$\pi^*$ (C5 - C9)	33.9		
<b>2a</b>	-	0	6.67	6.83	0.226	LP (N7)	$\pi^*$ (C5 - C6)	39.4	9.2	7.50
						$\pi$ (C5 - C6)	$\pi^*$ (C3 - C4)	41.8		
						$\pi$ (C3 - C4)	$\pi^*$ (C5 - C6)	21.1		
						$\pi$ (C3 - C4)	$\pi^*$ (N8 - O10)	28.3		
<b>3a</b>	-	0	7.64	6.43	0.234	LP (N3)	$\pi^*$ (C5 - C6)	61.3	12	11.64
						$\pi$ (C5 - C6)	$\pi^*$ (C8 - C9)	42.6		
						$\pi$ (C8 - C9)	$\pi^*$ (C5 - C6)	20.7		
						$\pi$ (C8 - C9)	$\pi^*$ (O1 - N4)	32.6		
<b>1b</b>	1.215	-0.036	5.46	6.30	0.0377 0.0319	LP (O1)	$\pi^*$ (C7 - C15)	7.64	16	13.48
						$\pi^*$ (C6 - C11)	$\pi^*$ (C17 - C18)	18.21		
						$\pi^*$ (C5 - C9)	$\pi^*$ (C17 - C18)	15.69		
						$\pi$ (C8 - C13)	$\pi^*$ (O2 - N4)	27.08		
<b>1c</b>	1.345	-0.030	7.11	5.47	0.065	LP (O28)	$\pi^*$ (C15 - C16)	38.35	28	56.55
						$\pi^*$ (C5 - C10)	$\pi^*$ (C6 - C7)	73.24		
						$\pi^*$ (C4 - C9)	$\pi^*$ (C6 - C7)	47.53		
						$\pi$ (C12 - C14)	$\pi^*$ (O1 - N3)	25.22		
<b>2c</b>	1.3465	-0.026	9.18	5.26	0.072	LP (N1)	$\pi^*$ (C3 - C6)	57.74	36	80.00
						$\pi^*$ (C4 - C8)	$\pi^*$ (C9 - C13)	80.1		
						$\pi^*$ (C12 - C15)	$\pi^*$ (C9 - C13)	49.46		
						$\pi$ (C17 - C18)	$\pi^*$ (N2 - C19)	19.76		
<b>3c</b>	1.346	- 0.0267	8.31	5.24	0.069	LP (N4)	$\pi^*$ (C16 - C18)	34.67	40	73.00
						$\pi^*$ (C6 - C12)	$\pi^*$ (C7 - C8)	74.8		
						$\pi^*$ (C5 - C10)	$\pi^*$ (C7 - C8)	47.97		
						$\pi$ (C13 - C15)	$\pi^*$ (O2 - N3)	28.69		
<b>4c</b>	1.3468	-0.026	9.50	4.98	0.072	LP (N3)	$\pi^*$ (C5 - C8)	58.03	83	108.0
						$\pi^*$ (C6 - C10)	$\pi^*$ (C11 - C13)	82.40		
						$\pi^*$ (C12 - C17)	$\pi^*$ (C11 - C13)	48.37		
						$\pi$ (C18 - C20)	$\pi^*$ (O1 - N4)	28.95		

D'autre part, en ce qui concerne les occupations ( $\pi^*/\pi$ ) indiquées sur le Tableau II.4, elles ont fourni de nombreuses informations utiles. En particulier pour les molécules 1a, 2a et 3a pour lesquelles les

## CHAPITRE II REPOSE ONL DES DERIVES BENZENE, STILBENE ET DIPHENYL-ACETYLENE. CALCULS MP2 ET DFT

---

occupations ont été calculées comme la moyenne des longueurs de liaisons doubles de benzène, on a noté une consistence raisonnable entre les valeurs de  $(\pi^*/\pi)$  et la puissance des groupements donneurs / accepteurs d'électrons; Les groupes les plus puissants donnent de plus grandes valeurs de  $(\pi^*/\pi)$ . Des comportements analogues sont observés pour les molécules 1b, 1c, 2c, 3c et 4c. De plus, la Figure II.4 montre que les valeurs  $(\pi^*/\pi)$  progressent de la même manière que les hyperpolarisabilités par rapport aux gaps énergétiques. Le coefficient de régression du graphe  $(\pi^*/\pi)$  par rapport à  $\Delta E$  est de 0,9967.

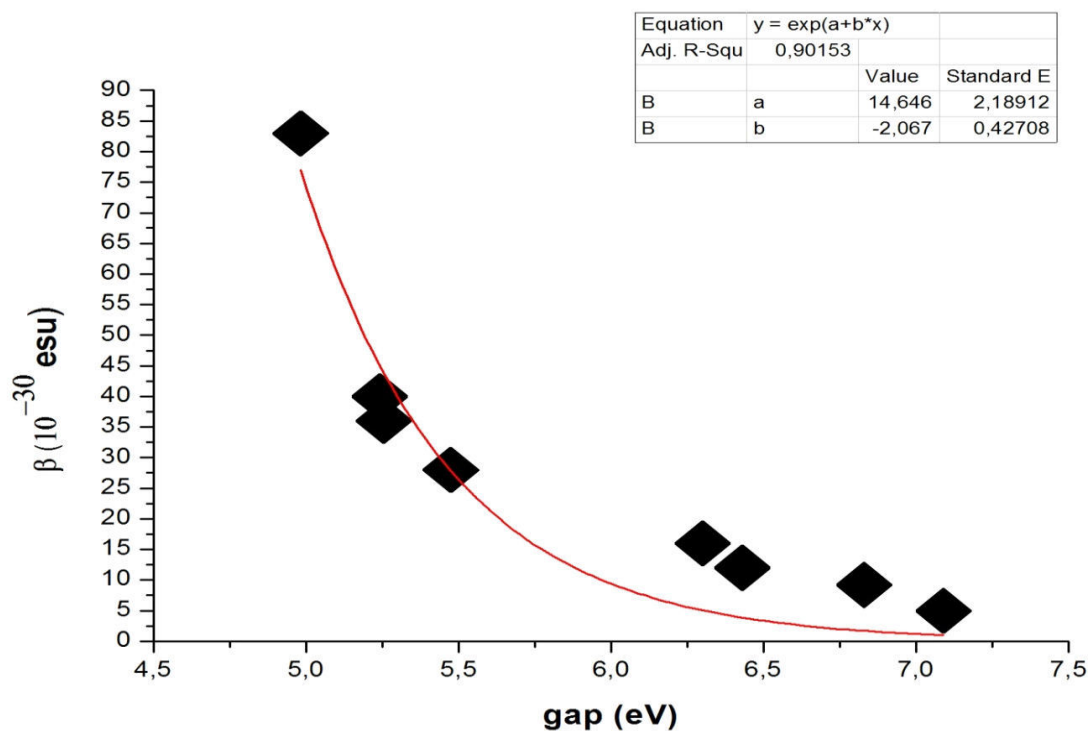
Le dernier paramètre étudié est l'énergie de délocalisation  $E(2)$ . Ce paramètre nous a permis d'identifier précisément le mécanisme de la délocalisation dans les molécules étudiées. Nous avons noté pour toutes les molécules, il se produit principalement quatre types de délocalisations; Le premier lorsque le groupe donneur donne des électrons au chromophore (LP (donneur)  $\pi^*$  (chromophore)). La seconde, se produit dans le chromophore dans la direction spontanée (du côté donneur à l'accepteur) et est identifiée comme [ $\pi$  (chromophore) -  $\pi^*$  (chromophore)]. Alors que la troisième délocalisation consiste en le transfert de charge du chromophore vers le groupe accepteur: [ $\pi^*$  (chromophore)-  $\pi^*$  (accepteur)]. Jusqu'à présent, notre raisonnement est cohérent avec celui de Förster [56, 57] prouvant que lorsque le groupe donneur est excité, la charge excitée résultante se déplace vers le groupe accepteur rendant le groupe donneur positif et le groupe attracteur négatif selon le schéma suivant :



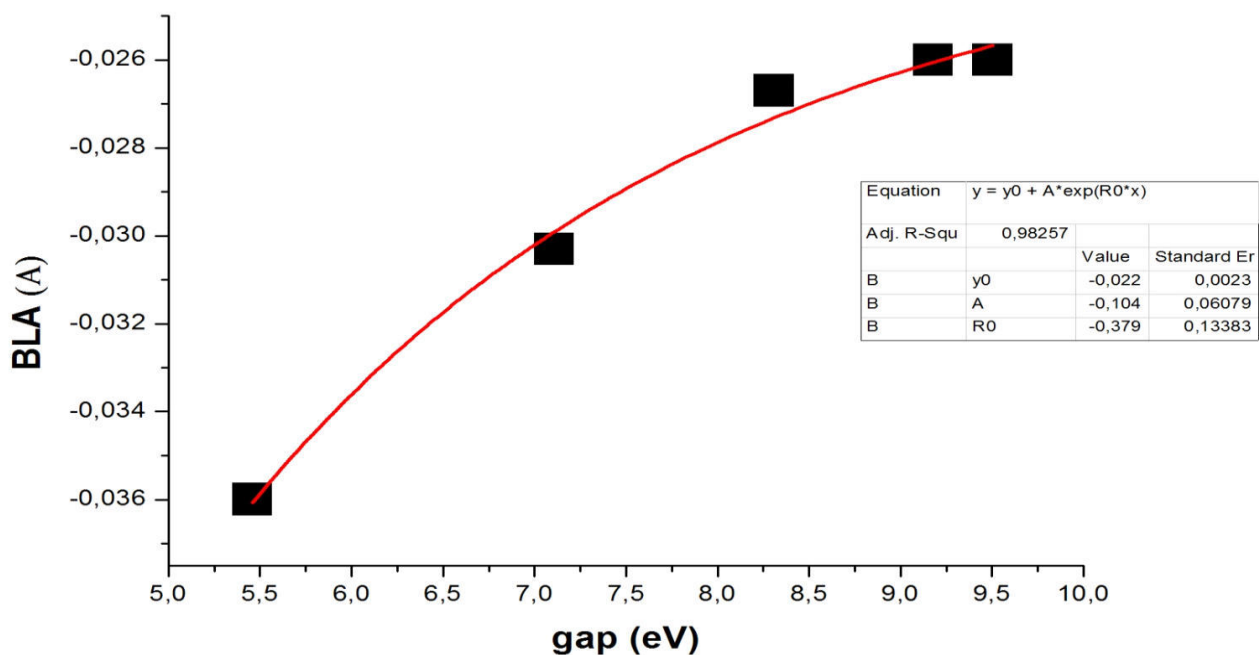
Les calculs NBO du Tableau 2 montrent, pour les molécules 1a, 2a et 3a, les énergies  $E(2)$  les plus importantes de la direction (D vers A) que celles correspondant à la direction inverse (A vers D). En effet, pour les molécules 1a, 2a et 3a, les énergies de délocalisation sont de 41,3, 41,8 et 42,6 kcal / mol dans le sens direct respectivement, tandis que les valeurs de 21,8, 21,1 et 20,7 kcal / mol sont enregistrées dans la direction opposée. Cela nous conduit à supposer que le donneur est intrinsèquement plus fort que l'attracteur dans le cas de ce chromophore. De même, pour ces trois molécules, des valeurs  $E(2)$  plus importantes sont observées pour [LP (donneur) -  $\pi^*$  (chromophore)] par rapport à celles observées pour [ $\pi$  (chromophore) -  $\pi^*$  (attracteur)]. Les valeurs de 59,9, 34,4 et 61,3 kcal / mol sont calculées pour la première et de 21,6, 28,3 et 32,6 kcal / mol pour la dernière. En ce qui concerne les cinq autres molécules; Les valeurs  $E(2)$  dans un sens ou dans l'autre sont légèrement différents.

Enfin, il est intéressant de noter qu'un accord est enregistré entre  $\beta_{\text{exp}}$  et  $\beta_{\text{theo}}$  sur la Figure II.5, le coefficient de régression pour le graphe  $\beta_{\text{exp}}$  vs.  $\beta_{\text{theo}}$  est de 0,8434 suggérant que d'autres paramètres doivent être améliorés, soit dans la méthode utilisée elle-même, ou bien les géométries des molécules considérées.

## CHAPITRE II REPONSE ONL DES DERIVES BENZENE, STILBENE ET DIPHENYL-ACETYLENE. CALCULS MP2 ET DFT

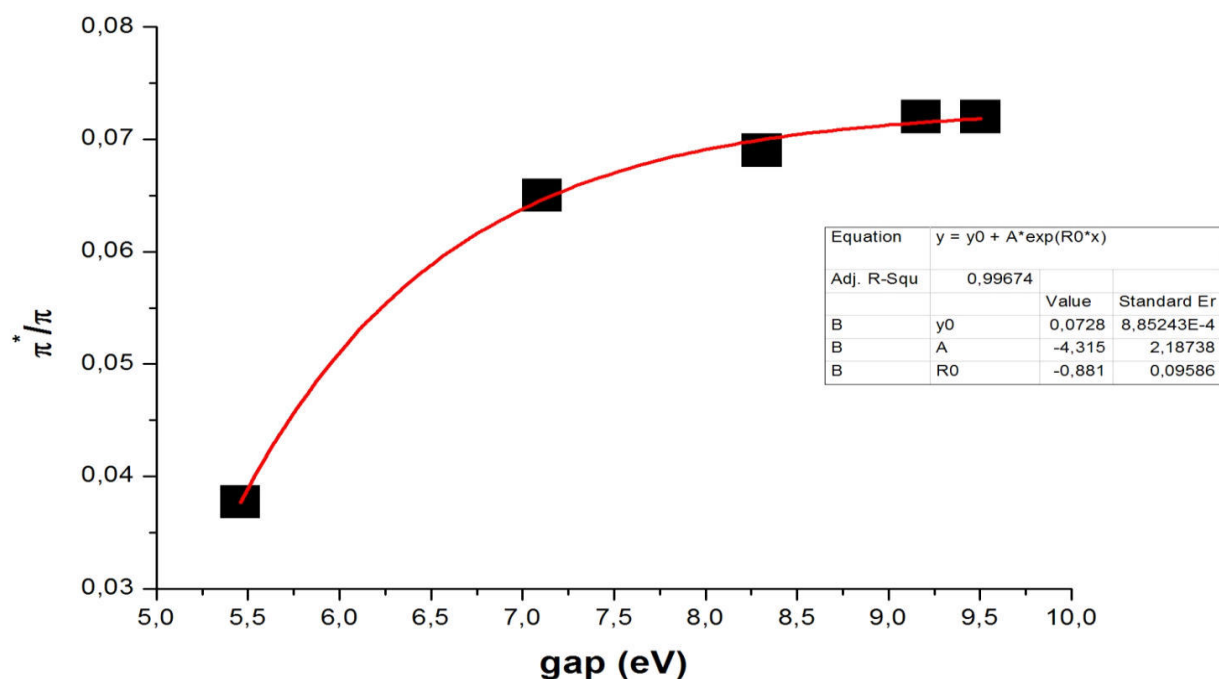


*Figure II.2 Relation entre  $\beta_{exp}$  et gaps énergétiques calculés correspondants pour les huit molécules par la M06-2X/cc-pVDZ*

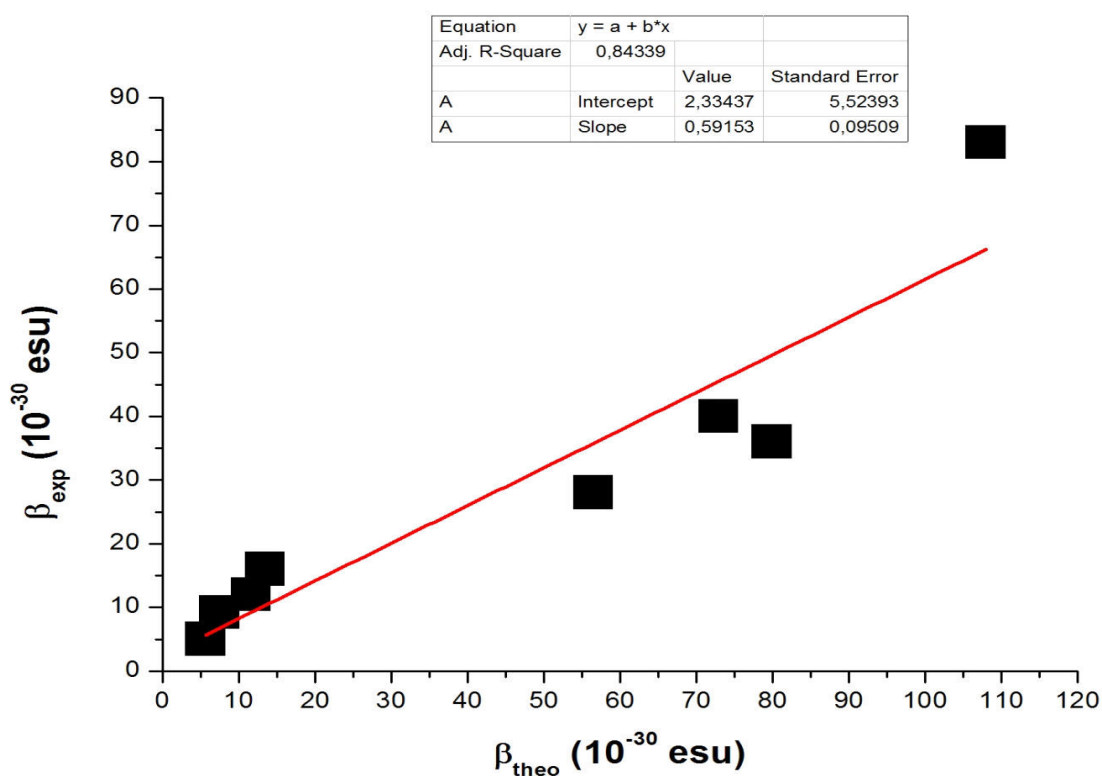


*Figure II.3 Relation entre BLA et gaps énergétiques calculés correspondants pour les huit molécules par la M06-2X/cc-pVDZ*

## CHAPITRE II REPONSE ONL DES DERIVES BENZENE, STILBENE ET DIPHENYL-ACETYLENE. CALCULS MP2 ET DFT



**Figure II.4** Relation entre les occupations  $\pi^*/\pi$  et les gaps énergétiques calculés correspondants pour les huit molécules par la M06-2X/cc-pVDZ



**Figure II.5** Relation entre  $\beta_{exp}$  et  $\beta_{theo}$  correspondants pour les huit molécules par la M06-2X/cc-pVDZ

## CHAPITRE II REPONSE ONL DES DERIVES BENZENE, STILBENE ET DIPHENYL-ACETYLENE. CALCULS MP2 ET DFT

### II.4 Analyse des Surfaces de Potentiel Moléculaire Electrostatique (MEPS)

Les Surfaces de Potentiel Moléculaires Électrostatiques des huit molécules ont été calculées pour les états fondamentaux et les états excités. Les résultats sont présentés dans la Figure II.6. La méthode est utile pour déterminer la polarité d'une molécule donnée [58] et elle fournit également des informations sur la réactivité en tenant compte des sites électrophile et nucléophile [59].

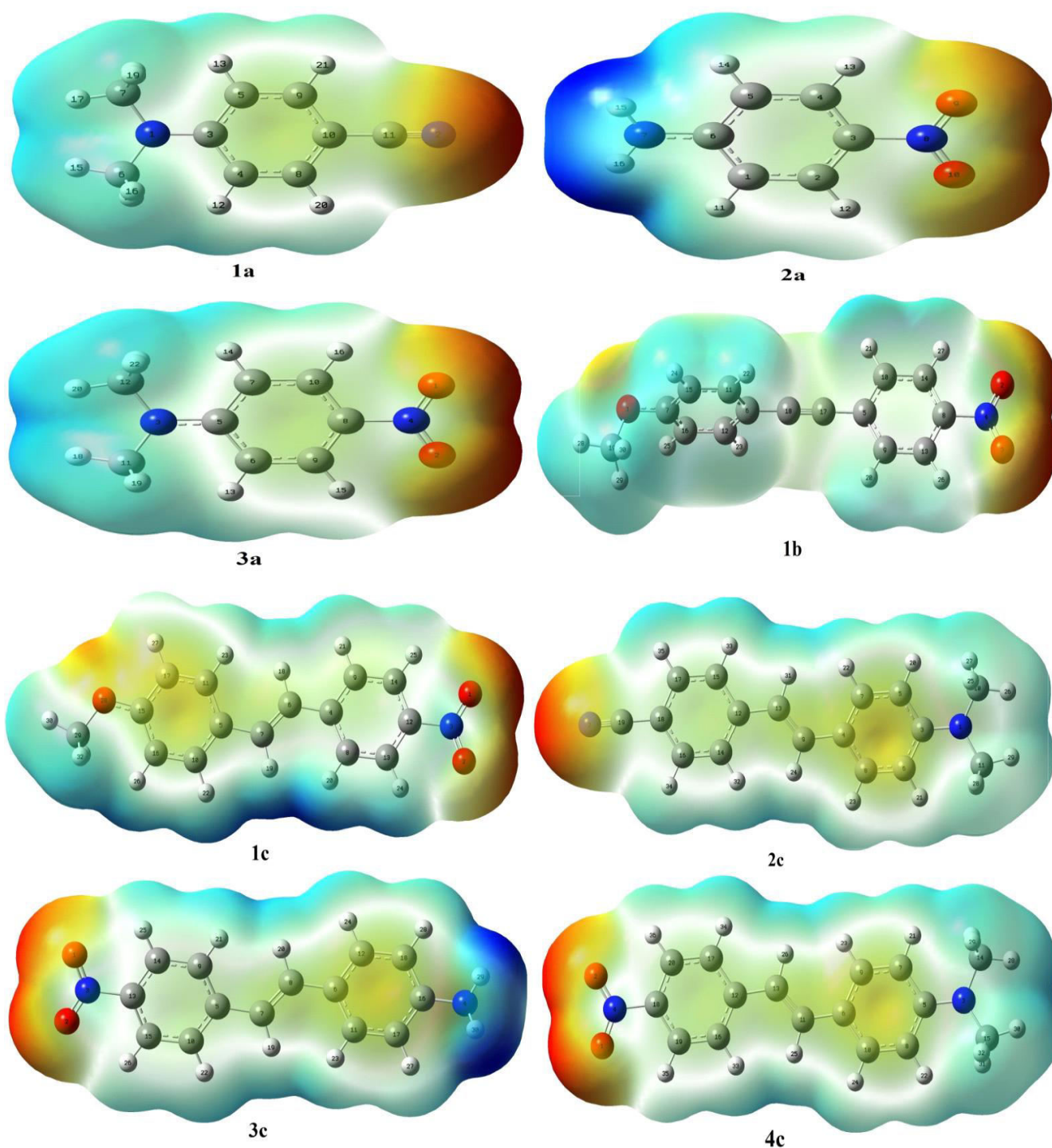


Figure II.6 MEPS des huit molécules par la M06-2X/cc-pVDZ



## CHAPITRE II REPONSE ONL DES DERIVES BENZENE, STILBENE ET DIPHENYL-ACETYLENE. CALCULS MP2 ET DFT

Les MEPS ont été calculées en utilisant une valeur de 0,02 u.a pour l'isodensité. Sur la figure, la couleur rouge est représentative d'une charge négative, alors que le bleu fait référence à une charge positive et une charge verte à une charge neutre [60]. Selon la Figure II.6, la charge positive est concentrée sur le groupement donneur et la charge négative sur le groupement accepteur, le chromophore et les atomes d'hydrogène sont neutres. Cela signifie que la délocalisation électronique provoque un épuisement du groupement donneur et un enrichissement du groupe accepteur en charge négative. Néanmoins, pour les molécules 1b et 1c, nous avons vu une charge négative apparente sur les groupements donneurs, ceci s'explique par le fait que seul un doublet anti-liant appartenant à l'atome d'oxygène est impliqué dans le processus de délocalisation. Ceci est cohérent avec l'affirmation de Förster précitée.

### II.5 Transitions électroniques et effet de solvant

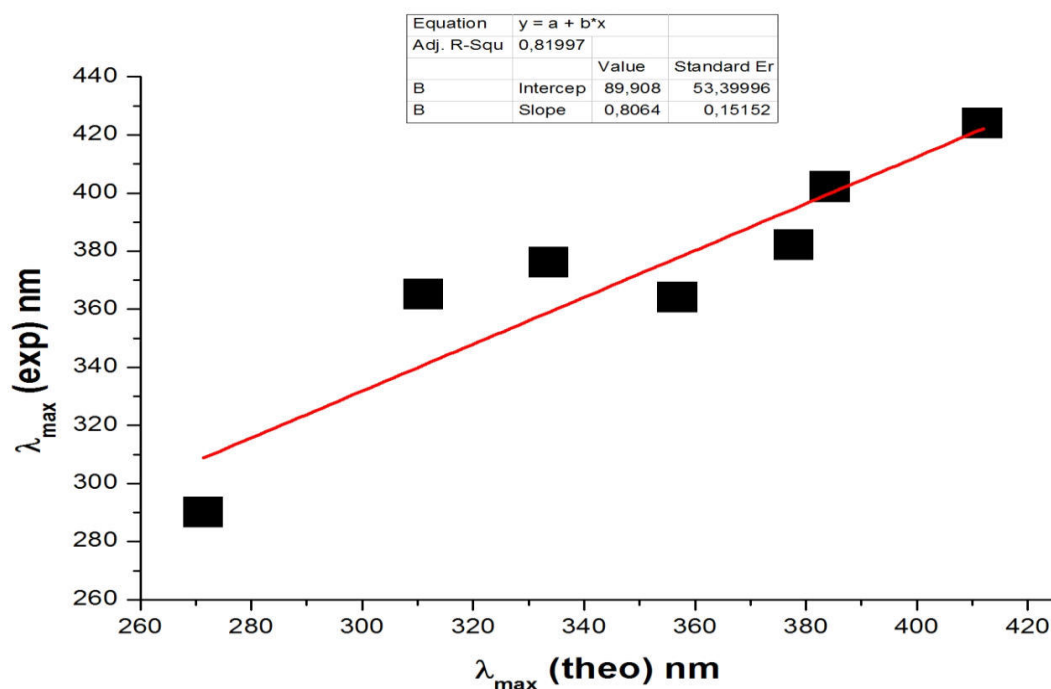
Tous les résultats concernant les transitions verticales telles que leurs longueurs d'onde maximales  $\lambda_{\max}$ , les forces de l'oscillateur ainsi que leurs pourcentages d'excitation dans les différents solvants pour sept molécules sont rassemblés sur le Tableau II.5. Les calculs correspondant à cette section sont réalisés en utilisant la méthode TD-DFT [61,62] Combinant la fonctionnelle M06-2X avec la base aug-cc-pVDZ ; avec une convergence égale à 6. Les structures ont toutes été d'abord optimisées dans différents solvants; Ceux utilisés dans les expériences [41], en utilisant le modèle IEF-PCM.

**Tableau II.5** Longueurs d'onde maximales expérimentales et théoriques calculées par la TD-M06-2X/aug-cc-pVDZ et IEF-PCM  $\lambda_{\max}$  (nm), les forces d'oscillateurs correspondants  $f$  les contributions d'excitations %.

	solvants	$\lambda_{\max}$ exp	Calculs théoriques		
			$\lambda_{\max}$	$f$	%
<b>1a</b>	1,4 dioxane	290	271.4	0.0529	67.6
<b>2a</b>	acetone	365	311.1	0.5159	69.57
<b>3a</b>	acetone	376	333.7	0.6142	69.52
<b>1c</b>	1,4 dioxane	364	356.9	1.254	67.43
<b>2c</b>	chloroforme	382	377.9	1.4201	68.26
<b>3c</b>	chloroforme	402	384.4	1.237	66.95
<b>4c</b>	chloroforme	424	411.9	1.300	66.53

## CHAPITRE II REPONSE ONL DES DERIVES BENZENE, STILBENE ET DIPHENYL-ACETYLENE. CALCULS MP2 ET DFT

A partir du Tableau II.5, on observe des écarts entre  $\lambda_{\max}$  exp et  $\lambda_{\max}$  theo de 4 à 54 nm. De la même manière, la courbe de  $\lambda_{\max}$  exp par rapport à ceux calculés  $\lambda_{\max}$  theo Figure II.7 donne un coefficient de régression de 0,82. Ici également, une faible défaillance des méthodes de calcul est soulevée suggérant que des paramètres supplémentaires doivent être pris en compte.



**Figure II.7** Relation entre les valeurs expérimentales et théoriques de  $\lambda_{\max}$  calculées par TD-M06-2X/aug-cc-pVDZ (IEF-PCM)

Néanmoins, le rôle du solvant est souvent très important pour déterminer les propriétés des molécules et lorsque les données expérimentales manquent, il est utile de savoir comment déterminer le solvant approprié pour une molécule. Par conséquent, la deuxième partie de cette section est consacrée à trouver une explication et de confirmer la raison qui a conduit les auteurs de la réf. [41] de choisir spécifiquement un solvant donné pour une molécule donnée. Pour ce faire, nous avons calculé le  $\Delta G_{\text{solv}}$  (solvation Gibbs Energy), le  $\lambda_{\max}$  et la force de l'oscillateur dans différents solvants en utilisant le modèle de solvation SMD [63], dans les cas des molécules 2a, 2c et 4c. Les résultats correspondants sont indiqués dans le Tableau II.6. En fait, les résultats démontrent une bonne cohérence entre le choix de solvants spécifiques dans la réf. [41] et les valeurs calculées de  $\Delta G_{\text{solv}}$ . En fait,  $\Delta G_{\text{solv}}$  a été calculé pour chaque molécule dans différents solvants et les valeurs les plus faibles se sont révélées correspondre au solvant considéré dans l'expérience. Par exemple, dans le cas de la molécule 2a, l'acétone a donné un  $\Delta G_{\text{solv}} = -13$  kcal / mol, qui est le plus faible parmi ceux calculés pour tous les autres solvants. Dans l'expérience, l'acétone a été choisi comme solvant spécifique pour

## CHAPITRE II REPONSE ONL DES DERIVES BENZENE, STILBENE ET DIPHENYL-ACETYLENE. CALCULS MP2 ET DFT

cette molécule. De même, les valeurs de  $\Delta G_{\text{solv}}$  les plus faibles par rapport à d'autres solvants ont été enregistrées dans l'acétone pour les molécules 2c et 4c; -17,85 et -17,35 kcal / mol, respectivement.

**Tableau II.6**  $\Delta G_{\text{solv}}$  (kcal·mol<sup>-1</sup>),  $\lambda_{\text{max}}$  (nm), les forces d'oscillateurs  $f$  calculés par la TD-M06-2X/aug-cc-pVDZ avec IEF-PCM à différents solvants pour les molécules 2a, 2c et 4c.

	2a			2c			4c		
	$\Delta G_{\text{solv}}$	$\lambda_{\text{max}}$	$f$	$\Delta G_{\text{solv}}$	$\lambda_{\text{max}}$	$f$	$\Delta G_{\text{solv}}$	$\lambda_{\text{max}}$	$f$
<b>Chloroforme</b>	-11.22	303.34	0.5159	-17.85	377.9	1.4201	-17.37	411.9	1.300
<b>Ethanol</b>	-11.50	311.48	0.5168	-15.59	379.14	1.4011	-14.53	418.48	1.2679
<b>THF</b>	-11.68	306.61	0.515	-16.53	378.41	1.4111	-16.49	414.68	1.2855
<b>CCl<sub>4</sub></b>	-9.39	294.04	0.5037	-15.56	372.83	1.4195	-16.11	402.25	1.3151
<b>Water</b>	-9.19	313.05	0.5156	-7.96	378.94	1.3936	-7.45	419.18	1.2581
<b>Acetone</b>	-13.00	311.07	0.5159	-18.11	378.92	1.4002	-17.76	417.93	1.2675

Nous concluons que le paramètre thermodynamique  $\Delta G_{\text{solv}}$  donne une image assez précise du choix du solvant spécifique sur les paramètres fréquemment utilisés qui impliquent des constantes diélectriques du solvant [64], la polarité du solvant [65,66], les déplacements bathochromiques [67] ou les forces de l'oscillateur [68]. La valeur de  $\Delta G_{\text{solv}}$  est évidemment directement liée à la solubilité d'une molécule donnée dans un solvant donné.

### Conclusion

Ce chapitre traite des calculs de la première hyperpolarisabilité statique  $\beta_0$  pour huit molécules push-pull. Les premiers résultats sont centrés sur le choix de la base la plus appropriée en comparaison avec la méthode MP2 pour déterminer ce paramètre. En considérant le temps de calcul et la fiabilité dans la production des valeurs les plus proches de l'expérimental, la base cc-pVDZ a été définitivement choisie comme la plus appropriée. Ensuite, le but était de restreindre le nombre de fonctionnelles fiables donnant les résultats les plus précis dans ce domaine. Pour cela, on a utilisé M06-L, B3LYP, PBE0, M06-2X, CAM-B3LYP et M06-HF. En raison des différentes quantités de XC incorporées dans ces fonctionnelles, des écarts significatifs d'une méthode à l'autre ont été obtenus. Il a été démontré que tant que la valeur de l'hyperpolarisabilité est faible, CAM-B3LYP, M06-2X et même B3LYP donnent des résultats satisfaisants par rapport aux résultats expérimentaux. Cependant, pour des réponses ONL



## CHAPITRE II REPOSE ONL DES DERIVES BENZENE, STILBENE ET DIPHENYL-ACETYLENE. CALCULS MP2 ET DFT

---

plus grandes, le M06-HF obtient de meilleurs résultats mais l'ampleur des écarts reste imprévisible. Alors que M06-2X et CAM-B3LYP donnent des écarts acceptables compatibles avec ceux obtenus avec MP2 et plus proches des valeurs expérimentales.

D'autre part, les calculs de BLA ainsi que de paramètres NBO tels que les occupations  $\pi^* / \pi$  et  $E(2)$  ont révélé que ces paramètres sont étroitement liés et évoluent de façon exponentielle sur les gaps énergétiques HOMO-LUMO. De plus, une information très utile confirmant l'affirmation de Forster peut être obtenue à partir des valeurs  $E(2)$ ; Il se résume au fait que la conjugaison se déplace du groupe donneur vers l'attracteur puis dans le sens inverse. Ce fait a été confirmé par les calculs du MEPS.

Incidemment, des calculs TD-DFT ont été effectués pour calculer le  $\lambda_{\max}$  pour les huit molécules dans un souci de les comparer avec les valeurs expérimentales. Lorsque la M06-2X est combinée avec l'ensemble de base aug-cc-pVDZ, est utilisé, des résultats relativement appréciables sont obtenus.

## CHAPITRE II REPONSE ONL DES DERIVES BENZENE, STILBENE ET DIPHENYL-ACETYLENE. CALCULS MP2 ET DFT

---

### Références

- [1] N.-N. Ma, G.-C. Yang, S.-L. Sun, C.-G. Liu, Y.-Q. Qiu, Computational study on second-order nonlinear optical (NLO) properties of a novel class of two-dimensional  $\Lambda$ - and W-shaped sandwich metallocarborane-containing chromophores, *J. Organomet. Chem.* 696 (2011) 2380–2387.
- [2] R.M. El-Shishtawy, F. Borbone, Z.M. Al-amshany, A. Tuzi, A. Barsella, A.M. Asiri, A. Roviello, Thiazole azo dyes with lateral donor branch: Synthesis, structure and second order NLO properties, *Dyes Pigments* 96 (2013) 45–51.
- [3] E. Yalcın, S. Achelle, Y. Bayrak, N. Seferoglu, A. Barsella, Z. Seferoglu, Styryl-based NLO chromophores: synthesis, spectroscopic properties, and theoretical calculations, *Tetrahedron Lett.* 56 (2015) 2586–2589.
- [4] (a) K. Hatua, P.K. Nandi, Theoretical study of electronic structure and third-order optical properties of beryllium–hydrocarbon complexes, *Comput. Theor. Chem.* 996 (2012) 82–90; (b) S.N. Derrar, M. Sekkal-Rahal, P. Derreumaux, M. Springborg, Theoretical study of the NLO responses of some natural and unnatural amino acids used as probe molecules, *J. Mol. Model.* 20 (2014) 2388; (c) S. Derrar, M. Sekkal-Rahal, K. Guemra, P. Derreumaux, Theoretical study on a series of push-pull molecules grafted on methacrylate copolymers serving for nonlinear optics, *Int. J. Quantum Chem.* 112 (2012) 2735–2742.
- [5] J. Kulhanek, F. Bures, O. Pytela, T. Mikysek, J. Ludvík, A. Ruzicka, Push-pull molecules with a systematically extended  $\pi$ -conjugated system featuring 4,5-dicyanoimidazole, *Dyes Pigments* 85 (2010) 57–65.
- [6] N.S. Labidia, A. Djebaili, Enhancement of molecular polarizabilities by the push-pull mechanism: A DFT study of substituted hexatriene, *Mater. Sci. Eng. B* 169 (2010) 28–32.
- [7] A.J. Garza, N.A. Wazzan, A.M. Asiri, G.E. Scuseria, Can short- and middle-range hybrids describe the hyperpolarizabilities of long-range charge-transfer compounds?, *J. Phys. Chem. A* 118 (50) (2014) 11787–11796.
- [8] E. Marcano, E. Squitieri, J. Murgich, H. Soscún, Theoretical investigation of the static (dynamic) polarizability and second hyperpolarizability of DAAD quadrupolar push-pull molecules. A comparison among HF (TD-HF), DFT (TD-B3LYP), and MP2 (TD-MP2) methods, *Comput. Theor. Chem.* 985 (2012) 72–79.
- [9] C.-R. Zhang, L.-H. Han, J.-W. Zhe, N.-Z. Jin, Y.-L. Shen, J.-J. Gong, H.-M. Zhang, Y.-H. Chen, Z.-J. Liu, The role of terminal groups in electronic structures and related properties: The case of push-pull porphyrin dye sensitizers for solar cells, *Comput. Theor. Chem.* 1039 (2014) 62–70.

## CHAPITRE II REPOSE ONL DES DERIVES BENZENE, STILBENE ET DIPHENYL-ACETYLENE. CALCULS MP2 ET DFT

---

- [10] K. Sayin, D. Karakas, N. Karakus, T. Alagoz Sayin, Z. Zaim, S.E. Kariper, Spectroscopic investigation, FMOs and NLO analyses of Zn (II) and Ni (II) phenanthroline complexes: A DFT approach, *Polyhedron* 90 (2015) 139–146.
- [11] E. Kleinpeter, U. Klaumünzer, Quantification of the push–pull Effect in disubstituted alkynes – Application of occupation quotients  $\pi^*/\pi$  and  $^{13}\text{C}$  chemical shift differences  $\Delta\delta_{\text{C-C}}$ , *J. Mol. Struct.* 1074 (2014) 193–195.
- [12] E. Kleinpeter, A. Frank, Distinction of push-pull effect and steric hindrance in disubstituted alkynes, *Tetrahedron* 65 (2009) 4418–4421.
- [13] E. Kleinpeter, B.A. Stamboliyska, Hyperpolarizability of donor–acceptor azines subject to push–pull character and steric hindrance, *Tetrahedron* 65 (2009) 9211–9217.
- [14] E. Kleinpeter, U. Bölke, Jana Kreicberga, Quantification of the push-pull character of azo dyes and a basis for their evaluation as potential nonlinear optical materials, *Tetrahedron* 66 (2010) 4503–4509.
- [15] C.A.B. Rodrigues, I.F.A. Mariz, E.M.S. Maçôas, C.A.M. Afonso, J.M.G. Martinho, Twophoton absorption properties of push-pull oxazolones derivatives, *Dyes Pigments* 95 (2012) 713–722.
- [16] Y. Xue, Y. Liu, L. An, L. Zhang, Y. Yuan, J. Mou, L. Liu, Y. Zheng, Electronic structures and spectra of quinoline chalcones: DFT and TDDFT-PCM investigation, *Comput. Theor. Chem.* 965 (2011) 146–153.
- [17] K.Y. Saponitsky, S. Tafur, A. Masunov, Applicability of hybrid density functional theory methods to calculation of molecular hyperpolarizability, *J. Chem. Phys.* 129 (2008), 044109.
- [18] M. Medved, D. Jacquemin, Tuning the NLO properties of polymethineimine chains by chemical substitution, *Chem. Phys.* 415 (2013) 196–206.
- [19] A. Capobianco, R. Centore, C. Noce, A. Peluso, Molecular hyperpolarizabilities of push–pull chromophores: A comparison between theoretical and experimental results, *Chem. Phys.* 411 (2013) 11–16.
- [20] M. Head-Gordon, J.A. Pople, M.J. Frisch, MP2 energy evaluation by direct methods, *Chem. Phys. Lett.* 153 (1988) 503–506.
- [21] B. Skwara, W. Bartkowiak, A. Zawada, R.W. Gora, J. Leszczynski, On the cooperativity of the interaction-induced (hyper)polarizabilities of the selected hydrogen-bonded trimers, *Chem. Phys. Lett.* 436 (2007) 116–123.
- [22] M.M. Islam, M.D.H. Bhuiyan, T. Bredow, A.C. Try, Theoretical investigation of the nonlinear optical properties of substituted anilines and N,N-dimethylanilines, *Comput. Theor. Chem.* 967 (2011) 165–170.

## CHAPITRE II REPOSE ONL DES DERIVES BENZENE, STILBENE ET DIPHENYL-ACETYLENE. CALCULS MP2 ET DFT

---

- [23] K. Han, H. Li, X. Shen, G. Tang, Y. Chen, Z. Zhang, Quantum chemistry study on nonlinear optical properties of hemicyanine dye derivatives with different electron donor groups, *Comput. Theor. Chem.* 1044 (2014) 24–28.
- [24] F. Castet, A. Pic, B. Champagne, Linear and nonlinear optical properties of arylvinylidiazine dyes: A theoretical investigation, *Dyes Pigments* 110 (2014) 256–260.
- [25] Y. Zhao, R. Peverati, D.G. Truhlar, Density Functional for Spectroscopy: No Long-Range Self-Interaction Error, Good Performance for Rydberg and Charge-Transfer States, and Better Performance on Average than B3LYP for Ground States, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 13126–13130.
- [26] Y. Zhao, D.G. Truhlar, The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals, *Theor. Chem. Acc.* 120 (2008) 215–241.
- [27] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2010.
- [28] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B* 37 (2) (1988) 785–789.
- [29] Y. Zhao, D.G. Truhlar, A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions, *J. Chem. Phys.* 125 (19) (2006) 194101.
- [30] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648–5652.
- [31] T. Yanai, D.P. Tew, N.C. Handy, A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP), *Chem. Phys. Lett.* 393 (2004) 51–57.

## CHAPITRE II REPOSE ONL DES DERIVES BENZENE, STILBENE ET DIPHENYL-ACETYLENE. CALCULS MP2 ET DFT

---

- [32] C. Adamo, M. Cossi, V. Barone, An accurate density functional method for the study of magnetic properties: the PBE0 model, *Theor. Chem.* 493 (1999) 145–157.
- [33] Y. Zhao, D.G. Truhlar, Subroutines for evaluating the M05, M05-2X, M06-L, M06-HF, M06, M06-2X, M08-HX, M08-SO, M11, M11-L, SOGGA, SOGGA11, SOGGA11-X, N12 Functionals, *Acc. Chem. Res.* 41 (2008) 157.
- [34] Y. Zhao, D.G. Truhlar, The Minnesota Density Functionals and their Applications to Problems in Mineralogy and Geochemistry, *Rev. Mineral. Geochem.* 71 (2010) 19–37.
- [35] S.–J. Wang, Y.–F. Wang, C. Cai, Multidecker Sandwich Cluster VnBenn+1 (n=1, 2, 3, 4) as a Polarizable Bridge for Designing 1D Second-Order NLO Chromophore: Metal- $\pi$  Sandwich Multilayer Structure as a Particular Charge-Transfer Axis for Constructing Multidimensional NLO Molecules, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 16256–16262.
- [36] J. Lin, R. Sa, M. Zhang, W. Kechen, Exploring Second-Order Nonlinear Optical Properties and Switching Ability of a Series of Dithienylethene-Containing, Cyclometalated Platinum Complexes: A Theoretical Investigation, *J. Phys. Chem. A* 119 (29) (2015) 8174–8181.
- [37] H. Song, M. Zhang, H. Yu, C. Wang, H. Zou, N. Ma, Y. Qiu, The Li-substituted effect on the geometries and second-order nonlinear optical properties of indeno[1,2-b] fluorene, *Comput. Theor. Chem.* 1031 (2014) 7–12.
- [38] R.F. Fink, J. Pfister, H.M. Zhao, B. Engels, Assessment of quantum chemical methods and basis sets for excitation energy transfer, *Chem. Phys.* 346 (2008) 275–285.
- [39] S. Miertuš, E. Scrocco, J. Tomasi, Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects, *Chem. Phys.* 55 (1981) 117–129.
- [40] J.L. Pascual-Ahuir, E. Silla, I. Tuñón, An Improved Description of Molecular Surfaces III. A New Algorithm for the Computation of the Solvent-Excluding, *J. Comput. Chem.* 15 (1994) 1127–1138.
- [41] L.-T. Cheng, W. Tam, G.R. Meredith, Nonresonant EFISH and THG studies of nonlinear optical property and molecular structure of Benzene, Stilbene, and other arene derivatives, *NLO. Prop. Orga. Mate. II*, 1147, 1989 61–72.
- [42] K.S. Suslick, C.–T. Chen, G.R. Meredith, L.–T. Cheng, Push-Pull Porphyrins as Nonlinear Optical Materials, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 6928–6930.
- [43] J. Jayabharathi, V. Thanikachalam, N. Srinivasan, M.V. Perumal, K. Jayamoorthy, Physicochemical studies of molecular hyperpolarizability of imidazole derivatives, *Spectrochim. Acta A* 79 (2011) 137–147.
- [44] A.A. Prasad, K. Muthu, V. Meenatchi, M. Rajasekar, R. Agilandeshwari, K. Meena, J.V.

## CHAPITRE II REPOSE ONL DES DERIVES BENZENE, STILBENE ET DIPHENYL-ACETYLENE. CALCULS MP2 ET DFT

---

Manonmoni, S.P. Meenakshisundaram, Optical, vibrational, NBO, first-order molecular hyperpolarizability and Hirshfeld surface analysis of a nonlinear optical chalcone, *Spectrochim. Acta A* 140 (2015) 311–327.

[45] C.J. John, M. Amalanathan, D. Sajan, K.U. Lakshmi, I.H. Joe, Intramolecular charge delocalization and nonlinear optical properties of push–pull chromophore 1-(4-N,Ndimethyl amino pyridinium) acetic acid bromide monohydrate from vibrational spectra, *Spectrochim. Acta A* 78 (2011) 264–272.

[46] L. Sinha, M. Karabacak, V. Narayan, M. Cinar, O. Prasad, Molecular structure, electronic properties, NLO, NBO analysis and spectroscopic characterization of Gabapentin with experimental (FT-IR and FT-Raman) techniques and quantum chemical calculations, *Spectrochim. Acta A* 109 (2013) 298–307.

[47] Z. Demircioglu, C.A. Kastas, O. Buyukgungor, The spectroscopic (FT-IR, UV–vis), Fukui function, NLO, NBO, NPA and tautomerism effect analysis of (E)-2-[(2-hydroxy-6-methoxy benzylidene)amino]benzonitrile, *Spectrochim. Acta A* 139 (2015) 539–548.

[48] M. Baranac-Stojanovic, U. Klaumünzer, R. Markovic, E. Kleinpeter, Structure, configuration, conformation and quantification of the pushpull effect of 2-alkylidene-4-thiazolidinones and 2-alkylidene-4,5-fused bicyclic thiazolidine derivatives, *Tetrahedron* 66 (2010) 8958–8967.

[49] E. Kleinpeter, P. Werner, A. Koch, Push-pull allenes-conjugation, (anti)aromaticity and quantification of the pushpull character, *Tetrahedron* 69 (2013) 2436–2445.

[50] E. Kleinpeter, A. Schulenburg, Quantification of the push–pull effect in substituted alkenes, *Tetrahedron Lett.* 46 (2005) 5995–5997.

[51] J. Huang, L. Du, D. Hu, Z. Lan, Theoretical Analysis of Excited States and Energy Transfer Mechanism in Conjugated Dendrimers, *J. Comput. Chem.* 36 (2015) 151–163.

[52] N. Choudhary, S. Bee, A. Gupta, P. Tandon, Comparative vibrational spectroscopic studies, HOMO–LUMO and NBO analysis of N-(phenyl)-2,2-dichloroacetamide, N-(2-chlorophenyl)-2,2-dichloroacetamide and N-(4-chloro phenyl)-2,2-dichloroacetamide based on density functional theory, *Comput. Theor. Chem.* 1016 (2013) 8–21.

[53] A. Sethi, R. Prakash, Novel synthetic ester of Brassicasterol, DFT investigation including NBO, NLO response, reactivity descriptor and its intramolecular interactions analyzed by AIM theory, *J. Mol. Struct.* 1083 (2015) 72–81.

[54] L.Wang, Y. Shi, Y. Zhao, H. Liu, X. Li, M. Bai, “Push–pull” 1,8-naphthalic anhydride with multiple triphenylamine groups as electron donor, *J. Mol. Struct.* 1056 (2014) 339–346.

## CHAPITRE II REPOSE ONL DES DERIVES BENZENE, STILBENE ET DIPHENYL-ACETYLENE. CALCULS MP2 ET DFT

---

- [55] N.A. Murugan, J. Kongsted, Z. Rinkevicius, H. Agren, Breakdown of the first hyperpolarizability bond-length alternation parameter relationship, *PNAS* 107 (38) (2010) 16453–16458.
- [56] T. Förster, Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz, *Ann. Phys.* 2 (1948) 55–75.
- [57] T. Förster, Modern Quantum Chemistry, Istanbul Lectures. Part III, Academic Press, New York 1965, pp. 93–137.
- [58] N. Prabavathi, A. Nilufer, Vibrational spectroscopic (FT-IR and FT-Raman) studies, natural bond orbital analysis and molecular electrostatic potential surface of Isoxanthopterin, *Spectrochim. Acta A* 114 (2013) 101–113.
- [59] M. Karnan, V. Balachandran, M. Murugan, M.K. Murali, A. Nataraj, Vibrational (FT-IR and FT-Raman) spectra, NBO, HOMO–LUMO, Molecular electrostatic potential surface and computational analysis of 4-(trifluoromethyl)benzylbromide, *Spectrochim. Acta A* 116 (2013) 84–95.
- [60] L. Michielan, M. Bacilieri, C. Kaseda, S. Moro, Prediction of the aqueous solvation free energy of organic compounds by using autocorrelation of molecular electrostatic potential surface properties combined with response surface analysis, *Bioorg. Med. Chem.* 16 (2008) 5733–5742.
- [61] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory, *Chem. Phys. Lett.* 256 (1996) 454–464.
- [62] M.E. Casida, C. Jamorski, K.C. Casida, D.R. Salahub, Molecular excitation energies to high-lying bound states from time-dependent density-functional response theory: characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 4439–4449.
- [63] A.V. Marenich, C.J. Cramer, D.G. Truhlar, Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions, *J. Phys. Chem. B* 113 (2009) 6378–6396.
- [64] A.M. Asiri, K.A. Alamry, M. Pannipara, A.G. Al-Sehemi, S.A. El-Daly, Spectroscopic investigation, photophysical parameters and DFT calculations of 4,4'-(1E,1'E)-2,2'-(pyrazine-2,5-diyl)bis(ethene-2,1-diyl)bis(N,N-dimethylaniline) (PENDA) in different solvents, *Spectrochim. Acta A* 149 (2015) 722–730.
- [65] M.A. Rauf, S. Hisaindee, J.P. Graham, M. Nawaz, Solvent effects on the absorption and fluorescence spectra of Cu(II)-phthalocyanine and DFT calculations, *J. Mol. Liq.* 168 (2012) 102–109.
- [66] M. Dulski, M. Kempa, P. Kozub, J. Wojcik, M. Rojkiewicz, P. Kuś, A. Szurko, A. Ratuszna, DFT/TD-DFT study of solvent effect as well the substituents influence on the different features of TPP derivatives for PDT application, *Spectrochim. Acta A* 104 (2013) 315–327.



## CHAPITRE II REPOSE ONL DES DERIVES BENZENE, STILBENE ET DIPHENYL-ACETYLENE. CALCULS MP2 ET DFT

---

[67] M.C. Almandoz, M.I. Sancho, S.E. Blanco, Spectroscopic and DFT study of solvent effects on the electronic absorption spectra of sulfamethoxazole in neat and binary solvent mixtures, *Spectrochim. Acta A* 118 (2014) 112–119.

[68] M.E. Elshakre, H.M. Huwaida, M.E. Hassaneen, A.Z. Moussa, Electronic spectra and DFT calculations of some pyrimido [1,2-a]benzimidazole derivatives, *Spectrochim. Acta. A* 145 (1–14) (2015).



# Chapitre III

# CHAPITRE III REPONSE ONL DES CHROMOPHORES ALLONGES. STRUCTURES ET PROPRIETES ELECTRONIQUES.

---

## Introduction

Nous avons discuté dans l'introduction générale l'effet de l'allongement des chromophores dans une molécule push-pull sur la réponse ONL, en plus de la substitution des chromophores. Nous avons abordé dans ce chapitre l'allongement de la chaîne d'un nombre de deux unités benzène liées avec une double liaison ou bien une triple liaison allant jusqu'à quatre unités benzène liées de la même façon. Sauf que nous avons examinés la variation de la position des fonctions organiques double et triple et l'isomérisation cis et trans, pour améliorer la réponse ONL. Une étude comparative a eu lieu dans ce chapitre entre les paramètres NLO de deux molécules étudiées dans le chapitre II et ceux des molécules du chapitre III. Cette étude a été faite théoriquement par les méthodes *ab initio*. Les mêmes étapes de calculs du chapitre précédant ont été suivies.

## III.1 Détails de calcul

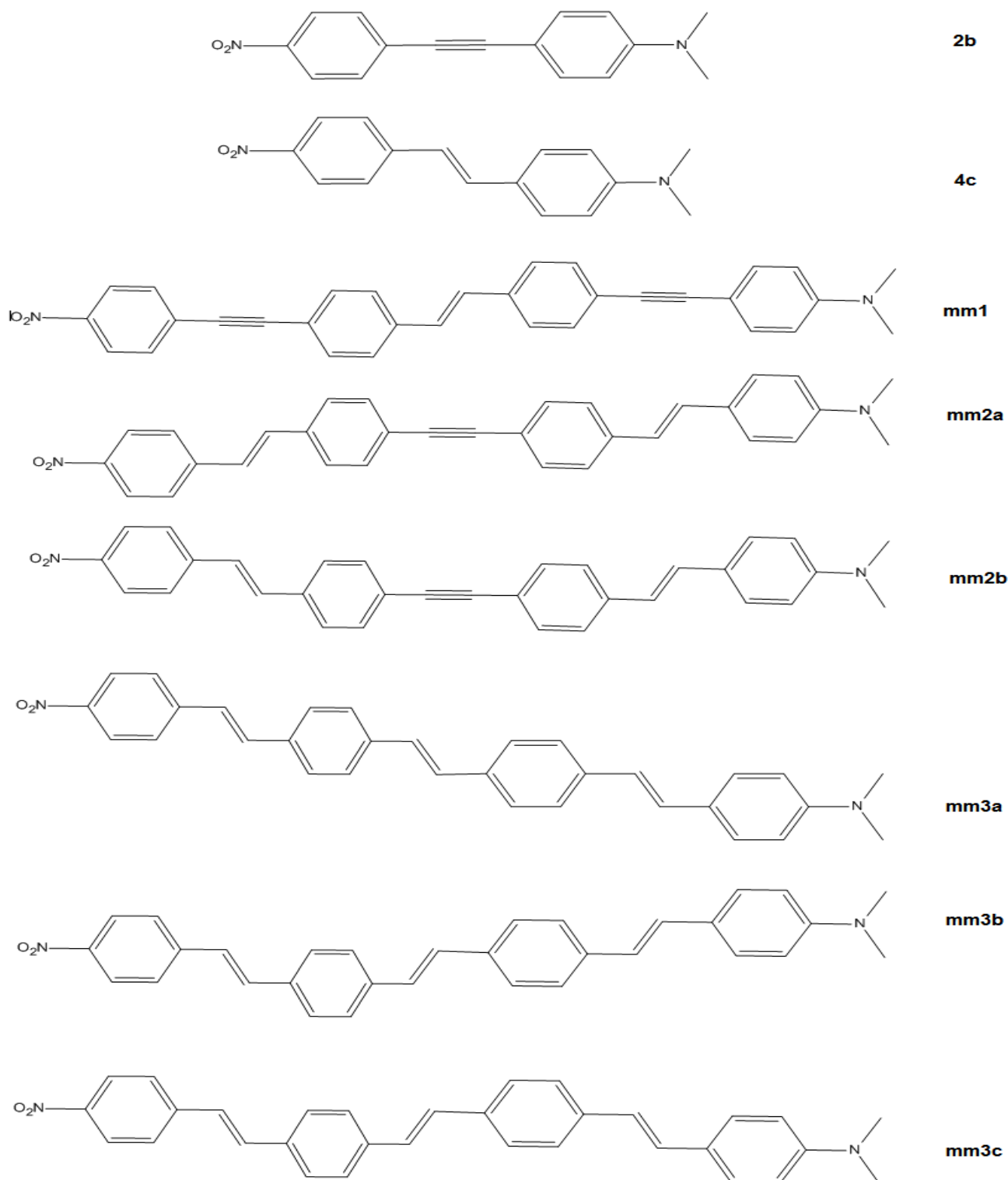
Tous les calculs ont été effectués en utilisant la suite de programmes Gaussian 09 [1]. On a d'abord effectué les optimisations des structures en phase gazeuse puis calculé les premières hyperpolarisabilités statiques par la fonctionnelle CAM-B3LYP combinée avec la base 6-31G(d,p). Le choix de la fonctionnelle a été pris à partir d'un travail antérieur [2] qui a été fait par M. Zouaoui-Rabah *et al*, qui a confirmé que cette fonctionnelle est fiable pour des systèmes moins allongés et plus allongés. En plus nous avons trouvé dans le chapitre précédant que cette fonctionnelle donnait des résultats parmi les plus proches aux valeurs expérimentales [3]. Sachant que la fonctionnelle CAM-B3LYP possède des approches de courte portée et de longue portée (voir chapitre I). Donc, cette fonctionnelle est efficace pour des systèmes comportant un faible nombre d'électrons et un grand nombre d'électrons ; qui est le cas pour notre étude. Le choix de la base a été porté sur la 6-31G(d,p). De plus, nous avons trouvé dans le chapitre précédant (Tableau II.1) que la base cc-pVDZ donne des résultats proches des valeurs expérimentales pour des systèmes petits et symétriques. mais pour des systèmes plus grands et non symétriques nous avons trouvé que la base 6-31G(d,p) est la plus efficace .

Nous avons fait l'étude sur huit molécules. Parmi elles deux molécules du chapitre II qui sont dénommées **2b** et **4c** (voir chapitre II). Les autres sont des molécules modèles comportant les mêmes groupements accepteur et donneur (NO<sub>2</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) liés à différents chromophores constitués de 4 unités de benzène liées entre elles soit par des doubles ou par des triples liaisons. Les molécules étudiées sont reportées sur la Figure III.1.

Afin de comprendre le mécanisme de la délocalisation dans chaque structure, nous avons également effectué des calculs NBO dont nous avons exploités les résultats confinés dans les valeurs de  $E(2)$ ,  $d_{c=c}$ ,  $d_{c=c}$ ,  $E_{H-L}$  et  $\pi^*/\pi$  tels que définis antérieurement et déterminés par la fonctionnelle et la base

## CHAPITRE III REPONSE ONL DES CHROMOPHORES ALLONGES. STRUCTURES ET PROPRIETES ELECTRONIQUES.

choisies et où  $E(2)$  est l'énergie de délocalisation.  $d_{c=c}$  et  $d_{c\equiv c}$  sont les distances des liaisons centrales dans le chromophore.  $E_{H-L}$  est le gap énergétique et  $\pi^*/\pi$  est l'occupation de chaque liaison centrale comprise dans les chromophores.



**Figure III.1** molécules étudiées sur ce chapitre.

## CHAPITRE III REPONSE ONL DES CHROMOPHORES ALLONGES. STRUCTURES ET PROPRIETES ELECTRONIQUES.

Les calculs des hyperpolarisabilités statiques et des moments dipolaires totaux ont été obtenus par les équations II.2 et II.3 (voir chapitre II). Ces calculs nous ont permis de choisir la molécule possédant la réponse ONL la plus forte. Nous avons soumis cette dernière à des optimisations de géométrie en présence de différents solvants tout en gardant la même fonctionnelle combinée avec la même base. Après cela, nous avons calculé les paramètres thermodynamiques pour chaque solvant par la méthode SMD, afin de déterminer le solvant spécifique. Les longueurs d'onde d'absorption maximales  $\lambda_{\max}$ , les forces d'oscillateur correspondantes et les transitions HOMO-LUMO associées ont été calculées à l'aide de la fonctionnelle dépendante du temps TD-CAM-B3LYP.

### III.2 Résultats et discussion

Les premières hyperpolarisabilités statiques et les moments dipolaires totaux sont reportés sur le Tableau III.1 pour les huit molécules considérées présentées sur la Figure III.1 en utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP combinées la base 6-31G(d,p). Les structures correspondantes ont d'abord été optimisées en phase gazeuse. Pour les molécule modèles mm1, mm2a, mm2b, mm3a, mm3b et mm3c, nous avons testé toutes les possibilités de géométrie, par exemple pour le modèle mm2 nous avons deux possibilités, dont une possède une configuration Trans par rapport au plan de la triple liaison, c'est-à-dire les deux doubles liaisons sont de part et d'autres par rapport au plan cité-avant, l'autre structure est de configuration Cis, car les deux doubles liaisons sont du même coté par rapport au plan de la triple liaison. Sachant qu'il y a 4 possibilités de géométrie dans le modèle mm2 car le chromophore possède 2 doubles liaisons (c.a.d 2x2), mais nous avons trouvés 2 possibilités similaires. Pour le modèle mm3 qui possède 3 doubles liaisons donc 9 possibilités de géométries (c.a.d 3x3), il ne nous est resté que 3 possibilités différentes, les autres sont toutes similaires.

**Tableau III.1** Composantes des moments dipolaires ( $\mu$ ) en Debye. Composantes des hyperpolarisabilité statiques  $\beta_0$  en ( $\ast 10^{-30}$  esu) pour toutes les molécules, calculées par méthode CAM-B3LYP/6-31G(d,p).

Propriétés	2b	4c	mm1	mm2a	mm2b	mm3a	mm3b	mm3c
$\mu_x$	9.38	9.34	10.04	10.04	10.06	10.02	10.06	10.06
$\mu_y$	0.00	0.49	0.34	0.17	0.35	0.65	0.22	0.01
$\mu_z$	0.00	0.19	0.23	0.20	0.32	0.29	0.26	0.33
$\mu_{\text{tot}}$	9.38	9.36	10.05	10.04	10.07	10.04	10.06	10.07
$\beta_x$	101.05	105.30	255.56	261.35	266.74	279.84	276.38	273.85
$\beta_y$	0.00	1.56	2.10	1.22	0.47	1.42	1.77	3.08
$\beta_z$	0.01	0.25	0.10	0.66	0.00	0.02	0.38	0.01
$\beta_{\text{tot}}$	101.05	105.31	255.57	261.36	266.74	273.87	276,38	279.84

## CHAPITRE III REPONSE ONL DES CHROMOPHORES ALLONGES. STRUCTURES ET PROPRIETES ELECTRONIQUES.

---

Sur le Tableau III.1 sont présentées les composantes des hyperpolarisabilités et celles des moments dipolaires calculés avec CAM-B3LYP/6-31G(d,p). On constate clairement à partir de ces résultats pour les huit molécules que la délocalisation des électrons  $\pi$  est unidimensionnelle le long de l'axe X et ceci est confirmé à partir des valeurs des composantes  $\mu_x$  et  $\beta_x$  qui sont significatives par rapport aux autres composantes des moments dipolaires et des hyperpolarisabilités respectivement.

La comparaison entre les moments dipolaires totaux des huit molécules étudiées, montrent une constance de ces valeurs pour les six molécules mm1, mm2a, mm2b, mm3a, mm3b et mm3c, par contre, on note des écarts dans la moyenne de 0.7 Debye entre les valeurs correspondant aux molécules citées avant et celles des molécules 2b et 2c. On en déduit que l'allongement de la chaîne influe sur les moments dipolaires totaux, qui est le cas contraire à la variation de fonctions organiques.

L'évaluation des paramètres hyperpolarisabilités premières des molécules étudiées décrit bien l'amélioration de la réponse ONL et l'efficacité du point de vue transfert de charge intramoléculaire (TCI). Cependant l'exploitation des résultats de  $\beta_{tot}$  mentionnées sur le Tableau III.3, nous a permis de noter les constatations suivantes ; un faible écart de  $\beta_{tot}$  entre la molécule 2b et 4c qui est de l'ordre de  $4 \cdot 10^{-30}$  esu est observé, la différence entre les deux molécules était la substitution d'une liaison double par une liaison triple. Nous avons enregistré aussi pour les molécules mm2a et mm2b un écart de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-30}$  esu, où la différence entre les deux molécules était la variation de la géométrie (configuration). La première possède une configuration trans et l'autre cis respectivement. Les mêmes constatations ont été enregistrées entre les deux molécules mm3a et mm3c avec un écart de  $6 \cdot 10^{-30}$  esu ; mais entre les valeurs des molécules mm3b et mm3c, un écart très faible a été trouvé qui vaut  $3.46 \cdot 10^{-30}$  esu. Cette comparaison a été faite sur des isomères de configurations. Mais pour une conformation de fonction, nous avons trouvés des écarts significatifs, ce qui est le cas entre la molécule mm1 et mm2b, qui ont donné un écart de l'ordre de  $11.25 \cdot 10^{-30}$  esu ; deux autres écarts ont été enregistrés pour (mm3c, mm1) et (mm3c et mm2b) qui ont pour valeurs  $24.25 \cdot 10^{-30}$  esu et  $13 \cdot 10^{-30}$  esu. Passons à l'objectif de l'étude qui est l'allongement de la chaîne : nous avons remplacé les deux unités benzène (2b et 4c) par 4 unités benzène (mm1, mm2a, mm2b, mm3a, mm3b et mm3c), les résultats des  $\beta_{tot}$  donnent des améliorations de l'ordre de 150% à 174% en comparaison avec les molécules (2b, 4c) et les molécules (mm1, mm2a, mm2b, mm3a, mm3b et mm3c). D'après ces constatations, on déduit que la substitution d'une double liaison par une triple n'influe pas fortement sur la réponse ONL. Par contre, pour des systèmes plus grands la substitution a un effet significatif sur la réponse ONL. La variation de la géométrie par une isomérisation de configuration n'influe pas l'augmentation du TCI, sauf pour des cas exceptionnels (mm3a et mm3c). Et enfin l'allongement de la chaîne du chromophore donne des améliorations très importantes avec des pourcentages au-delà de 150% pour nos systèmes.

# CHAPITRE III REPONSE ONL DES CHROMOPHORES ALLONGES. STRUCTURES ET PROPRIETES ELECTRONIQUES.

## III.3 Analyse NBO

Les résultats de NBO sont reportés sur le Tableau III.2, les paramètres correspondants calculés sont les longueurs des liaisons centrales (C=C ou C≡C), les énergies de délocalisation E(2), les occupations des liaisons centrales  $\pi^*/\pi$  et les gaps énergétiques. En plus les valeurs des hyperpolarisabilités premières statiques sont aussi listées dans le tableau. Sachant que l'énergie E(2) définie avant est déterminée par l'équation II.7 (voir chapitre II).

**Tableau III.2**  $R_{C=C}$  et  $R_{C\equiv C}$  (Å), Gap  $\Delta E_{H-L}$  (eV), occupations  $\pi^*/\pi$ , E(2) et E(2)S-E(2)I (kcal.mol<sup>-1</sup>),  $\beta_{tot}$  (\* 10<sup>-30</sup> esu) par la CAM-B3-LYP /6-31G(d,p).

Propriétés	2b	4c	mm1	mm2a	mm2b	mm3a	mm3b	mm3c
<b>d<sub>1</sub></b>	-	-	1.21	1.34	1.34	1.34	1.34	1.34
<b>d<sub>2</sub></b>	1.21	1.34	1.34	1.21	1.21	1.34	1.34	1.34
<b>d<sub>3</sub></b>	-	-	1.21	1.34	1.34	1.34	1.34	1.34
$\pi^*/\pi$ (d <sub>1</sub> )	-	-	0.067	0.069	0.069	0.069	0.069	0.069
$\pi^*/\pi$ (d <sub>2</sub> )	0.067	0.070	0.062	0.063	0.063	0.064	0.064	0.065
$\pi^*/\pi$ (d <sub>3</sub> )	-	-	0.061	0.060	0.060	0.061	0.062	0.062
$\Delta E_{H-L}$	5.36	5.30	4.73	4.68	4.68	4.68	4.65	4.65
<b>E(2)</b>								
$\pi(C4-C5) \rightarrow \pi(C6-C7)$	21.60	20.64	17.07	18.77	18.75	17.23	17.33	17.77
$\pi(C8-C9) \rightarrow \pi(C6-C7)$	15.71	14.04	15.27	17.23	17.23	15.37	15.69	15.98
$\Delta E(2)$	5.89	6.60	1.80	1.54	1.52	1.86	1.64	1.79
$\pi^*(C4-C5) \rightarrow \pi^*(C6-C7)$	22.61	68.32	56.23	21.21	21.20	56.57	58.11	63.65
$\pi^*(C8-C9) \rightarrow \pi^*(C6-C7)$	19.05	41.59	44.60	19.67	19.66	44.68	47.66	49.89
$\Delta E(2)$	3.56	26.73	11.63	1.54	1.54	11.89	10.45	13.76
LP (N1) - $\pi^*(C2-C3)$	57.67	55.15	53.91	52.56	52.48	51.89	51.95	51.77
$\beta_{tot}$	101.05	105.31	255.57	261.36	266.74	273.87	276,38	279.84

où  $\Delta E(2) = E(2)S - E(2)I$

E(2)S et E(2)I sont les énergies de délocalisation dans les directions spontanées et inverse respectivement

## CHAPITRE III REPOSE ONL DES CHROMOPHORES ALLONGES. STRUCTURES ET PROPRIETES ELECTRONIQUES.

---

Sur le Tableau III. 2 sont reportés les distances des liaisons centrales, les occupations et les gaps énergétiques correspondants, ainsi les énergies de délocalisation d'une double liaison d'un benzène à la double liaison de la liaison centrale qui se trouve au milieu de chaque chromophore, ces énergies sont reportés sur le tableau dans la direction spontanée (c.a.d du donneur vers l'accepteur) et dans la direction inverse (c.a.d de l'accepteur vers le donneur), en plus nous avons exploité les énergies de délocalisation à l'état fondamental et à l'état excité.

Nous avons calculé les différences entre les énergies  $E(2)$  de la direction spontanée et inverse, les valeurs trouvées sont dénommées  $\Delta E(2)$ . En plus, nous avons reporté sur le tableau les résultats des énergies  $E(2)$  du doublet appartenant à l'atome d'azote du donneur vers la double liaison la plus proche. Enfin, nous avons mis une autre fois les valeurs des hyperpolarisabilités statiques des huit molécules étudiées, dans le but de mettre en évidence des linéarités entre ce paramètre et les paramètres cités avant.

Débutant par les deux paramètres qui sont : les distances des liaisons centrales et les occupations correspondantes, pour le premier paramètre nous remarquons que les distances de liaisons restent inchangées. Les doubles liaisons ont été une valeur de 1.34 Å, et les triples liaisons ont la valeur de 1.21 Å, d'où en déduit que les distances des liaisons centrales ne sont pas influencées par l'allongement de la chaîne, ni par la substitution par des fonctions. La comparaison entre les valeurs des occupations pour les huit molécules donne des écarts très faibles, mais pour une seule molécule allongée, nous remarquons que les occupations diminuent plus on s'éloigne du donneur, et c'est le cas pour les six molécules (mm1, mm2a, mm2b, mm3a, mm3b, mm3c).

Pour le paramètre du gap énergétique  $\Delta E_{H-L}$ , on constate que plus les valeurs de  $\beta_{tot}$  augmentent, plus les valeurs des gaps énergétiques diminuent, donc elles sont inversement proportionnelles. En plus nous avons trouvé une linéarité parfaite entre les hyperpolarisabilités statiques et les gaps énergétiques pour les huit molécules pour lesquelles nous avons enregistré à partir de la Figure III.2 un coefficient de régression de l'ordre de 0.9956.

L'exploitation des résultats de  $E(2)$  est primordiale pour la compréhension du mécanisme du transfert de charge intramoléculaire TCI, afin de définir la trajectoire de ce dernier. D'après les résultats obtenus à l'état fondamental, on constate des diminutions significatives des valeurs de  $E(2)$  dans la direction spontanée lors de l'allongement de la chaîne, par contre les valeurs de  $E(2)$  dans la direction inverse donnent des écarts très faibles lors du phénomène cité avant. Cela est confirmé par la comparaison des valeurs  $E(2)$  des deux molécules 2b et 4c avec les valeurs obtenues pour les six autres molécules. Nous avons enregistré des écarts entre les deux dans l'intervalle de 2.83 et 4.53 kcal.mol<sup>-1</sup>. Les différences des énergies  $E(2)_S$  et  $E(2)_I$  nous ont donné les valeurs  $\Delta E(2)$ . Ces dernières sont

## CHAPITRE III REPONSE ONL DES CHROMOPHORES ALLONGES. STRUCTURES ET PROPRIETES ELECTRONIQUES.

---

représentatives de la dominance de la délocalisation dans le sens spontané ou bien inverse. Les résultats obtenus montrent pour les deux molécules 2b et 4c des valeurs de  $\Delta E(2)$  de l'ordre de 5.80 et 6.60 kcal.mol<sup>-1</sup> respectivement, par contre pour les six autres molécules les valeurs ont été plus faibles par rapport aux valeurs citées avant, l'intervalle des  $\Delta E(2)$  des six molécules restantes se situe entre 1.54 et 1.86 kcal.mol<sup>-1</sup>.

Passons aux valeurs des  $\Delta E(2)$  pour les états excités, nous avons enregistré les mêmes constatations sauf que dans ce cas nous devons séparer les molécules en deux familles, la première est celle comportant une triple liaison au centre du chromophore, les molécules appartenant à cette famille sont : 2b, mm2a, mm2b, pour lesquelles les  $\Delta E(2)$  sont faibles entre 3.56 et 1.54 kcal.mol<sup>-1</sup>. La deuxième famille est celle où les molécules comportent une double liaison au milieu du chromophore, les molécules appartenant à cette famille sont : 4c, mm1, mm3a, mm3b et mm3c pour lesquelles les  $\Delta E(2)$  sont significatives entre 10.45 et 26.73 kcal.mol<sup>-1</sup>. Sachant que les excitations faites aux niveaux des triples liaisons sont faibles par rapport à celles des doubles liaisons, on constate pour la première famille les écarts qui sont de l'ordre de 2.02 kcal.mol<sup>-1</sup>, d'autres écarts pour la deuxième famille ont été enregistrés dans l'intervalle situé entre 16.28 et 13.97 kcal.mol<sup>-1</sup>. Donc, on remarque que les écarts  $\Delta E(2)$  sont plus significatifs dans le cas des états excités par rapports aux états fondamentaux. Nous avons cherché aussi à déterminer la linéarité entre les hyperpolarisabilités statiques et les écarts  $\Delta E(2)$  des états fondamentaux et excités, nous avons tracés pour ceci les courbes correspondantes reportées sur les deux figures : Figure III.4 et Figure III.5, ces dernières nous ont donné des coefficients de régression de la famille 1 et 2 des états fondamentaux et excités de l'ordre de 0.9988, 0.9801, 0.9984 et 0.9217 respectivement.

Le dernier paramètre étudié est l'énergie  $E(2)$  de la délocalisation LP (N1) -  $\pi^*$ (C2-C3), il révèle une diminution des valeurs correspondant aux huit molécules lors de l'allongement de la chaîne, ainsi une linéarité un peu faible a été trouvée entre ce paramètre et le paramètre d'hyperpolarisabilité statique, la courbe correspondante est schématisée sur la Figure III.3, elle a donné un coefficient de régression qui vaut 0.8158.

D'après toutes les constatations citées ci-dessus, on déduit que lorsque les chromophores sont petits, les effets donneurs sont puissants par rapport aux effets accepteur, mais lorsque les chromophores sont allongés les effets donneurs et accepteurs deviennent presque similaires, en plus des équilibres de délocalisation seront établis entre les directions spontanée et inverse, ces équilibres augmentent la réponse ONL en terme du paramètre hyperpolarisabilité statique. En plus, la diminution de l'énergie  $E(2)$  de la délocalisation LP (N1) -  $\pi^*$ (C2-C3) en fonction de l'allongement de la chaîne, nous montre que la diminution de la force du donneur est efficace pour augmenter la réponse ONL. Cependant,



## CHAPITRE III REPONSE ONL DES CHROMOPHORES ALLONGES. STRUCTURES ET PROPRIETES ELECTRONIQUES.

quand l'effet donneur est puissant par rapport à l'effet accepteur il faut augmenter la distance entre les deux pour augmenter  $\beta_0(\text{tot})$ , et on suppose qu'il y a une limite à cet allongement. On déduit aussi des linéarités entre le paramètre  $\beta_0(\text{tot})$  et les paramètres  $\Delta E_{\text{H-L}}$ ,  $\Delta E(2)$ ,  $\Delta E(2)^*$  et  $E(2) \text{ LP(N1)} - \pi^*(\text{C2-C3})$ .

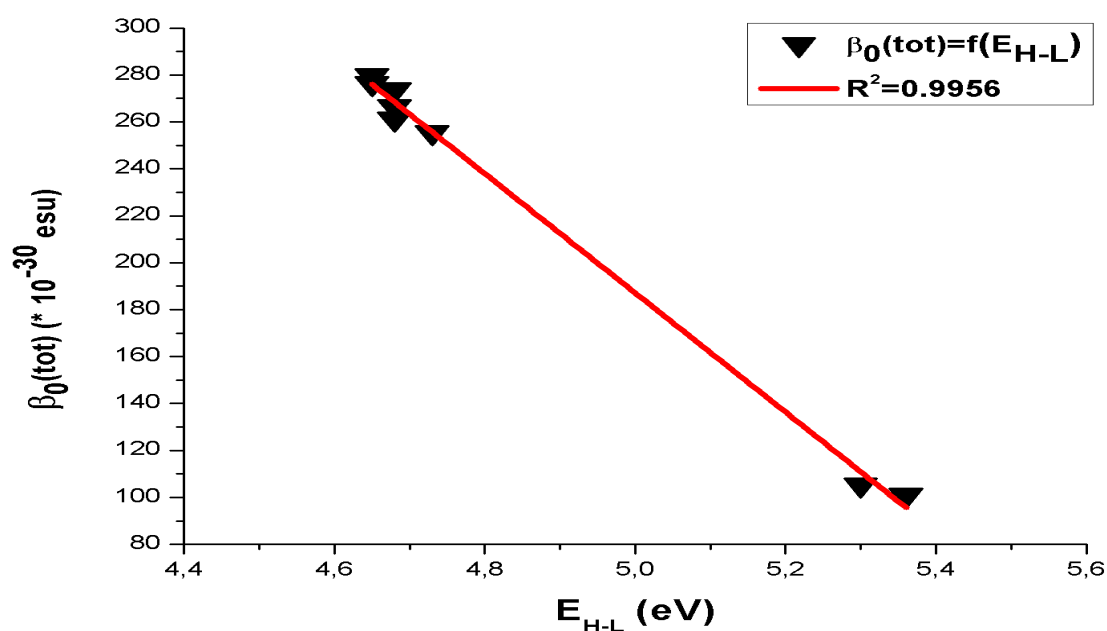


Figure III.2 Relation entre  $\beta_0(\text{tot})$  et les gaps énergétiques calculés par la CAM-B3LYP/6-31G(d,p)

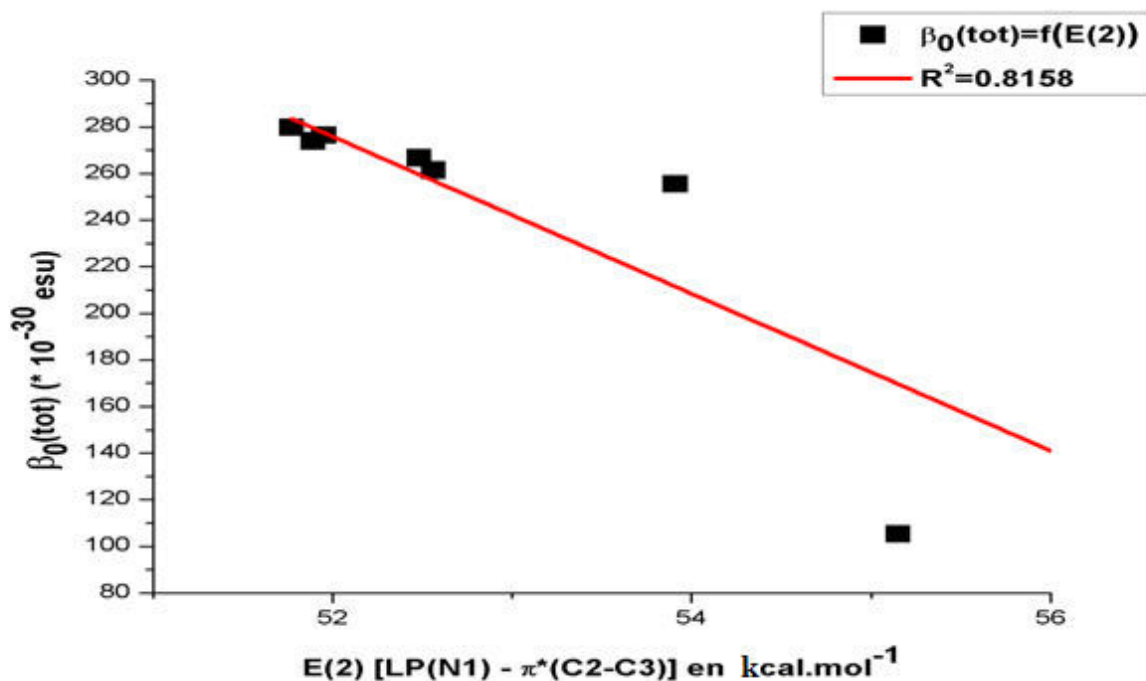
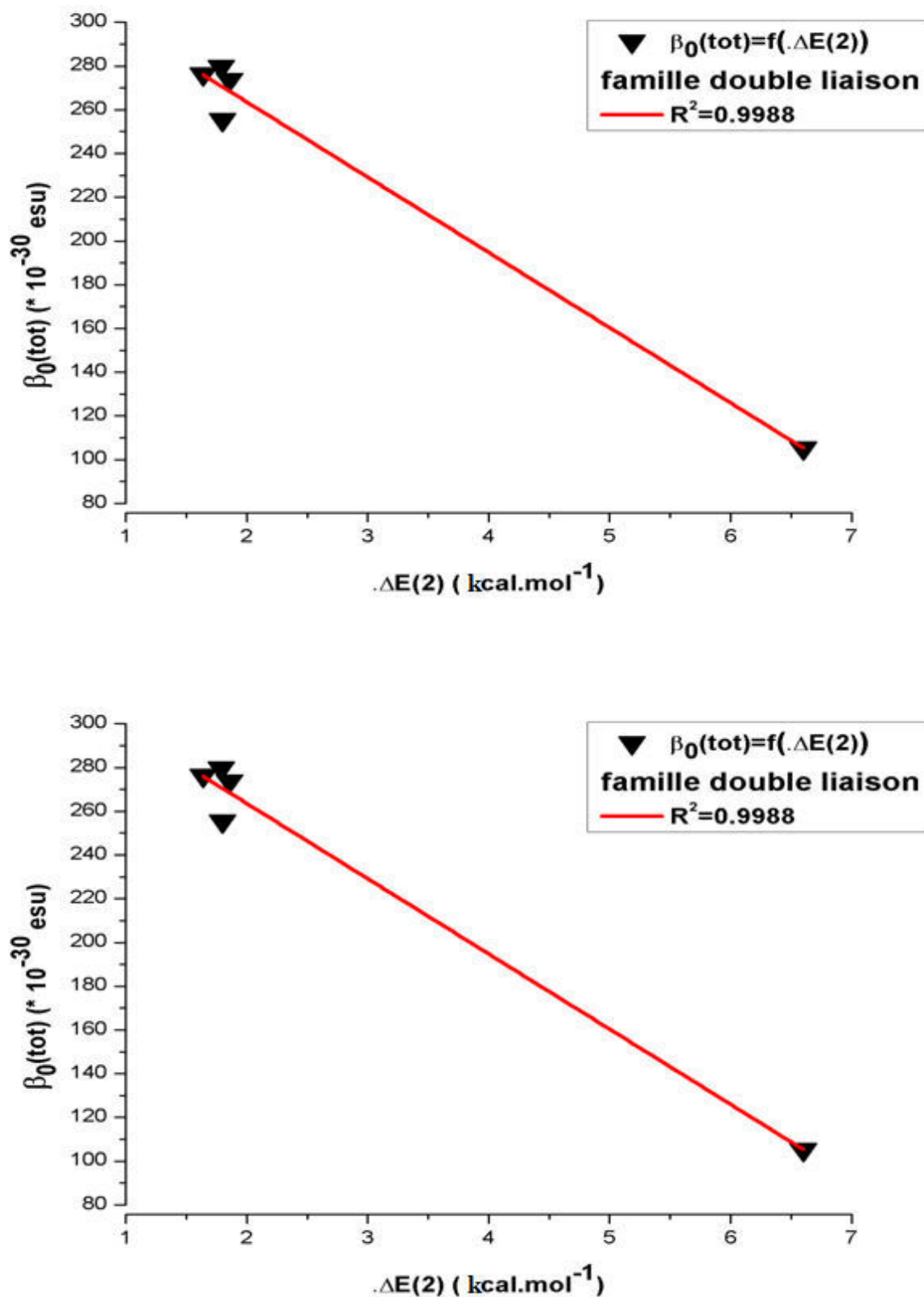


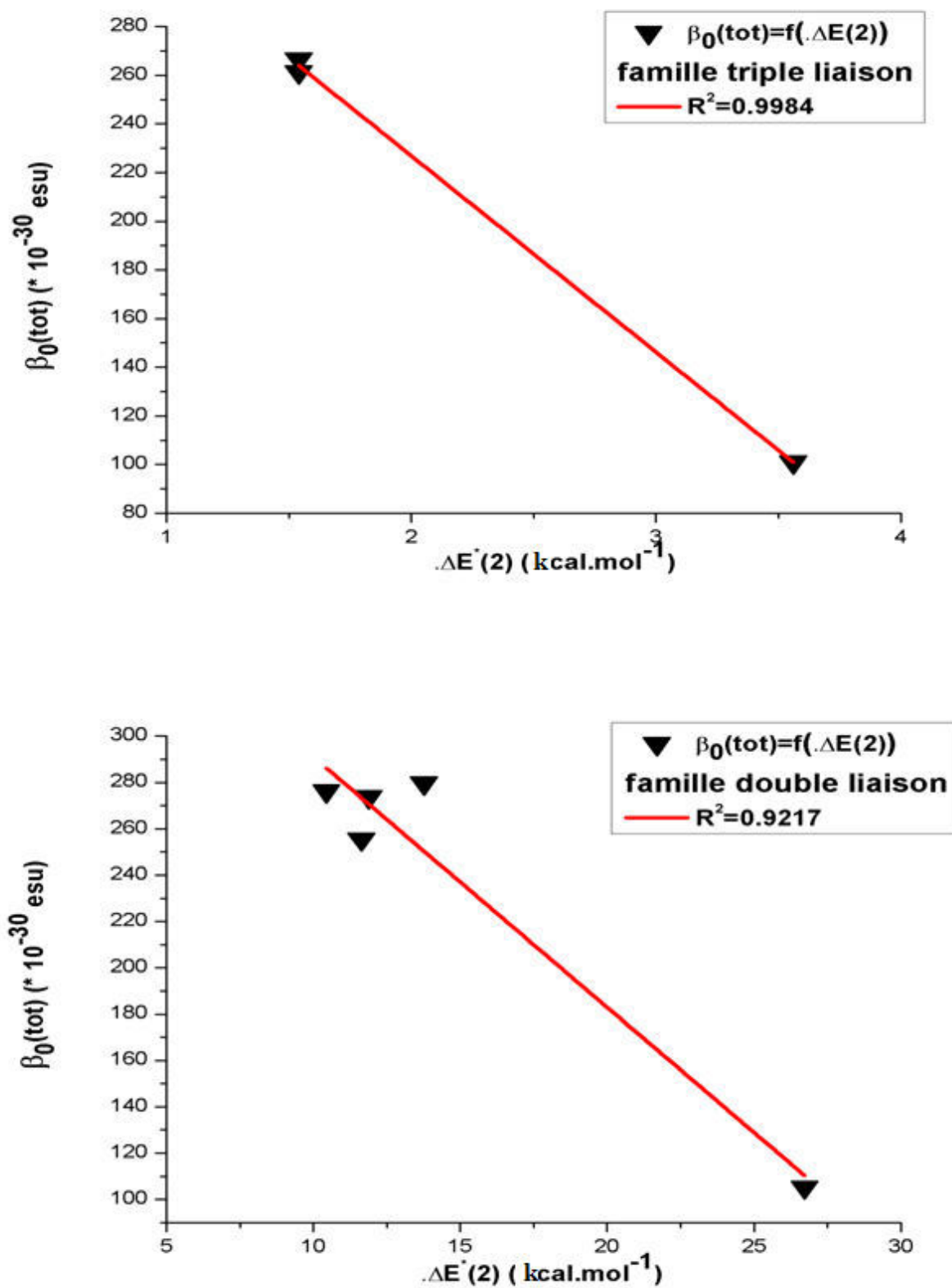
Figure III.3 Relation entre  $\beta_0(\text{tot})$  et les énergies  $E(2) \text{ [LP(N1)-}\pi^*(\text{C2-C3})]$  calculés par la CAM-B3LYP/6-31G(d,p)

# CHAPITRE III REPONSE ONL DES CHROMOPHORES ALLONGES. STRUCTURES ET PROPRIETES ELECTRONIQUES.



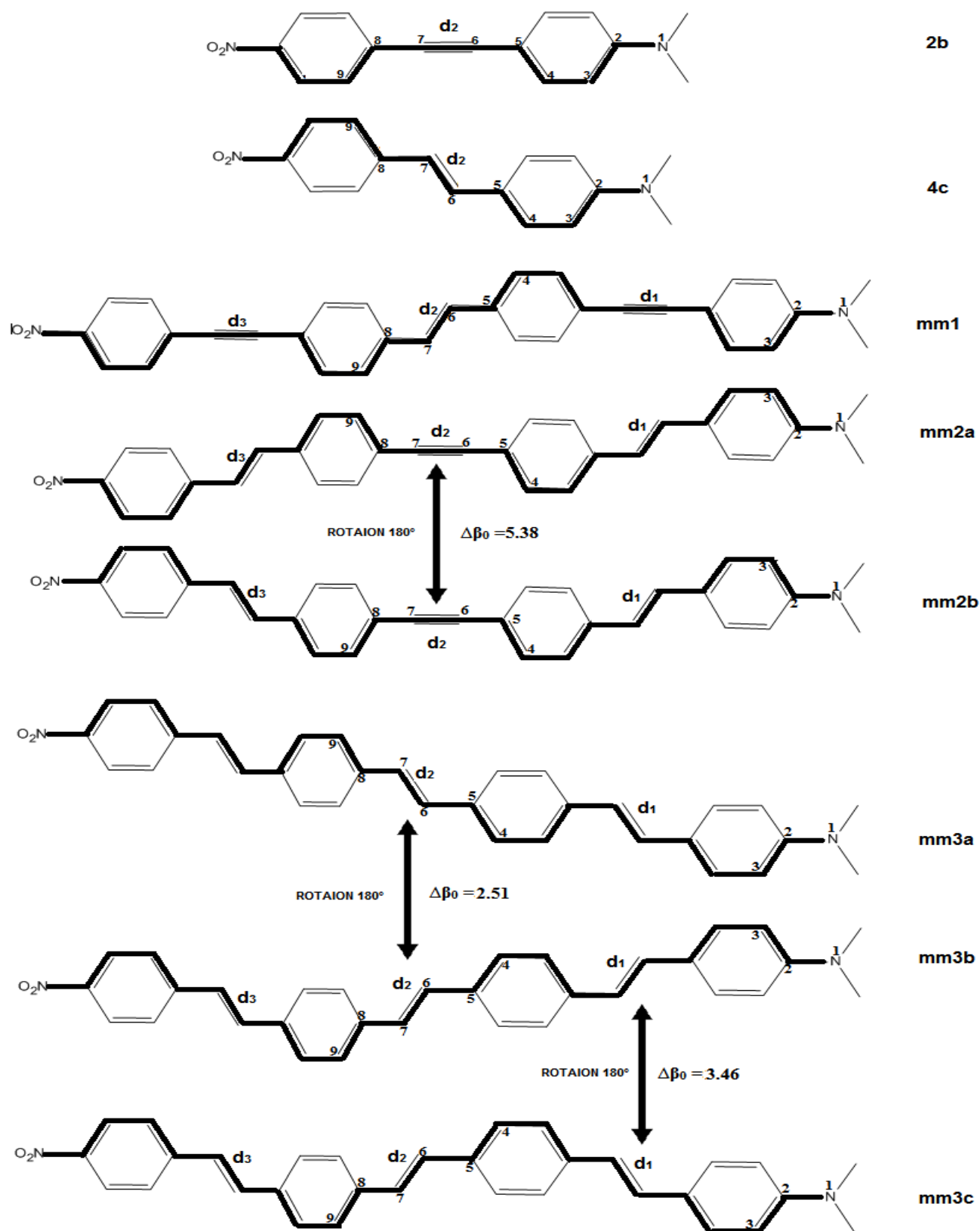
*Figure III.4* Relation entre  $\beta_0(\text{tot})$  et les énergies  $\Delta E(2)$  de la famille des triples et doubles liaisons calculés par la CAM-B3LYP/6-31G(d,p)

### CHAPITRE III REPONSE ONL DES CHROMOPHORES ALLONGES. STRUCTURES ET PROPRIETES ELECTRONIQUES.



*Figure III.5 Relation entre  $\beta_0(\text{tot})$  et les énergies  $\Delta E^*(2)$  de la famille des triples et doubles liaisons calculés par la CAM-B3LYP/6-31G(d,p)*

## CHAPITRE III REPONSE ONL DES CHROMOPHORES ALLONGES. STRUCTURES ET PROPRIETES ELECTRONIQUES.



**Figure III.6** Schéma représentatif des trajectoires des délocalisations, indices des liaisons centrales et numérotation des atomes prises en considération dans le Tableau III.2

## CHAPITRE III REPONSE ONL DES CHROMOPHORES ALLONGES. STRUCTURES ET PROPRIETES ELECTRONIQUES.

La figure III.6 montre les trajectoires de délocalisations (traits gras) des molécules étudiées par une étude NBO en tenant compte les énergies de délocalisation  $E(2)$  entre le doublet de l'azote appartenant au donneur et les doubles liaisons des unités de benzène et des chromophores en plus les triples liaisons des chromophores jusqu'atteindre l'accepteur. Après cela, nous avons suivi la trajectoire dans la direction inverse qui est identique à la direction spontanée.

Commençons par les deux molécules les moins allongées qui sont les molécules 2b et 4c : on constate pour la molécule 2b que la trajectoire de la délocalisation est du même coté par rapport à la triple liaison, par contre elle est de part et d'autre par rapport à la double liaison pour la molécule 4c. D'où ces deux trajectoires sont réalisées dans des molécules plus stables. Concernant les molécules modèles mm1, mm2a, mm2a, mm3a, mm3b et mm3c, on constate pour la molécule mm1 que la délocalisation est dirigée du donneur vers l'accepteur, elle est de part et d'autre par rapport à la triple liaison  $d_1$  et la double liaison  $d_2$ , mais pour la triple liaison  $d_3$  elle se trouve du même coté, donc la trajectoire est cohérente pour les deux liaisons  $d_2$  et  $d_3$  mais pour  $d_1$  elle n'est dans le bon sens (cas de la molécule 2b). Un autre phénomène a été remarqué pour les deux molécules mm2a et mm2b, pour lesquelles nous avons noté pour la molécule mm2a une trajectoire qui se situe de part et d'autre pour toutes les liaisons  $d_1$ ,  $d_2$  et  $d_3$ , par contre pour la molécule mm2b, nous avons constaté une trajectoire similaire sauf pour la triple liaison, où la trajectoire se trouve du même coté, donc la deuxième molécule a obéi à la stabilité des molécules citées avant (2b et 4c). En plus nous avons enregistré un écart de  $5.38 \cdot 10^{-30}$  esu entre ces deux structures, sachant que nous avons fait une rotation de la triple liaison de la molécule mm2a pour obtenir la molécule mm2b, c'est-à-dire que le changement de la géométrie a abouti à une amélioration ONL. Ainsi, d'après le tableau III.2 nous avons trouvé que la molécule mm2b donne une valeur de  $\beta$  plus élevée que celle de la molécule mm2a et cela est dû à la stabilité de la molécule citée avant. Les trois dernières molécules sont similaires, possédant trois doubles liaisons aux niveaux de leurs chromophores. Mais ils ont des géométries différentes. L'ordre décroissant de la réponse ONL de ces trois molécules en terme de  $\beta_0(\text{tot})$  est reporté sur le tableau ci-dessous. Les trajectoires correspondants du donneur vers l'accepteur (c'est-à-dire passant par  $d_1$  en premier  $d_2$  après  $d_3$ ) sont comme suit:

mm3a			mm3b			mm3c		
$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_1$	$d_2$	$d_3$
Même coté	De part et d'autre	Même coté	Même coté	De part et d'autre	De part et d'autre	De part et d'autre	De part et d'autre	De part et d'autre
$\beta_0(\text{tot})$	$\text{mm3c} > \text{mm3b} > \text{mm3a}$							

## CHAPITRE III REPONSE ONL DES CHROMOPHORES ALLONGES. STRUCTURES ET PROPRIETES ELECTRONIQUES.

---

Donc, on voit clairement que la molécule qui a obéit à la stabilité de la trajectoire, c'est elle qui a donné la réponse ONL la plus élevée.

En résumé, pour des concevoir des systèmes modèles il faut suivre la trajectoire suivante : la direction du même coté pour les triples liaisons et de part et d'autre pour les doubles liaisons pour des améliorations bonne dans la réponse ONL. D'où la réalisation de ce phénomène se fait par les rotations.

### III.4 Analyse des orbitales frontières

Dans cette partie, nous avons reporté les résultats des orbitales frontières en tenant compte de l'étude des orbitales HOMO-LUMO et des Surfaces de potentiels Electroniques Moléculaires (MESP). Ces derniers ont été calculés pour les huit molécules dans les états fondamentaux et les états excités. Les résultats sont présentés sur la Figure III.7. La méthode est utile pour déterminer la polarité d'une molécule donnée et elle fournit également des informations sur la réactivité en tenant compte des sites électrophile et nucléophile (voir Chapitre II). Les orbitales HOMO-LUMO des molécules citées avant ont été calculées de la même façon des calculs MESP.

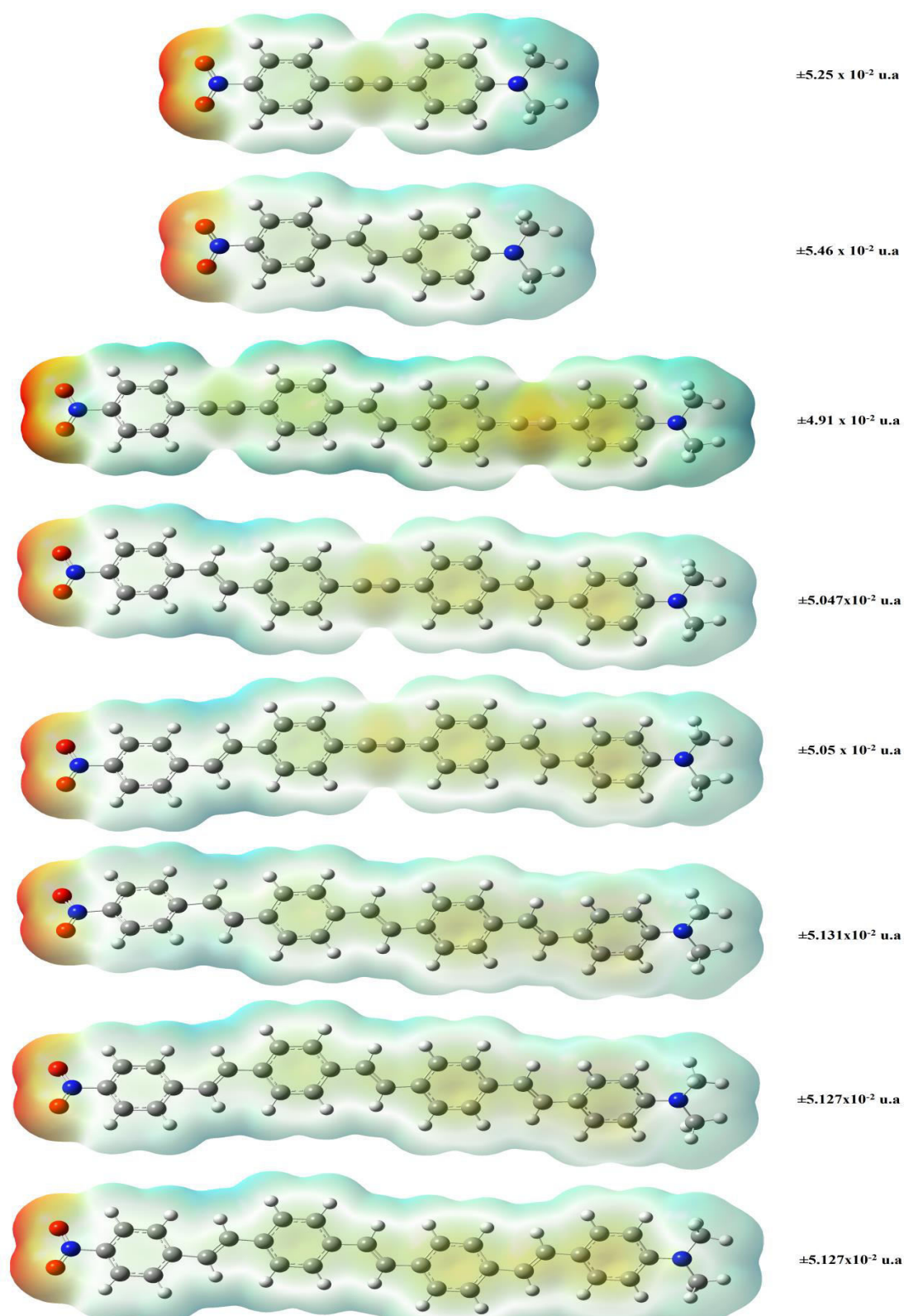
Les MEPS ont été calculés en utilisant une valeur de 0,02 u.a pour l'isodensité. Sur la Figure III.7, la couleur rouge est représentative d'une charge négative, alors que le bleu fait référence à une charge positive et une couleur verte pour la charge neutre, on trouve d'autres couleurs sur la carte MESP telles que le jaune et l'orange. Le potentiel diminue selon l'ordre décroissant suivant : rouge < orange < jaune < vert < bleu [4]. Selon la Figure III.7, la charge positive est concentrée sur le groupement donneur et la charge négative sur le groupement accepteur, le chromophore et les atomes d'hydrogène sont neutres. Cela signifie que la délocalisation électronique provoque un épuisement du groupement donneur et un enrichissement du groupe accepteur en charge négative. Cependant, pour les molécules 1b et 1c, nous avons vu une charge orange sur tout les chromophores sauf la molécule 4c, cette couleur est apparente pour les régions proches du donneur, en plus nous avons remarqué une couleur orange persistante sur le groupement éthyle de la molécule mm1, cette couleur représente une densité électronique négative non-chargé c'est-à-dire le transfert de charge entre les doubles et triples liaisons. D'après ces constatations la théorie de Förster (Chapitre II) est confirmée pour ce type de système.

Nous avons exploités les paramètres des densités électroniques pour chaque molécule, où nous avons remarqué une diminution des densités électroniques entre les molécules petites (2b et 4c) et les molécules allongées (mm1, mm2a, mm2b, mm3a, mm3b et mm3c), les écarts correspondants se situent dans l'intervalle de  $0.33 \times 10^{-2}$  à  $0.55 \times 10^{-2}$  u.a. On en déduit que l'allongement de la chaîne fait



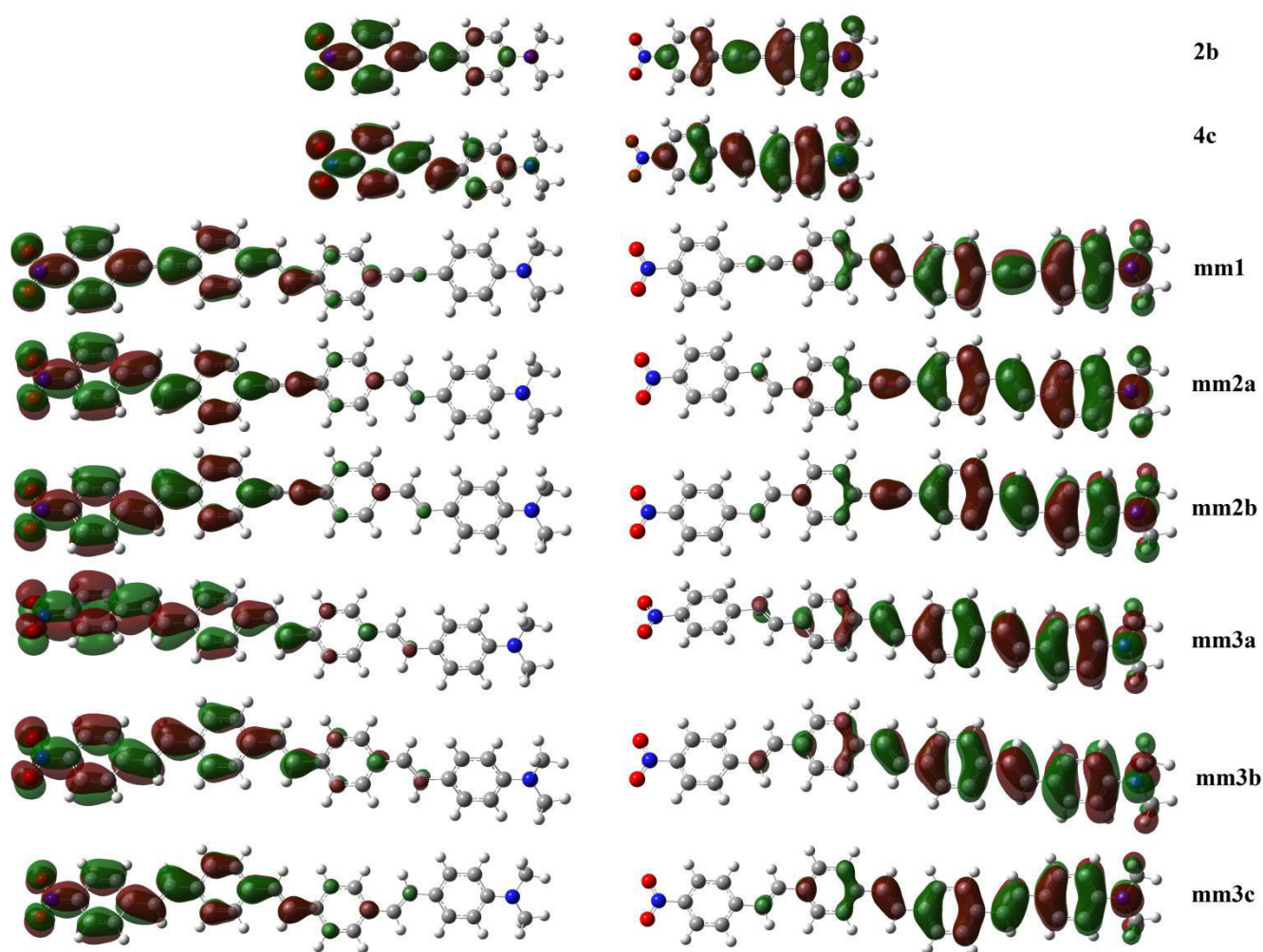
## CHAPITRE III REPOSE ONL DES CHROMOPHORES ALLONGES. STRUCTURES ET PROPRIETES ELECTRONIQUES.

diminuer la densité électronique globale, à l'exception de la densité du donneur, qui été plus forte que celle de l'accepteur (voir analyse NBO).



*Figure III.7 MEPS des huit molécules avec les énergies des densités électroniques totales correspondants calculées par la CAM-B3LYP/6-31G(d,p)*

## CHAPITRE III REPOSE ONL DES CHROMOPHORES ALLONGES. STRUCTURES ET PROPRIETES ELECTRONIQUES.



*Figure III.8 Orbitales HOMO-LUMO des huit molécules, les orbitales HOMO sont à droite, les orbitales LUMO sont à gauche, les orbitales sont calculées par la CAM-B3LYP/6-31G(d,p)*

Notons que la densité électronique totale n'est pas influencée par le volume ou le nombre d'atomes de la molécule, mais elle est influencée par les densités électroniques des groupements donneurs et accepteurs et la distance les séparant.

La Figure III.8 reporte les orbitales frontière HOMO-LUMO des molécules étudiées, où les orbitales qui se trouvent à droite ont la nature HOMO et qui sont à gauche ont la nature LUMO. Nous avons remarqué que les orbitales HOMO pour les deux molécules 2b et 4c entourent les groupements donneurs diméthyle-amine jusqu'à la fin des chromophores, donc les groupements accepteurs ne font pas partie des densités HOMO. Par contre les orbitales LUMO entourent les totalités des molécules en éliminant les groupements donneurs. Les six molécules restantes révèlent des caractères différents par rapport à ceux citées avant ; où les densités HOMO et LUMO entourent les moitiés des molécules, les premières moitiés débutent du groupement donneur à une partie du chromophore, les deuxièmes



## CHAPITRE III REPONSE ONL DES CHROMOPHORES ALLONGES. STRUCTURES ET PROPRIETES ELECTRONIQUES.

débutent du groupement accepteur à l'autre partie du chromophore. Cela signifie que l'équilibre est réalisé entre les groupements donneurs et accepteurs, ce qui a été prouvé dans l'analyse NBO.

### III.5 Effet de solvation

Tous les résultats concernant les transitions verticales telles que leurs longueurs d'onde maximales  $\lambda_{\max}$ , les forces de l'oscillateur. En plus, les énergies de Gibbs de solvation  $\Delta G_{\text{solv}}$  et les valeurs NBO dans les différents solvants pour une seule molécule mm3c sont rassemblés sur le Tableau III.3. Les calculs correspondant aux deux premiers paramètres sont réalisés en utilisant la méthode TD-DFT combinant la fonctionnelle CAM-B3LYP avec la base 6-31G(d,p). Les deux derniers paramètres ont été calculés par la méthode SMD et l'approche NBO. Les structures ont toutes été tout d'abord optimisées dans différents solvants, en utilisant le modèle IEF-PCM.

**Tableau III.3**  $\Delta G_{\text{solv}}$  (kcal·mol<sup>-1</sup>),  $E(2)$  (kcal·mol<sup>-1</sup>),  $\lambda_{\max}$  (nm), les forces d'oscillateurs  $f$  calculés par la TD-CAM-B3LYP/6-31G(d,p) avec IEF-PCM à différents solvants pour la molécule mm3c,  $T_{\text{eb}}$  (°C).

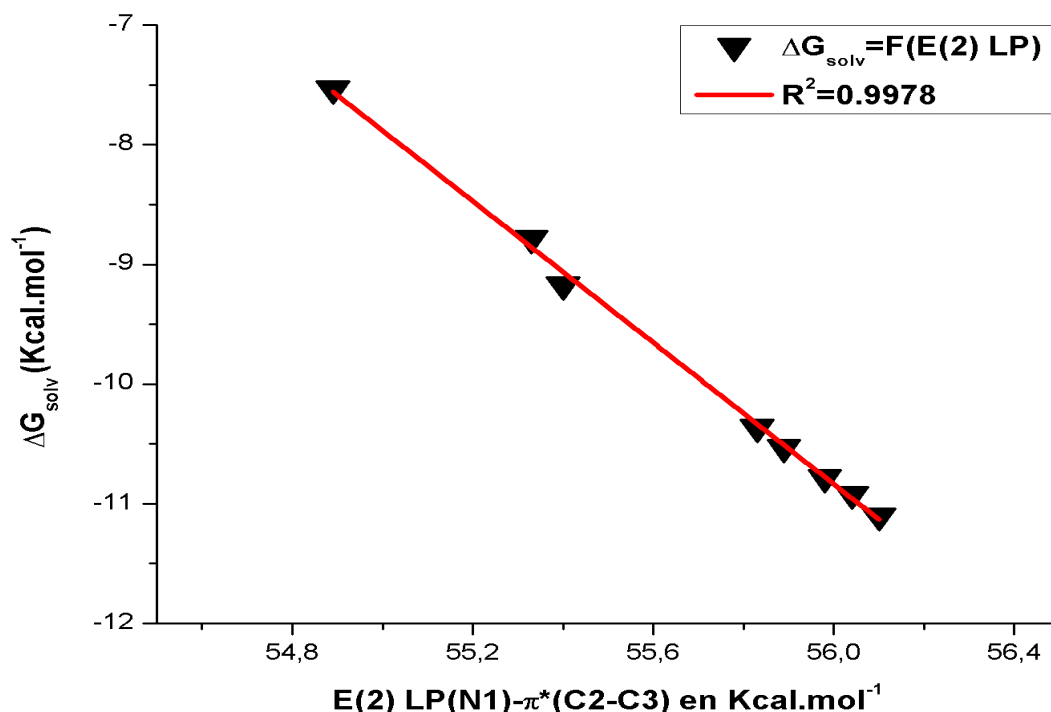
Propriétés	$\Delta G_{\text{solv}}$	NBO (i)	NBO (j)	$E(2)$	$\lambda_{\max}$	$f$	$T_{\text{eb}}$
<b>Isolé</b>	-	LP (N1)	$\pi^*$ (C2-C3)	55.15	304.94	0.27	-
		$\pi$ (C4-C5)	$\pi^*$ (C6-C7)	20.64			
<b>Ethanol</b>	-10.53	LP (N1)	$\pi^*$ (C2-C3)	55.89	402.43	3.21	78
		$\pi$ (C4-C5)	$\pi^*$ (C6-C7)	19.82			
<b>Chloroforme</b>	-7.53	LP (N1)	$\pi^*$ (C2-C3)	54.89	403.04	3.21	20
		$\pi$ (C4-C5)	$\pi^*$ (C6-C7)	19.71			
<b>Acétonitrile</b>	-10.78	LP (N1)	$\pi^*$ (C2-C3)	55.98	402.19	3.21	82
		$\pi$ (C4-C5)	$\pi^*$ (C6-C7)	19.83			
<b>Acétone</b>	-10.36	LP (N1)	$\pi^*$ (C2-C3)	55.83	402.34	3.21	56
		$\pi$ (C4-C5)	$\pi^*$ (C6-C7)	19.81			
<b>Dichlorométhane</b>	-9.17	LP (N1)	$\pi^*$ (C2-C3)	55.40	403.09	3.22	40
		$\pi$ (C4-C5)	$\pi^*$ (C6-C7)	19.75			
<b>DMSO</b>	-10.92	LP (N1)	$\pi^*$ (C2-C3)	56.04	403.5	3.227	189
		$\pi$ (C4-C5)	$\pi^*$ (C6-C7)	19.84			
<b>THF</b>	-8.78	LP (N1)	$\pi^*$ (C2-C3)	55.33	402.7	3.21	66
		$\pi$ (C4-C5)	$\pi^*$ (C6-C7)	19.77			
<b>Water</b>	-11.10	LP (N1)	$\pi^*$ (C2-C3)	56.10	402	3.20	100
		$\pi$ (C4-C5)	$\pi^*$ (C6-C7)	19.84			

Les résultats du premier paramètre  $\Delta G_{\text{solv}}$  reportés sur le Tableau III.3, montrent tous des valeurs négatives, ce qui confirme la solvation de la molécule mm3c considérée comme soluté avec tous les solvants. D'après les résultats, on constate que les trois solvants : Chloroforme, Dichlorométhane et

## CHAPITRE III REPOSE ONL DES CHROMOPHORES ALLONGES. STRUCTURES ET PROPRIETES ELECTRONIQUES.

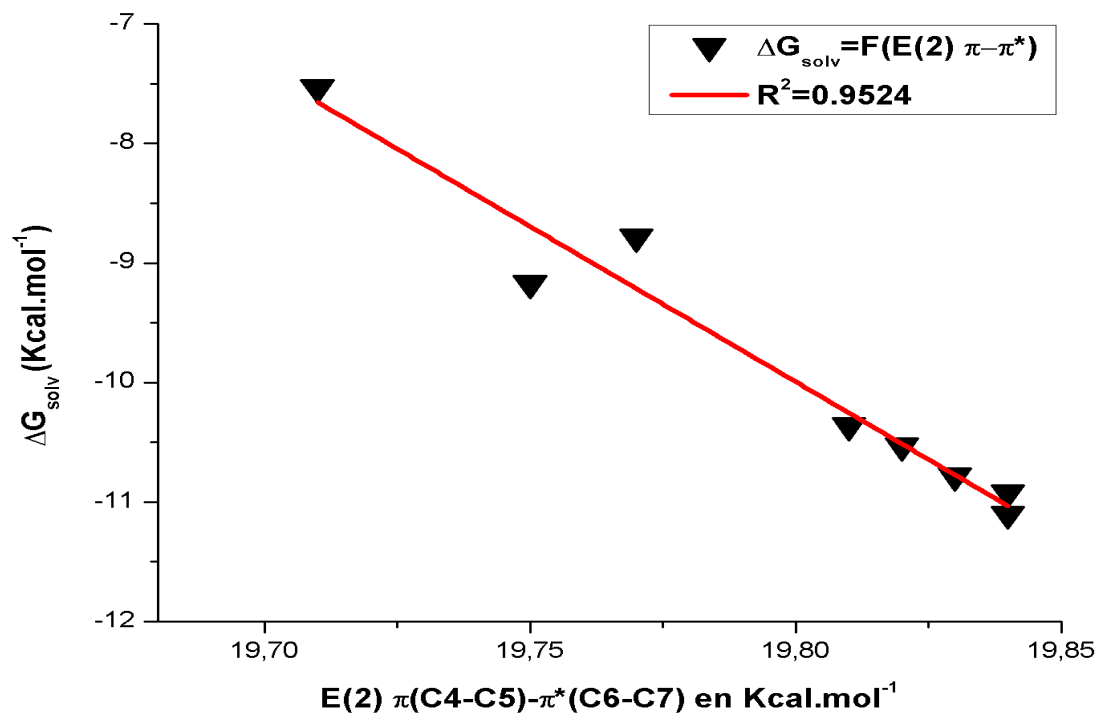
THF donnent des valeurs plus grandes que celles des autres solvants. Par contre, les cinq solvants restants donnent des valeurs plus élevées dans l'intervalle de -10.53 à -11.10 kcal.mol<sup>-1</sup>. D'après la littérature la valeur de  $\Delta G_{\text{solv}}$  la plus faible est appropriée pour le solvant spécifique (voir Chapitre II). Ce caractère est réservé pour le solvant qui a donné la valeur la plus faible qui vaut -11.10 kcal.mol<sup>-1</sup>, donc le solvant spécifique pour cette molécule est l'eau.

Les paramètres NBO ont donné des informations très importantes sur l'influence de la délocalisation en fonction de la variation des solvants en comparaison avec les valeurs de la molécule isolée. Les paramètres NBO exploités sont : les énergies des délocalisations E(2) du doublet non liant de l'azote appartenant au donneur vers la double liaison à proximité du chromophore [LP (N1) -  $\pi^*$ (C2-C3)], et les énergies de délocalisation E(2) des doubles liaisons du premier benzène lié au donneur à la double liaison d<sub>1</sub> (voir Figure III.3) [ $\pi$ (C4-C5)-  $\pi^*$ (C6-C7)] . Les deux paramètres en présence des solvants ont donné des linéarités avec les valeurs de  $\Delta G_{\text{solv}}$  (Figure III.9 et Figure III.10) qui ont reproduit des coefficients de régression de l'ordre de 0.9978 et 0.9524 pour E(2) [LP (N1) -  $\pi^*$ (C2-C3)] et E(2) [ $\pi$ (C4-C5)-  $\pi^*$ (C6-C7)] respectivement, ce qui confirme l'influence du donneur et du chromophore par la variation des solvants.



**Figure III.9** Relation entre  $\Delta G_{\text{solv}}$  et les énergies E(2) [LP(N1)- $\pi^*$ (C2-C3)] calculées par la CAM-B3LYP/6-31G(d,p)

## CHAPITRE III REPONSE ONL DES CHROMOPHORES ALLONGES. STRUCTURES ET PROPRIETES ELECTRONIQUES.



**Figure III.10** Relation entre  $\Delta G_{solv}$  et les énergies  $E(2)$  [ $\pi(C4-C5)-\pi^*(C6-C7)$ ] calculées par la CAM-B3LYP/6-31G(d,p)

En plus, nous avons enregistré des augmentations au niveau des énergies  $E(2)$  pour les deux délocalisations en faisant la comparaison entre l'état isolé et les états en présence des solvants. Sauf pour le solvant chloroforme, une diminution a été enregistrée pour les deux énergies  $E(2)$  citées avant entre l'état isolé et solvaté. Les longueurs d'ondes maximales  $\lambda_{max}$ , les forces d'oscillateurs correspondantes sont légèrement influencées par la variation des solvants. Par contre, la comparaison entre l'état isolé et les états solvatés a donné des augmentations significatives pour les deux paramètres cités avant, ce qui confirme l'amélioration du TCI par l'ajout des solvants.

Nous avons ajouté un paramètre en plus celui des températures d'ébullition de chaque solvant, ce paramètre est très important pour le choix du solvant pour des applications ONL. D'après la littérature, les échantillons préparés expérimentalement pour des applications ONL sont des films. La fabrication des ces derniers ce fait par la dissolution de la molécule push-pull dans un solvant. La solution obtenue est déposée entre deux lames pour réaliser le film, dans cette étape une évaporation complète du solvant aura lieu pendant 48 heures, pour éliminer toute trace du solvant. Donc, le choix du solvant dans de telles conditions est très critique, dont il faut avoir la miscibilité totale de la molécule dans le solvant ainsi que la volatilité de ce dernier. En l'occurrence, dans notre cas l'eau était le solvant

## CHAPITRE III REPOSE ONL DES CHROMOPHORES ALLONGES. STRUCTURES ET PROPRIETES ELECTRONIQUES.

---

spécifique pour cette molécule, mais il possède une température d'ébullition élevée par rapport aux trois solvants qui ont donné des valeurs de  $\Delta G_{\text{solv}}$  proche de l'eau, ces solvants (éthanol, acétonitrile, acétone et DMSO) ont des températures d'ébullition de l'ordre de 78, 82, 56 et 189°C respectivement. D'après les résultats de  $\Delta G_{\text{solv}}$  et des températures d'ébullition des solvants cités- avant, notre choix s'est porté sur les trois solvants (éthanol, acétonitrile et acétone), car ils ont des  $T_{\text{eb}} < 100^\circ\text{C}$ , ce qui leur donne un caractère volatil par rapport à l'eau. Enfin, le solvant Eau est favorable pour des calculs des spectres UV-vis, mais pour des applications ONL les trois solvants appropriés sont l'éthanol, l'acétonitrile et l'acétone.

### Conclusion

Ce chapitre traite des calculs de la première hyperpolarisabilité statique  $\beta_0$  pour huit molécules push-pull. Les résultats ont été calculés CAM-B3LYP/6-31G(d,p), le choix de la fonctionnelle et la base ont été pris à partir des travaux du chapitre II et de M. Zouaoui *et al.* [3]. Cette étude nous a montré que la substitution d'une double liaison par une triple n'influe pas fortement sur la réponse ONL. Par contre, pour des systèmes plus grands la substitution a un effet significatif sur la réponse ONL. La variation de la géométrie par une isomérisation de configuration n'influe pas sur l'augmentation du TCI, sauf pour des cas exceptionnels (mm3a et mm3c). Et enfin l'allongement de la chaîne du chromophore donne des améliorations très importantes avec des pourcentages au-delà de 150% pour nos systèmes.

D'après l'analyse NBO nous avons trouvé que lorsque les chromophores sont petits, les effets donneurs sont puissants par rapport aux effets accepteurs, mais lorsque les chromophores sont allongés les effets donneurs et accepteurs deviennent presque similaires. En plus des équilibres de délocalisation seront établis entre les directions spontanées et inverses, cet équilibre augmente la réponse ONL en terme de paramètre hyperpolarisabilité statique. En plus, la diminution de l'énergie  $E(2)$  de la délocalisation LP (N1) -  $\pi^*(\text{C2}-\text{C3})$  en fonction de l'allongement de la chaîne, nous a montré que la diminution de la force du donneur est efficace pour augmenter la réponse ONL. Cependant, quand l'effet donneur est puissant par rapport à l'effet accepteur il faut augmenter la distance entre ces deux groupements pour améliorer la réponse ONL. Nous avons trouvé aussi des linéarités entre le paramètre  $\beta_0(\text{tot})$  et les paramètres  $\Delta E_{\text{H-L}}$ ,  $\Delta E(2)$ ,  $\Delta E(2)^*$  et  $E(2)$  LP(N1) -  $\pi^*(\text{C2}-\text{C3})$ .

Nous avons aussi déterminé que la trajectoire de la délocalisation sur les deux chromophores stilbène et diphényle acétylène se fait du même côté par rapport à la triple liaison et de part et d'autre par rapport à la double liaison, ces deux phénomènes sont liés à la stabilité des chromophores. Les

## CHAPITRE III REPOSE ONL DES CHROMOPHORES ALLONGES. STRUCTURES ET PROPRIETES ELECTRONIQUES.

---

molécules allongées constituées des chromophores diphenylacétylène et stilbène; donnent des réponses ONL élevées, quand les trajectoires des TCI sont du même côté par rapport aux triples liaisons (chromophore diphenylacétylène) ; et de part et d'autre par rapport aux doubles liaisons (chromophore stilbène).

D'après l'étude MESP nous avons trouvé que la densité électronique totale n'est pas influencée par le volume ou le nombre d'atomes de la molécule, mais elle est influencée par les densités électroniques des groupements donneurs et accepteurs et la distance entre les deux. Il se résume au fait que la conjugaison se déplace du groupement donneur vers l'attracteur puis dans le sens inverse. Ce fait a été confirmé par les calculs de MESP.

Les orbitales HOMO-LUMO, ont montré que les densités HOMO-LUMO sont plus élargies dans les molécules petites par rapport aux molécules allongées qui s'arrêtent au milieu du chromophore.

L'étude des effets de solvation et des transitions électroniques nous a donné que le solvant spécifique pour la molécule optimale mm3c est l'eau qui est favorable pour des calculs des spectres UV-vis car le paramètre  $\Delta G_{\text{solv}}$  correspondant était le plus faible par rapport aux autres solvants, mais pour des applications ONL les trois solvants éthanol, acétonitrile et acétone sont plus favorables, car ils ont des valeurs de  $\Delta G_{\text{solv}}$  significatives proches des valeurs de l'eau avec des températures d'ébullition faibles inférieures à 100°C ; ce qui veut dire qu'ils s'évaporent facilement. En plus, nous avons trouvé de bonnes linéarités entre les paramètres NBO et les paramètres  $\Delta G_{\text{solv}}$  pour tous les solvants.

## CHAPITRE III REPOSE ONL DES CHROMOPHORES ALLONGES. STRUCTURES ET PROPRIETES ELECTRONIQUES.

---

### Références

- [1] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2010**.
- [2] M. Zouaoui, M. Sekkal-Rahal, F. Djilani-Kobibi, A.M. Elhorri, M. Springborg, Performance of Hybrid DFT Compared to MP2 Methods in Calculating Nonlinear Optical Properties of Divinylpyrene Derivative Molecules, *J. Phys. Chem. A* 120 (2016),8843-8852.
- [3] A.M. Elhorri, M. Zouaoui-Rabah, NLO response of derivatives of benzene, stilbene and diphenylacetylene: MP2 and DFT calculations, *Chin, J. Chem. Engin.* 25 (2017) 800-808.
- [4] N. Prabavathi, A. Nilufer, Vibrational spectroscopic (FT-IR and FT-Raman) studies, natural bond orbital analysis and molecular electrostatic potential surface of Isoxanthopterin, *Spectrochim. Acta A* 114 (2013) 101–113.

# Chapitre VI

# CHAPITRE IV REPONSE ONL DES NOUVEAUX COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES. STRUCTURES ET PROPRIETES ELECTRONIQUES.

---

## Introduction

Nous avons discuté dans l'introduction générale des effets de la variation des métaux de transition, la variation des ligands, le positionnement des métaux et les charges correspondantes dans une molécule push-pull sur la réponse ONL. Nous avons abordé dans ce chapitre une nouvelle approche, où nous avons considéré des molécules push-pull constituées par des groupements donneurs et accepteurs à base des métaux complexés avec des ligands. Une étude comparative a eu lieu dans ce chapitre entre les paramètres NLO de la molécule étudiée dans le chapitre III et ceux des molécules du chapitre IV. Afin de déterminer le caractère de chaque groupement et améliorer la réponse ONL. Dans cette étude nous avons fixé le chromophore, les ligands et les charges, dans le but d'évaluer les forces des métaux. Cette étude a été faite théoriquement par les méthodes *ab initio*. Les mêmes étapes de calculs qu'au chapitre précédant ont été suivies.

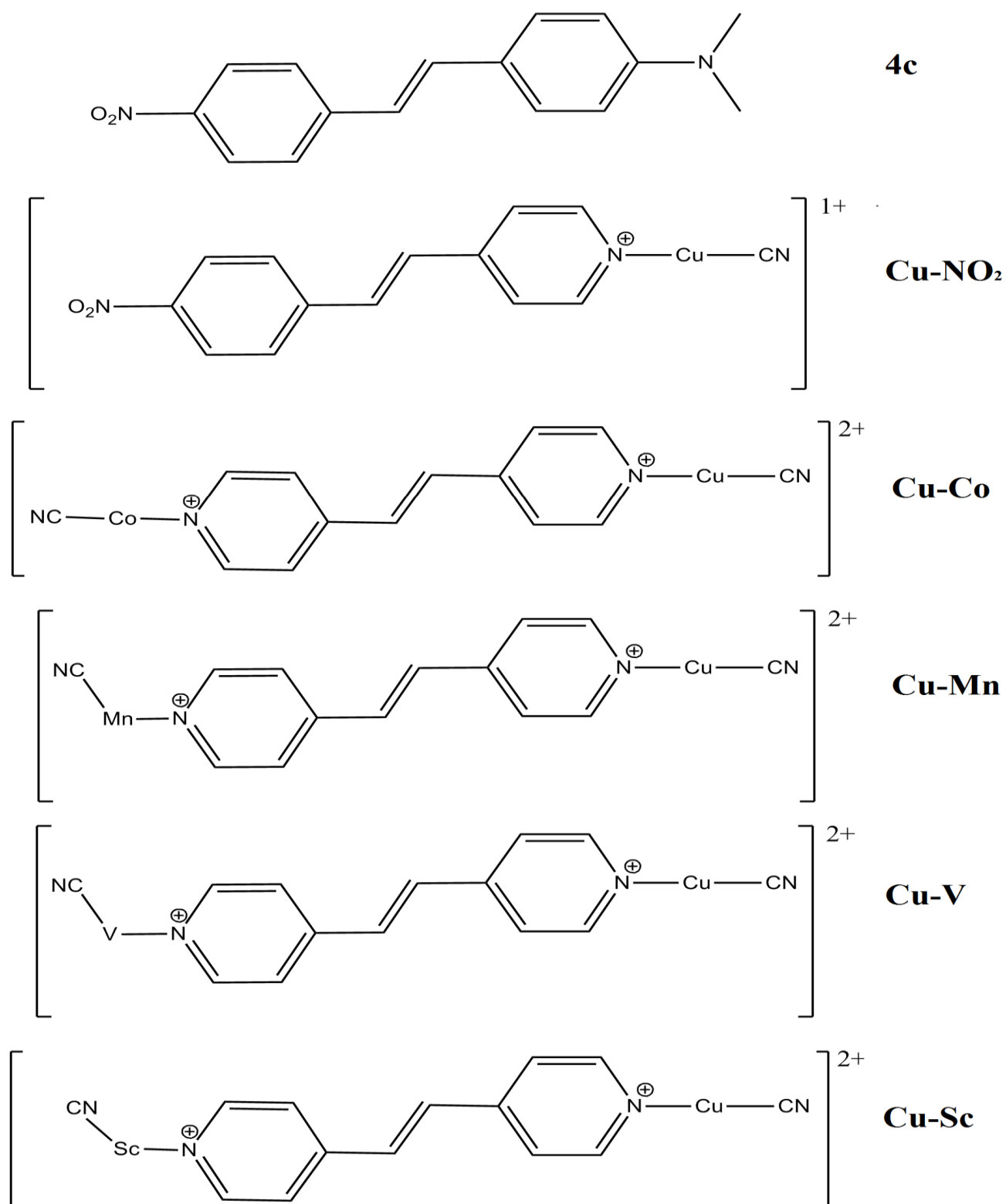
## IV.1 Détails de calcul

Nous avons d'abord procédé aux optimisations des structures en phase gazeuse ainsi qu'au calcul des premières hyperpolarisabilités statiques par la fonctionnelle CAM-B3LYP combinée avec la base 6-31G(d,p) pour les atomes H, C, N et O. La base lanl2DZ pour les métaux Sc, V, Mn et Cu. Nous avons introduit l'approche du pseudo-potentiel pour les métaux afin de minimiser les temps de calculs. Le choix de la fonctionnelle et de la base ont été les mêmes comme pour le chapitre III, dans le but de faire des comparaisons entre les systèmes étudiés dans ce chapitre et du chapitre précédant. Nous avons effectué l'étude sur six molécules. Parmi elles, une molécule du chapitre II qui est dénommée **4c**. Les autres sont des molécules modèles constituées par le même chromophore diphenyleacétylène lié à différents donneurs (Sc, V, Mn et Co) et un seul accepteur (Cu), les molécules correspondantes sont dénommées Cu-Sc, Cu-V, Cu-Mn et Cu-Co. la dernière molécule est constituée d'un donneur (Cu) et d'un accepteur (NO<sub>2</sub>). Les structures des molécules étudiées sont reportées sur la *Figure IV.1*.

Afin de comprendre le mécanisme de la délocalisation dans chaque structure, nous avons également effectué des calculs NBO dont nous avons exploités les résultats  $E(2)$ ,  $d_{c=c}$ ,  $E_{H-L}$  et  $\pi^*/\pi$  tel que défini ci-dessus par la fonctionnelle et la base choisies, où  $E(2)$  sont les énergies de délocalisation,  $d_{c=c}$  sont les distances des liaisons centrales dans le chromophore,  $E_{H-L}$  sont les gaps énergétiques et  $\pi^*/\pi$  sont les occupations des liaisons centrales comprises dans les chromophores. Les calculs ont été effectués dans l'état isolé pour les cinq molécules et ensuite en présence du solvant chloroforme. D'autres calculs ont été faits dans différents solvants pour la molécule optimale (ayant la réponse ONL la plus élevée).



CHAPITRE IV REPONSE ONL DES NOUVEAUX COMPLEXES  
ORGANOMETALLIQUES. STRUCTURES ET PROPRIETES  
ELECTRONIQUES.



*Figure IV.1* molécules étudiées sur ce chapitre.

# CHAPITRE IV REPONSE ONL DES NOUVEAUX COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES. STRUCTURES ET PROPRIETES ELECTRONIQUES.

---

Les calculs des hyperpolarisabilités statiques et des moments dipolaires totaux ont été calculés par les équations II.2 et II.3 (voir chapitre II). Ces calculs nous ont permis de choisir la molécule possédant la réponse ONL la plus forte. De la même façon, nous avons fait des calculs des états de transitions en présence d'un seul solvant. La molécule optimale a été soumise à des calculs de géométrie en présence de différents solvants tout en gardant la même fonctionnelle combinée avec la même base. Après ceci, nous avons calculé les paramètres thermodynamiques pour chaque solvant par la méthode SMD, afin de déterminer le solvant spécifique. En fin de compte, les longueurs d'onde d'absorption maximale  $\lambda_{\max}$ , les forces d'oscillateur correspondantes et les transitions HOMO-LUMO associées ont été calculées à l'aide de la fonctionnelle dépendante du temps TD-CAM-B3LYP.

## IV.2 Résultats et discussion

Les premières hyperpolarisabilités statiques, les moments dipolaires totaux, les gaps énergétiques et les électronégativités des métaux de transition étudiés sont reportés sur le *Tableau IV.1* pour les six molécules considérées présentées sur la *Figure IV.1* en utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP combinées la base 6-31G(d,p) et lanl2DZ pour les métaux de transition. Les structures correspondantes ont d'abord été optimisées en phase gazeuse. Pour les molécules modèles Cu-NO<sub>2</sub>, Cu-Co, Cu-Mn, Cu-V et Cu-Sc, les métaux de transition pris en considération prennent la charge +2, ils sont complexés en structure mono-dentée, nous avons adopté cette structure après plusieurs tests sur toutes les structures possibles pour lesquelles nous avons réalisé les structures mono-dentées, tétra-dentées et hexa-dentées. La structure commune entre tous les métaux était la structure mono-dentée. L'objectif est de généraliser cette structure à tous les systèmes et de pouvoir faire une comparaison entre les paramètres ONL correspondants en fixant le nombre des ligands. Pour la molécule Cu-NO<sub>2</sub>, le groupement NO<sub>2</sub> est considéré comme donneur et Cu-CN comme accepteur, mais pour les autres molécules, la distinction entre les groupements donneurs et accepteurs va être expliquée par la suite. Nous avons fait la combinaison entre les métaux ayant des multiplicités doublets, car les tests sur des combinaisons entre des métaux ayant des multiplicités différentes ont finis par des ruptures. La multiplicité globale de la molécule Cu-NO<sub>2</sub> est doublet à cause de la présence du cuivre, mais pour les quatre molécules Cu-Co, Cu-Mn, Cu-V et Cu-Sc, les multiplicités globales sont des singulets à cause de la présence des métaux doublets.

Les métaux étudiés sont caractérisés par plusieurs charges, ces dernières sont situées dans l'intervalle de +1 à +7, parmi ces charges, nous avons pris la charge commune la plus faible, générant des résultats significatifs dans la réponse ONL (voir introduction). Comme exception, le métal scandium adopte une

## CHAPITRE IV REPONSE ONL DES NOUVEAUX COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES. STRUCTURES ET PROPRIETES ELECTRONIQUES.

seule charge qui est +3 selon le Tableau de Mendeleïev. Nous nous sommes basés sur une étude qui a été faite sur la réalisation du métal Scandium chargé +2 [1].

**Tableau IV.1** Gaps énergétiques  $E_{H-L}$  (eV), composantes des moments dipolaires  $\mu$  (Debye), Composantes des hyperpolarisabilités statiques  $\beta_0$  en ( $* 10^{-30}$  esu) pour toutes les molécules calculées par la méthode CAM-B3LYP/6-31G(d,p)/lanl2DZ. Les longueurs d'onde maximales en présence du solvant Chloroforme calculées par TD-CAM-B3LYP/6-31G(d,p)/lanl2DZ et la méthode IEF-PCM., Les électronégativités des métaux de transition  $E_n$  [2].

Propriétés	Mol4c	Cu-NO <sub>2</sub>	Cu-Co	Cu-Mn	Cu-V	Cu-Sc
$E_{H-L}$	5.30	3.31	1.073	1.070	1.012	1.046
$\lambda_{max}$	387.7	320	8419	5806	20667	406.8
$\mu_x$	9.34	5.57	10.64	25.75	30.46	47.96
$\mu_y$	0.49	4.76	0.13	3.77	16.24	7.15
$\mu_z$	0.19	0.00	2.04	5.39	0.00	0.00
$\mu_{tot}$	9.36	7.33	10.83	26.58	34.53	48.49
$\beta_x$	105.30	426.11	89.25	155.61	174.60	1448.8
$\beta_y$	1.56	0.60	3.47	32.41	24.46	16.14
$\beta_z$	0.25	0.00	27.96	57.90	0.00	0.00
$\beta_{tot}$	105.31	426.11	93.59	169.17	176.31	1448.9
<b>Atomes</b>	<b>Cu</b>	<b>Co</b>	<b>Mn</b>	<b>V</b>	<b>Sc</b>	
$E_n$	1.90	1.88	1.55	1.63	1.36	

Sur le *Tableau IV.1* sont présentées les composantes des hyperpolarisabilités et celles des moments dipolaires calculés avec CAM-B3LYP/6-31G(d,p). On constate à partir de ces résultats pour la molécule 4c que la délocalisation des électrons  $\pi$  est unidimensionnelle le long de l'axe X et ceci est confirmé à partir des valeurs des composantes  $\mu_x$  et  $\beta_x$  qui sont significatives par rapport aux autres composantes des moments dipolaires et des hyperpolarisabilités respectivement. Mais pour les cinq molécules restantes les délocalisations des électrons  $\pi$  sont importantes le long de l'axe X avec des fractions les longs des deux autres axes Y et Z. Ce phénomène peut être expliqué par la présence des orbitales **d** participant dans le transfert de charge intramoléculaire qui se trouve hors du plan X.

La comparaison entre les moments dipolaires totaux des six molécules étudiées, montrent des augmentations des valeurs correspondantes entre la molécule 4c et les quatre molécules Cu-Co, Cu-Mn, Cu-V et Cu-Sc, Les écarts correspondants enregistrés se situent dans l'intervalle de 1.47 à 39.13 Debye. Par contre, une diminution du moment dipolaire a été enregistrée entre la molécule 4c et Cu-

## CHAPITRE IV REPONSE ONL DES NOUVEAUX COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES. STRUCTURES ET PROPRIETES ELECTRONIQUES.

---

NO<sub>2</sub>. Ce phénomène est peut être dû à la multiplicité +2 de cette molécule qui est différente par rapport aux autres molécules. On en déduit, que l'ajout des métaux dans une molécule push-pull influe fortement sur les moments dipolaires.

Les hyperpolarisabilités premières statiques des molécules étudiées fournissent des informations très importantes sur l'amélioration des TCI par la variation des métaux. La substitution du groupement donneur -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (molécule 4c) par un groupement Cu-CN a produit une augmentation de  $\beta_0$  qui est de l'ordre de 426.11 avec un écart entre  $\beta_0$  (4c) et  $\beta_0$  (Cu-CN) qui vaut  $320.8 \cdot 10^{-30}$  esu. L'amélioration de la réponse ONL est de l'ordre de 300%. La substitution des deux groupements -NO<sub>2</sub> et -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (molécule 4c) par deux groupements constitués par des métaux complexés (molécules Cu-Mn, Cu-V et Cu-Sc) montrent des augmentations des valeurs de  $\beta_0$ , nous avons enregistré des écarts entre 63.86 et  $1343 \cdot 10^{-30}$  esu, les améliorations correspondantes ont des valeurs entre 60% et 1275%. La comparaison entre les valeurs des quatre molécules Cu-Co, Cu-Mn, Cu-V et Cu-Sc révèle une proportionnalité entre les paramètres  $\beta_0$  et  $E_n$ , c'est-à-dire plus l'électronégativité des métaux diminue plus les hyperpolarisabilités augmentent. Sachant que le métal Cu a été fixé possède l'électronégativité la plus forte, donc il possède le caractère accepteur. Cependant, les écarts des électronégativités entre les deux groupements accepteurs et donneurs influencent l'amélioration de la réponse ONL. Les écarts énergétiques des six molécules ont montré des diminutions au niveau de ce paramètre par la substitution des groupements donneurs et accepteurs par des métaux, plus le nombre des métaux est important plus la diminution est significative. Ce qui confirme l'amélioration du TCI au niveau des molécules modèles.

Les longueurs d'ondes maximales ont été calculées en présence du solvant chloroforme qui a été choisi d'après plusieurs articles [3,4], ce solvant solubilise toutes les molécules. Les résultats obtenus montrent une diminution de  $\lambda_{max}$  de la molécule 4c à la molécule Cu-NO<sub>2</sub> où nous avons substitué le groupement donneur -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> par un groupement -Cu-CN. Par contre, nous avons enregistré des écarts très importants entre la molécule Cu-NO<sub>2</sub> et les trois molécules Cu-Co, Cu-Mn et Cu-V. Ce phénomène peut être expliqué par la substitution du groupement -NO<sub>2</sub> ayant une absorbance faible en UV-VIS par des métaux de transition ayant des absorbances plus fortes. Cependant, la molécule Cu-Sc a donné une valeur de  $\lambda_{max}$  faible par rapport aux trois molécules Cu-Co, Cu-Mn et Cu-V ; et proche par rapport à  $\lambda_{max}$  de la molécule 4c. Pour des applications ONL les deux molécules Cu-NO<sub>2</sub> et Cu-Sc sont favorables car ils possèdent des  $\lambda_{max}$  faibles (fabrication de matériaux transparents).

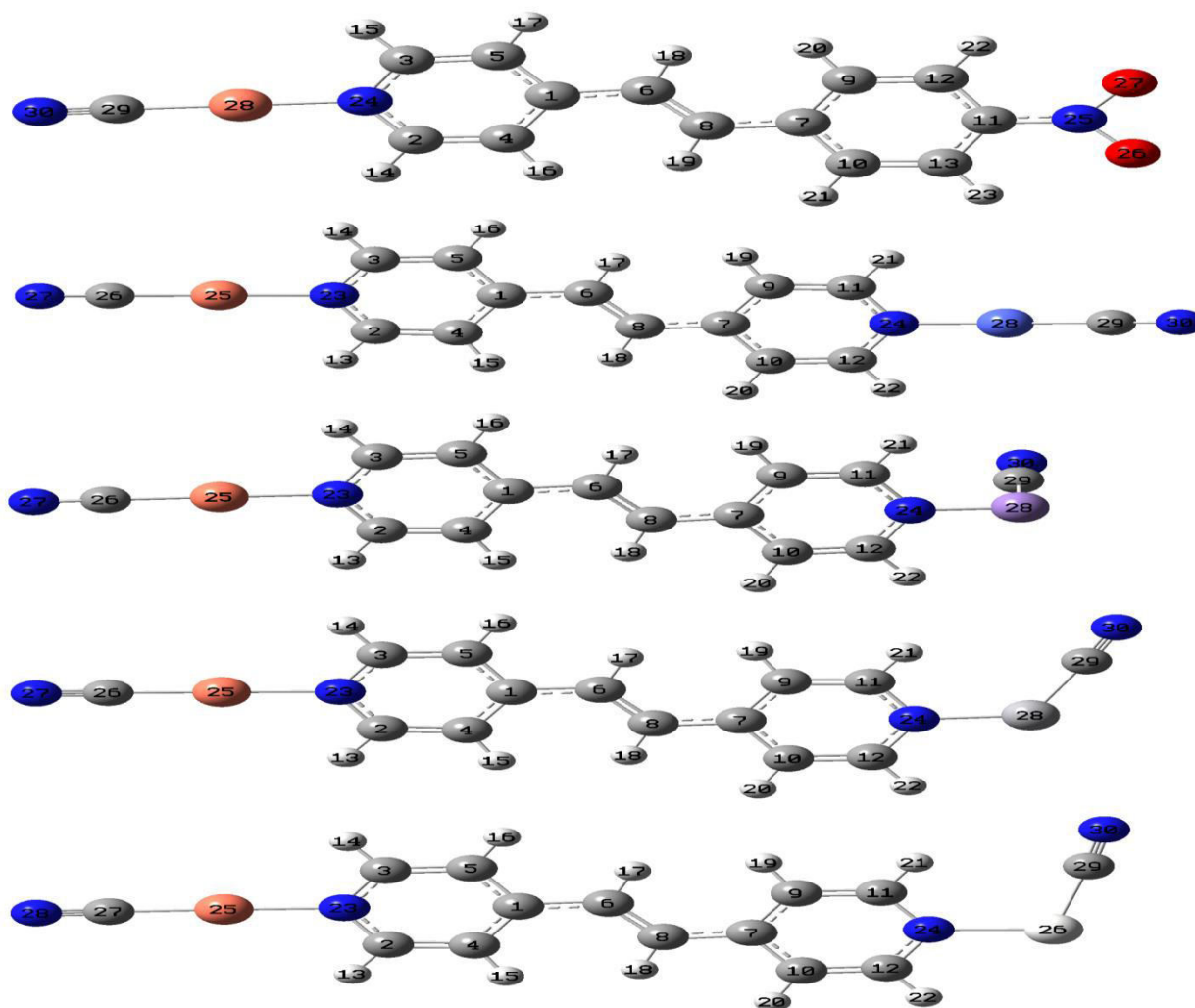
D'après ces constatations, on déduit que les paramètres ONL sont fortement influencés par la présence des métaux de transition complexés. L'ajout de deux métaux aux extrémités attache au métal ayant une

# CHAPITRE IV REPONSE ONL DES NOUVEAUX COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES. STRUCTURES ET PROPRIETES ELECTRONIQUES.

électronégativité forte le caractère accepteur et le métal avec une électronégativité faible un caractère donneur. Plus les écarts entre les électronégativités sont importants plus la réponse ONL est forte. Des améliorations de la réponse ONL ont été enregistrées entre 60% et 1275%. La molécule optimale est la molécule Cu-Sc avec la valeur de  $\beta_0$  la plus élevée, cette molécule va être étudiée dans la partie suivante sur les effets de solvation.

## IV.3 Analyse NBO

Les résultats des analyses NBO sont reportés sur le *Tableau IV.2*, les paramètres correspondants calculés sont les longueurs de liaison centrale (C=C), les énergies de délocalisation  $E(2)$ , les occupations des liaisons centrales  $\pi^*/\pi$  et les gaps énergétiques. Tous les calculs ont été faits par la fonctionnelle CAM-B3LYP combinée avec la base 6-31G(d,p) et lan12DZ pour les métaux de transitions. Les numérotations des atomes de tous les systèmes étudiés sont reportées sur la *Figure IV.2*



*Figure IV.2 Molécules modèles avec leurs numérotations.*

# CHAPITRE IV REPONSE ONL DES NOUVEAUX COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES. STRUCTURES ET PROPRIETES ELECTRONIQUES.

**Tableau IV.2** Distances des liaisons centrales  $R_{c=c}$  (Å), Gap  $E_{H-L}$  (eV), occupations  $\pi^*/\pi$  et énergies de stabilisation  $E(2)$  (kcal.mol<sup>-1</sup>) par la CAM-B3-LYP /6-31G(d,p).

	$R_{c=c}$	$\pi^*/\pi$ (c=c)	$E_{H-L}$	NBO (i)	NBO (j)	E(2)
<b>Cu-NO<sub>2</sub></b>	1.358	0.053	3.31	LP (N24)	$\pi^*$ (C3 - C5)	26.24
				LP (N24)	LP* (C2)	80.39
				$\pi$ (C3 - C5)	$\pi^*$ (C1 - C4)	13.31
				LP* (C2)	$\pi^*$ (C1 - C4)	36.81
				$\pi^*$ (C1 - C4)	$\pi^*$ (C6 - C8)	33.20
				$\pi^*$ (C6 - C8)	$\pi^*$ (C7 - C9)	3.94
				$\pi^*$ (C7 - C9)	$\pi^*$ (C11 - C12)	8.33
				$\pi^*$ (C7 - C9)	$\pi^*$ (C10 - C13)	17.33
				$\pi^*$ (C7 - C9)	$\pi^*$ (C6 - C8)	19.57
				<b>Cu-Co</b>	1.373	0.091
$\sigma$ (N24-Co28)	$\pi^*$ (C10 - C12)	23.91				
$\pi$ (C9 - C11)	LP* (C7)	61.18				
$\pi$ (C10 - C12)	LP* (C7)	63.52				
LP* (C7)	$\pi^*$ (C6 - C8)	39.84				
$\pi$ (C6 - C8)	$\pi^*$ (C1 - C5)	18.59				
$\pi$ (C1 - C5)	$\pi^*$ (C2 - C4)	19.40				
$\pi$ (C1 - C5)	$\pi$ (C3 - N23)	46.08				
$\pi$ (C1 - C5)	$\pi^*$ (C6 - C8)	22.30				
<b>Cu-Mn</b>	1.372	0.095	1.070			
				$\sigma$ (N24-Mn28)	$\pi^*$ (C10 - C12)	29.05
				$\pi$ (C9 - C11)	LP* (C7)	57.77
				$\pi$ (C10 - C12)	LP* (C7)	55.44
				LP* (C7)	$\pi^*$ (C6 - C8)	37.23
				$\pi$ (C6 - C8)	$\pi^*$ (C1 - C5)	16.64
				$\pi$ (C1 - C5)	$\pi^*$ (C2 - C4)	20.24
				$\pi$ (C1 - C5)	$\pi$ (C3 - N23)	43.84
				$\pi$ (C1 - C5)	$\pi^*$ (C6 - C8)	24.56
				<b>Cu-V</b>	1.366	0.089
$\sigma$ (N24-V28)	$\pi^*$ (C10 - C12)	33.54				
$\pi$ (C9 - C11)	LP* (C7)	54.15				
$\pi$ (C10 - C12)	LP* (C7)	52.74				
LP* (C7)	$\pi^*$ (C6 - C8)	47.22				
$\pi$ (C6 - C8)	$\pi^*$ (C1 - C5)	15.10				
$\pi$ (C1 - C5)	$\pi^*$ (C2 - C4)	20.95				
$\pi$ (C1 - C5)	$\pi$ (C3 - N23)	43.05				
$\pi$ (C1 - C5)	$\pi^*$ (C6 - C8)	24.77				
<b>Cu-Sc</b>	1.364	0.085	1.046			
				$\sigma$ (N24-Sc26)	$\pi^*$ (C10 - C12)	37.76
				$\pi$ (C9 - C11)	LP* (C7)	55.87
				$\pi$ (C10 - C12)	LP* (C7)	50.20
				LP* (C7)	$\pi^*$ (C6 - C8)	31.14
				$\pi$ (C6 - C8)	$\pi^*$ (C1 - C5)	13.79
				$\pi$ (C1 - C5)	$\pi^*$ (C2 - C4)	21.52
				$\pi$ (C1 - C5)	$\pi$ (C3 - N23)	41.91
				$\pi$ (C1 - C5)	$\pi^*$ (C6 - C8)	25.31

## CHAPITRE IV REPONSE ONL DES NOUVEAUX COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES. STRUCTURES ET PROPRIETES ELECTRONIQUES.

---

Le *Tableau IV.2* reporte les résultats des longueurs de liaisons centrales pour chaque molécule, les occupations correspondantes et les énergies de délocalisations  $E(2)$  les plus élevées pour chaque molécule afin de déterminer les trajectoires des TCI des systèmes étudiées.

Les résultats des longueurs des liaisons centrales montrent des diminutions au niveau de valeurs correspondantes en passant du métal Co vers le métal Sc, le groupement  $\text{NO}_2$  a donné la valeur la plus faible par rapport aux autres molécules. On peut expliquer les diminutions citées avant par les diminutions des rayons atomiques du métal Co vers le métal Sc. Donc, plus le métal est volumineux plus la distance de la double liaison augmente. Un étirement de la double liaison se produit sous l'influence de l'augmentation des deux groupements  $-\text{Cu-CN}$  et  $-\text{M-CN}$ . Puisque le groupement  $-\text{NO}_2$  a donné la valeur la plus faible donc c'est le groupement le moins volumineux par rapport aux groupements ( $-\text{Co-CN}$ ,  $-\text{Mn-CN}$ ,  $-\text{V-CN}$  et  $-\text{Sc-CN}$ ).

Les paramètres des occupations des liaisons centrales ont montré des diminutions du métal Co et Mn (presque identiques) vers le métal Sc, ce qui montre que la diminution des occupations est proportionnelle à la diminution du nombre d'électrons appartenant aux orbitales **d** des métaux (Co, Mn, V et Sc). Le groupement  $\text{NO}_2$  a donné la valeur d'occupation la plus faible à cause de l'inexistence de l'orbitale **d**.

Les écarts énergétiques des cinq molécules étudiées ont été expliqués dans la partie des résultats et discussion, dans ce titre nous allons rajouter quelques informations. Nous remarquons une diminution des écarts énergétiques de la molécule  $\text{Cu-NO}_2$  vers la molécule  $\text{Cu-Sc}$ , sauf pour la molécule  $\text{Cu-V}$  qui a donné la valeur la plus faible, cette diminution est causée par l'électronégativité la plus faible de l'atome V. On enregistre une linéarité entre les écarts énergétiques et les hyperpolarisabilités statiques (voir *Tableau IV.1*) des quatre molécules  $\text{Cu-Co}$ ,  $\text{Cu-Mn}$ ,  $\text{Cu-V}$  et  $\text{Cu-Sc}$ . Mais pour les cinq molécules, la linéarité correspondante n'est pas vérifiée à cause des valeurs obtenues pour la molécule  $\text{Cu-NO}_2$ . Cette dernière a un caractère différent de ceux des autres molécules, possédant une multiplicité doublet.

L'exploitation des résultats des énergies de stabilisation a montré des trajectoires différentes entre la molécule  $\text{Cu-NO}_2$  et les quatre molécules  $\text{Cu-Co}$ ,  $\text{Cu-Mn}$ ,  $\text{Cu-V}$  et  $\text{Cu-Sc}$  qui ont des trajectoires similaires. La trajectoire de la première molécule débute par la délocalisation du doublet non-liant appartenant au donneur vers la double liaison la plus proche, ensuite une délocalisation de part et d'autre par rapport à la double liaison concernant le chromophore (voir chapitre III). La délocalisation de la deuxième molécule débute de l'azote  $\text{N}_{24}$  vers l'atome  $\text{C}_2$  et la double liaison  $\text{C}_3\text{-C}_5$ , ces deux derniers fournissent des énergies à la double liaison  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , ensuite, la délocalisation suit la même



## CHAPITRE IV REPONSE ONL DES NOUVEAUX COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES. STRUCTURES ET PROPRIETES ELECTRONIQUES.

---

trajectoire que celle de la molécule 4c. Pour les quatre molécules, un autre phénomène a été observé, où une délocalisation a lieu partant de la simple liaison N24-M28 (M=Co, Mn, V et Sc) aux deux doubles liaisons C9-C11 et C10-C12. Ces deux dernières fournissent des énergies identiques à l'atome C7, qui donne à son tour une énergie à la double liaison centrale. Ensuite, la délocalisation suit la même trajectoire enregistrée par la molécule 4c. Donc, on remarque des divisions identiques des énergies qui débutent des simples liaisons N24-M28 vers les deux doubles liaisons appartenant aux unités benzène liées directement aux groupements donneurs -Co-CN, -Mn-CN, -V-CN et -Sc-CN. Ces phénomènes ont engendrés des symétries aux niveaux des unités benzène citées avant.

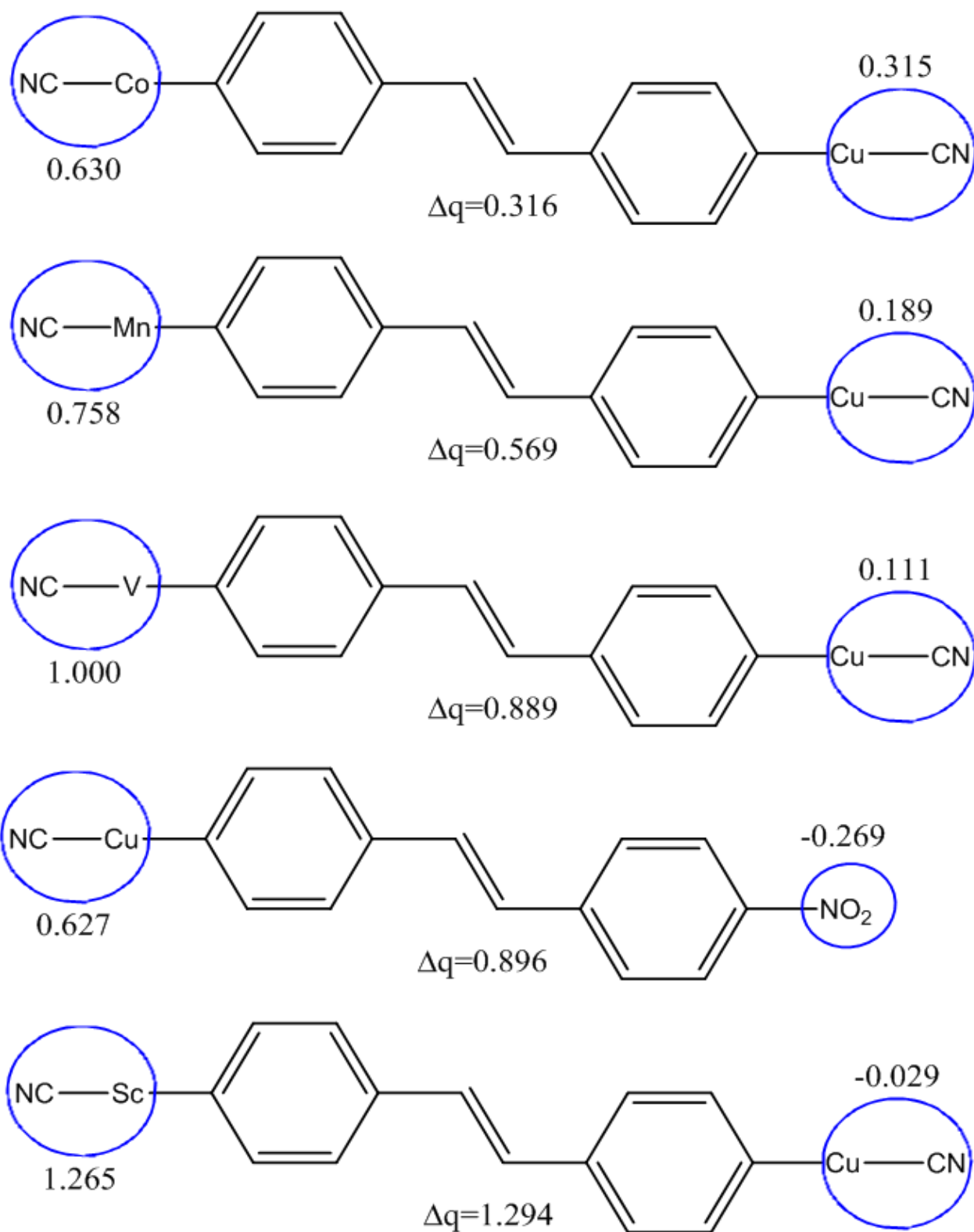
D'autres investigations ont été réalisées par les calculs NBO, dans le but d'évaluer les charges NBO de chaque système. Nous avons exploité les valeurs des sommes de charges sur les Groupements accepteurs et donneurs dans les cinq molécules organométalliques. Nous avons schématisé les molécules citées avant avec les valeurs des charges correspondantes, afin d'évaluer les effets des pouvoirs des groupements donneurs et accepteurs sur l'amélioration des réponses ONL. Le schéma est reporté sur la *Figure VI.3*.

D'après la *Figure VI.3*, pour la première molécule Cu-NO<sub>2</sub> nous remarquons que l'accepteur NO<sub>2</sub> possède une charge globale inférieure par rapport au donneur Cu-CN. En revanche, les quatre molécules restantes révèlent que le groupement Cu-CN possède des charges globales inférieures par rapport à celles des autres groupements. Ceci confirme que le groupement Cu-CN joue le rôle d'un accepteur et les autres jouent le rôle des donneurs. Par contre, le groupement Cu-CN dans la première molécule joue le rôle d'un donneur, car le groupement NO<sub>2</sub> possède une somme des charges inférieure par rapport à sa propre charge. En plus, nous avons calculé la différence entre les sommes des charges des donneurs et des accepteurs qui sont désignées par  $\Delta q$  pour chaque système. Nous avons trouvé qu'il ya une proportionnalité entre ce paramètre et l'hyperpolarisabilité première, les résultats correspondants sont reportés sur le graphe de la *Figure IV.4* ; le coefficient de régression obtenu est de l'ordre de 0.95. Ce qui confirme que la réponse ONL augmente par le fait de l'augmentation entre les charges globales entre les deux groupements accepteurs et donneurs.

D'après ces constatations, on déduit que les métaux ayant des électronégativités et des densités électroniques inférieures adoptent le caractère donneur. Par contre, les métaux ayant des paramètres élevés adoptent le caractère accepteur. En plus, les donneurs possèdent des densités de charges globales supérieures à celles des accepteurs. Enfin, la différence entre les sommes de charges des deux groupements donneurs et accepteurs ; influence l'amélioration de la réponse ONL.

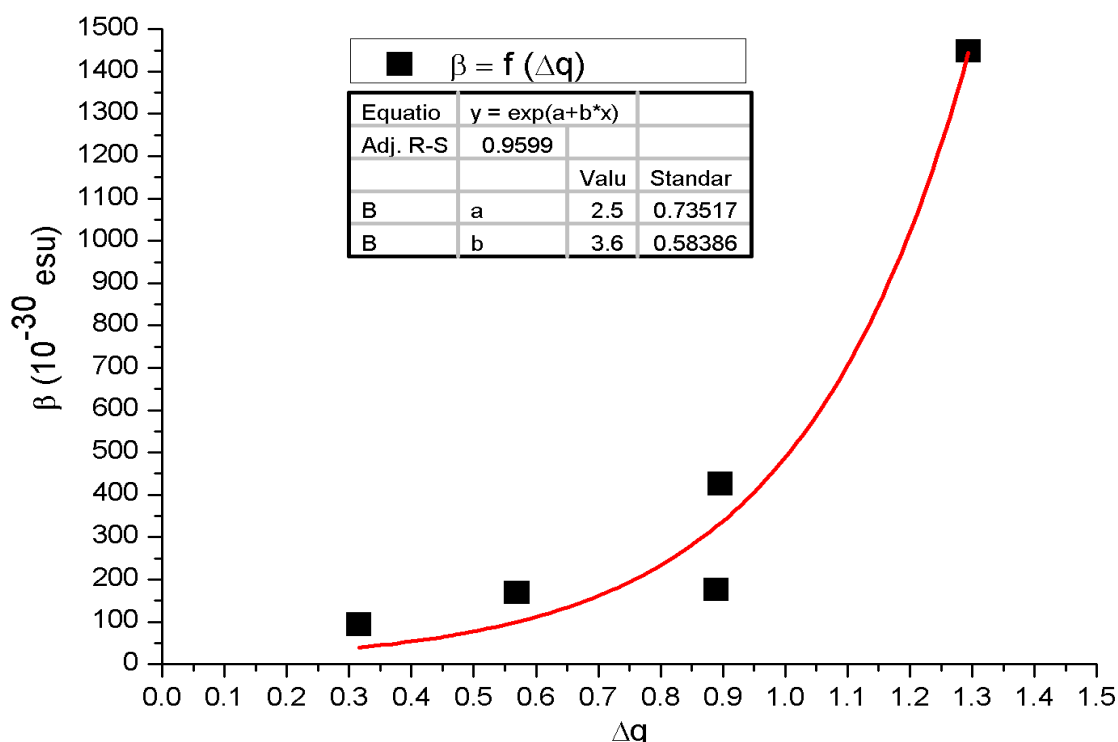


CHAPITRE IV REPONSE ONL DES NOUVEAUX COMPLEXES  
ORGANOMETALLIQUES. STRUCTURES ET PROPRIETES  
ELECTRONIQUES.



*Figure IV.3* Molécules modèles avec les charges NBO globales des groupements donneurs et accepteurs liés, calculées par la fonctionnelle CAM-B3LYP/6-31(d,p)/lanl2DZ.

# CHAPITRE IV REPONSE ONL DES NOUVEAUX COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES. STRUCTURES ET PROPRIETES ELECTRONIQUES.



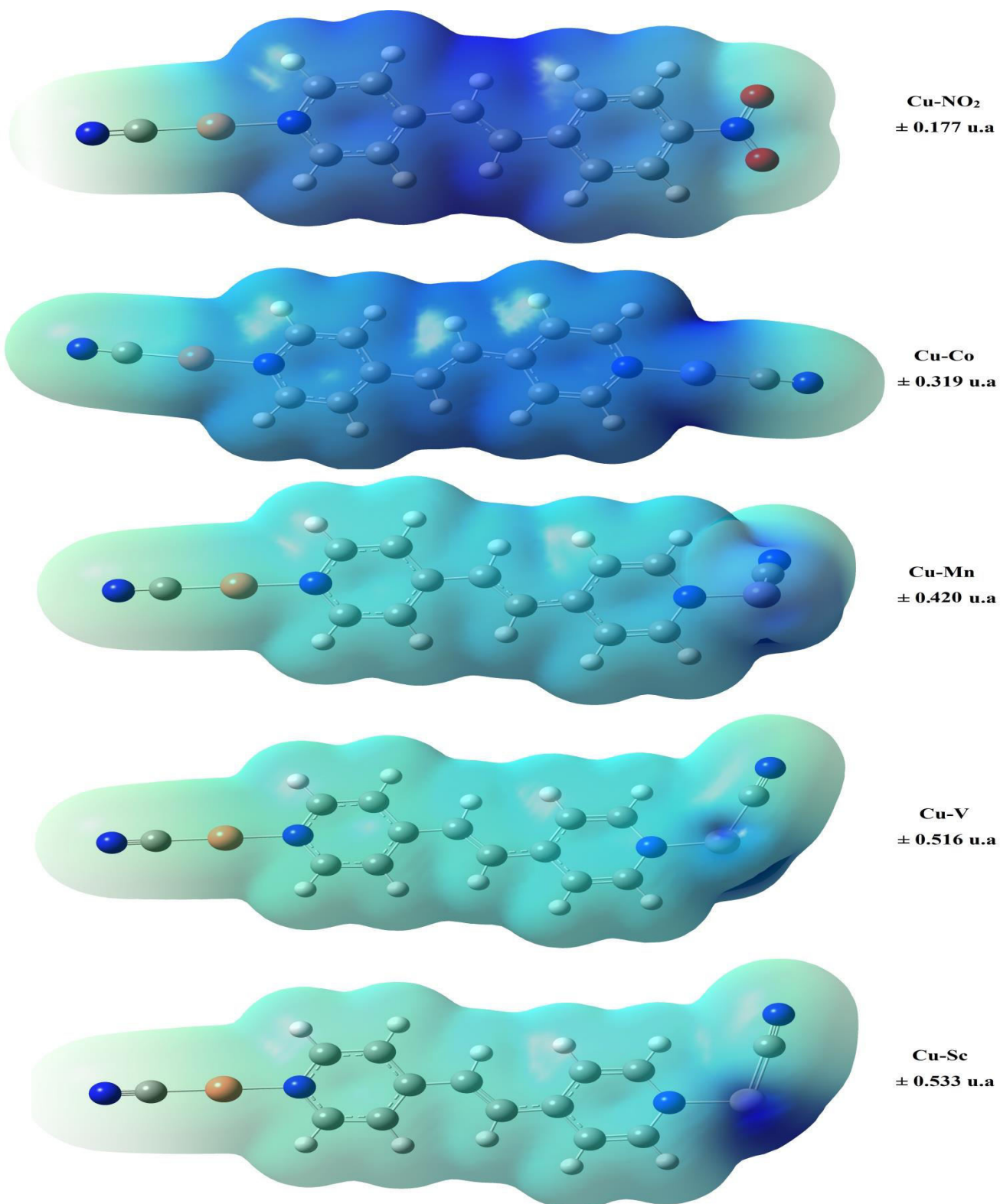
**Figure IV.4** Relation entre les hyperpolarisabilités premières et les écarts des charges globales des cinq molécules étudiées calculés par CAM-B3LYP/6-31(d,p)/lanl2DZ.

## IV.4 Analyse des orbitales frontières

Dans cette partie, nous reportons les résultats des orbitales frontières en tenant compte de l'étude des orbitales HOMO-LUMO et les Surfaces de Potentiels Electroniques Moléculaires (MESP). Ces derniers ont été calculés pour les cinq molécules dans les états fondamentaux et les états excités. Les résultats sont présentés dans la *Figure IV.5*. Les orbitales HOMO-LUMO des molécules citées avant ont été calculées de la même façon que les calculs MESP. Cette méthode est utile pour déterminer la réactivité moléculaire dans les états fondamentaux et excités.

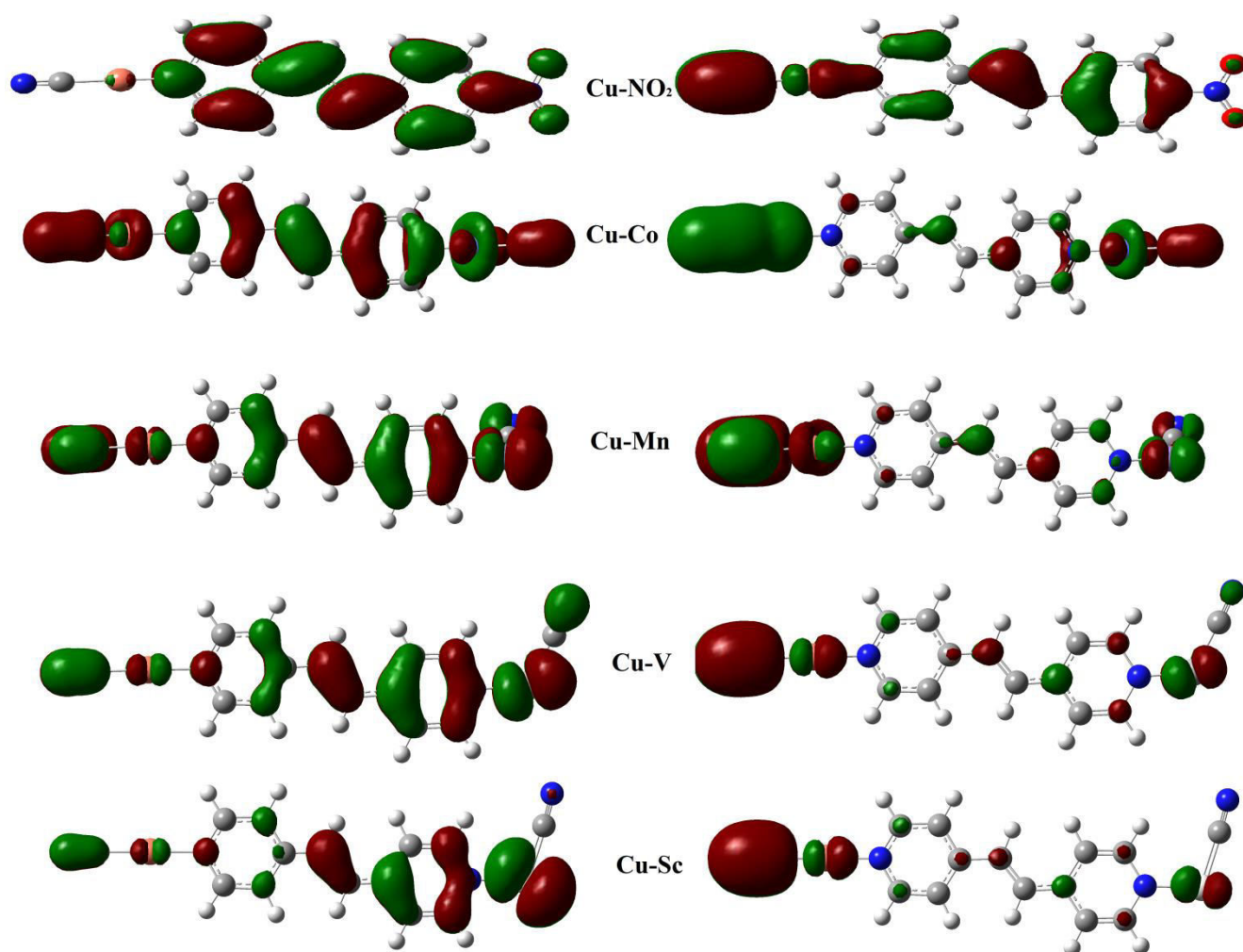
Les MEPS ont été calculés en utilisant une valeur de 0,02 u.a pour l'isodensité. Sur la *Figure IV.5*, chaque couleur représente un type de charge (voir chapitre III). Les orbitales frontières de la molécule Cu-NO<sub>2</sub> montrent une charge positive concentrée sur le chromophore et une charge presque nulle sur les deux groupements accepteurs et donneurs. Cela signifie que la délocalisation électronique provoque un épuisement du groupement chromophore mais pour les deux groupements donneurs et accepteurs le phénomène est un peu difficile à expliquer.

# CHAPITRE IV REPOSE ONL DES NOUVEAUX COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES. STRUCTURES ET PROPRIETES ELECTRONIQUES.



*Figure IV.5 MEPS des cinq molécules avec les énergies des densités électroniques totales correspondants calculées par la CAM-B3LYP/6-31G(d,p)*

## CHAPITRE IV REPONSE ONL DES NOUVEAUX COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES. STRUCTURES ET PROPRIETES ELECTRONIQUES.



**Figure IV.6** Orbitales HOMO-LUMO des cinq molécules, les orbitales HOMO sont à droite, les orbitales LUMO sont à gauche, les orbitales sont calculées par la CAM-B3LYP/6-31G(d,p)

les systèmes restants constitués par des groupements donneurs et accepteurs ayant des caractères identiques, c'est-à-dire que les deux sont constitués par des métaux de transitions complexés, ils ont montré des charges bleues sur les métaux des donneurs et des charges vertes sur les parties restantes (chromophores et accepteurs), la première couleur explique que les métaux des donneurs sont porteurs d'une charge positive, et la deuxième couleur explique que les parties restantes citées avant sont porteuses d'une charge neutre. On constate que la délocalisation électronique provoque un épuisement du groupement donneur et un enrichissement faible du groupe accepteur en charge neutre. D'où la théorie de Förster (Chapitre II) est confirmée pour ce type de système.

Nous avons exploité les paramètres des densités électroniques pour chaque molécule, où nous avons remarqué une diminution des densités électroniques de la molécule Cu-Sc vers Cu-Co en dehors de la molécule Cu-NO<sub>2</sub> qui possède un caractère différent. La diminution de la densité électronique peut

## CHAPITRE IV REPONSE ONL DES NOUVEAUX COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES. STRUCTURES ET PROPRIETES ELECTRONIQUES.

---

être expliquée par la diminution de la délocalisation électronique qui est étroitement liée à la réponse ONL. Donc on remarque une bonne linéarité entre les valeurs de  $\beta_0$  et des densités électroniques pour les quatre systèmes Cu-Co, Cu-Mn, Cu-V et Cu-Sc.

Notons que la densité électronique totale n'est pas influencée par le nombre d'électrons des métaux Co, Mn, V et Sc.

La *Figure IV.6* reporte les orbitales frontières HOMO-LUMO des molécules étudiées, les orbitales qui se trouvent à droite ont la nature HOMO et celles qui sont à gauche ont la nature LUMO. Nous avons remarqué que l'orbitale HOMO pour la molécule Cu-NO<sub>2</sub> entoure le groupement donneur -Cu-Sc jusqu'à la fin du chromophore, donc le groupement accepteur -NO<sub>2</sub> ne fait pas partie de la densité HOMO. Par contre l'orbitale LUMO entoure la totalité de la molécule excepté le groupement donneur. Les quatre molécules restantes révèlent des caractères différents par rapport à ceux citées avant, dont les densités HOMO entourent les deux groupements donneurs et accepteurs et quelques atomes des chromophores qui se trouvent au voisinage des donneurs. Mais pour les orbitales LUMO, nous avons remarqué qu'elles entourent les totalités des molécules sauf quelques atomes de carbone qui se trouvent au voisinage des attracteurs. En plus, nous avons remarqué que les orbitales HOMO sont dirigées vers les accepteurs, mais pour les orbitales LUMO les directions sont inversées.

### IV.5 Effets de solvation

Tous les résultats concernant les transitions verticales telles que leurs longueurs d'onde maximales  $\lambda_{\max}$ , les forces de l'oscillateur, les énergies de Gibbs de solvation  $\Delta G_{\text{solv}}$  et les valeurs NBO dans les différents solvants pour une seule molécule sont rassemblés sur le *Tableau IV.3*. Les calculs correspondant aux deux premiers paramètres sont réalisés en utilisant la méthode TD-DFT combinant la fonctionnelle CAM-B3LYP avec la base 6-31G(d,p). Les deux derniers paramètres ont été calculés par la méthode SMD et l'approche NBO. Les structures ont toutes été d'abord optimisées dans différents solvants, en utilisant le modèle IEF-PCM.

Les résultats du premier paramètre  $\Delta G_{\text{solv}}$  reportés sur le *Tableau IV.3*, montrent tous des valeurs négatives, ce qui confirme la solvation de la molécule Cu-Sc considérée comme soluté avec tous les solvants. D'après les résultats, on constate que les trois solvants CCl<sub>4</sub>, dichlorométhane, chloroforme et 1,4-dioxane donnent des valeurs plus grandes que celles des autres solvants. Par contre, les quatre solvants restants donnent des valeurs plus faibles dans l'intervalle de -296.58 à -284.98 kcal·mol<sup>-1</sup>. D'après la littérature la valeur de  $\Delta G_{\text{solv}}$  la plus faible est appropriée pour le solvant spécifique (voir Chapitre II). D'où ce caractère est réservé pour le solvant qui a donné la valeur la plus faible qui vaut -296.58 kcal·mol<sup>-1</sup>, donc le solvant spécifique pour cette molécule est DMSO.



# CHAPITRE IV REPONSE ONL DES NOUVEAUX COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES. STRUCTURES ET PROPRIETES ELECTRONIQUES.

**Tableau IV.3**  $\Delta G_{\text{solv}}$  (kcal·mol<sup>-1</sup>),  $E(2)$  (kcal·mol<sup>-1</sup>),  $\lambda_{\text{max}}$  (nm), les forces d'oscillateurs  $f$  calculés par la TD-CAM-B3LYP/6-31G(d,p) avec IEF-PCM à différents solvants pour la molécule Cu-Sc,  $T_{\text{eb}}$  (°C) [6].

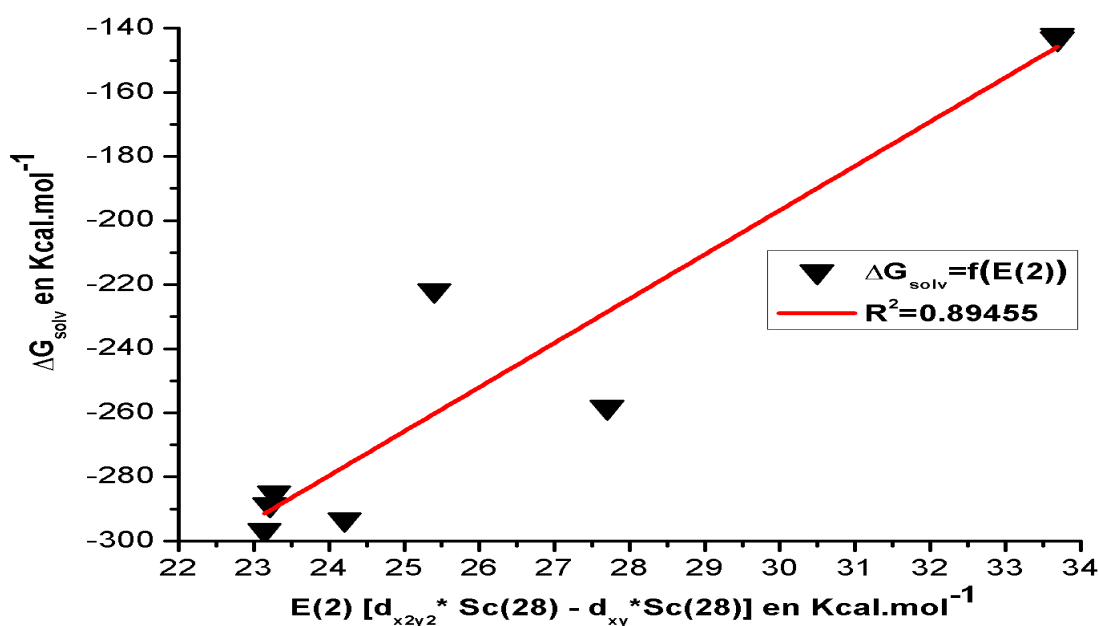
Propriétés	$\Delta G_{\text{solv}}$	NBO (i)	NBO (j)	E(2)	$\lambda_{\text{max}}$	$f$	$T_{\text{eb}}$
<b>Isolé</b>	-	$d_{x^2y^2}^* \text{Sc}(26)$	$d_{xy}^* \text{Sc}(26)$	48.17	1764	0.2569	-
		LP(C29)	$d_{xy}^* \text{Sc}(26)$	28.79			
		LP(C29)	$d_{x^2y^2}^* \text{Sc}(26)$	177.20			
<b>Acétone</b>	-284.98	$d_{x^2y^2}^* \text{Sc}(26)$	$d_{xy}^* \text{Sc}(26)$	23.27	348.7	0.9234	56
		LP(C29)	$d_{xy}^* \text{Sc}(26)$	24.37			
		LP(C29)	$d_{x^2y^2}^* \text{Sc}(26)$	116.15			
<b>Acétonitrile</b>	-293.21	$d_{x^2y^2}^* \text{Sc}(26)$	$d_{xy}^* \text{Sc}(26)$	24.21	341.7	0.9662	82
		LP(C29)	$d_{xy}^* \text{Sc}(26)$	23.67			
		LP(C29)	$d_{x^2y^2}^* \text{Sc}(26)$	115.56			
<b>Ethanol</b>	-288.56	$d_{x^2y^2}^* \text{Sc}(26)$	$d_{xy}^* \text{Sc}(26)$	23.21	346.2	0.9394	78
		LP(C29)	$d_{xy}^* \text{Sc}(26)$	24.12			
		LP(C29)	$d_{x^2y^2}^* \text{Sc}(26)$	115.22			
<b>CCl<sub>4</sub></b>	-143.17	$d_{x^2y^2}^* \text{Sc}(26)$	$d_{xy}^* \text{Sc}(26)$	33.69	564.3	0.2593	76.7
		LP(C29)	$d_{xy}^* \text{Sc}(26)$	30.24			
		LP(C29)	$d_{x^2y^2}^* \text{Sc}(26)$	154.32			
<b>Dichlorométhane</b>	-258.25	$d_{x^2y^2}^* \text{Sc}(26)$	$d_{xy}^* \text{Sc}(26)$	27.70	369.2	0.8588	40
		LP(C29)	$d_{xy}^* \text{Sc}(26)$	25.01			
		LP(C29)	$d_{x^2y^2}^* \text{Sc}(26)$	126.03			
<b>DMSO</b>	-296.58	$d_{x^2y^2}^* \text{Sc}(26)$	$d_{xy}^* \text{Sc}(26)$	23.14	341.5	0.9892	189
		LP(C29)	$d_{xy}^* \text{Sc}(26)$	23.54			
		LP(C29)	$d_{x^2y^2}^* \text{Sc}(26)$	113.16			
<b>Chloroforme</b>	-221.73	$d_{x^2y^2}^* \text{Sc}(26)$	$d_{xy}^* \text{Sc}(26)$	25.40	406.8	0.7323	20
		LP(C29)	$d_{xy}^* \text{Sc}(26)$	132.78			
		LP(C29)	$d_{x^2y^2}^* \text{Sc}(26)$	28.00			
<b>1,4-dioxane</b>	-142.06	$d_{x^2y^2}^* \text{Sc}(26)$	$d_{xy}^* \text{Sc}(26)$	33.69	568.5	0.2464	101
		LP(C29)	$d_{xy}^* \text{Sc}(26)$	30.29			
		LP(C29)	$d_{x^2y^2}^* \text{Sc}(26)$	154.53			

Les paramètres NBO ont donné des informations très importantes sur l'influence de la délocalisation en fonction de la variation des solvants tout en comparant avec les valeurs de la molécule isolée. Les paramètres NBO exploités sont les énergies des délocalisations  $E(2)$  de orbitales  $d_{x^2y^2}^* \text{Sc}(26)$  vers les orbitales  $d_{xy}^* \text{Sc}(26)$ . Ces dernières sont des excitations verticales d'absorption ; et les énergies de délocalisation  $E(2)$  des atomes de carbone liés aux groupements cyanures vers les orbitales  $d$  citées avant. Ceci s'écrit comme suit: [LP(C29)-  $d_{xy}^* \text{Sc}(26)$ ] et [LP(C29)-  $d_{x^2y^2}^* \text{Sc}(26)$ ]. Les trois

## CHAPITRE IV REPONSE ONL DES NOUVEAUX COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES. STRUCTURES ET PROPRIETES ELECTRONIQUES.

paramètres cités ci-dessus donnent en présence des solvants des linéarités avec les valeurs de  $\Delta G_{\text{solv}}$ . Les courbes correspondantes reproduisent des coefficients de régression de l'ordre de 0.8945, 0.9736 et 0.9955 pour les délocalisations [ $d_{x^2y^2}^* \text{Sc}(26)$ -  $d_{xy}^* \text{Sc}(26)$ ], [ $\text{LP}(C29)$ -  $d_{xy}^* \text{Sc}(26)$ ] et [ $\text{LP}(C29)$ -  $d_{x^2y^2}^* \text{Sc}(26)$ ] respectivement (voir *Figure IV.7*, *Figure IV.8* et *Figure IV.9*), ce qui confirme l'influence des groupements donneurs par la variation des solvants. Les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ , sont les seules qui participent dans les délocalisations.

En plus, nous avons enregistré des diminutions au niveau des énergies  $E(2)$  pour les deux délocalisations en faisant la comparaison entre l'état isolé et les états en présence des solvants. Cette décroissance a été enregistrée pour les trois délocalisations reportées sur les *Tableau IV.3*. Sachant que les énergies sont inversement proportionnelles par rapport aux écarts énergétiques [7] et les solvants organiques augmentent les écarts énergétiques dans quelques cas [8,9], d'où notre étude produit des augmentations des écarts énergétiques sous l'influence des solvants. En revanche, la variation des solvants diminue le transfert de charge intramoléculaire au niveau de la molécule Cu-Sc. la comparaison entre les énergies de Gibbs de solvation des molécules étudiées dans le chapitre III et celles de ce chapitre, montrent des augmentations considérables entre ces valeurs. Ce phénomène est expliqué par le fait que les métaux constituant les systèmes de ce chapitre réagissent avec les solvants organiques, en formant des complexes. [10-12]



**Figure IV.7** Relation entre  $\Delta G_{\text{solv}}$  et les énergies  $E(2) [d_{x^2y^2}^*(\text{Sc}28) - d_{xy}^*(\text{Sc}28)]$  calculées par CAM-B3LYP/6-31G(d,p)

# CHAPITRE IV REPONSE ONL DES NOUVEAUX COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES. STRUCTURES ET PROPRIETES ELECTRONIQUES.

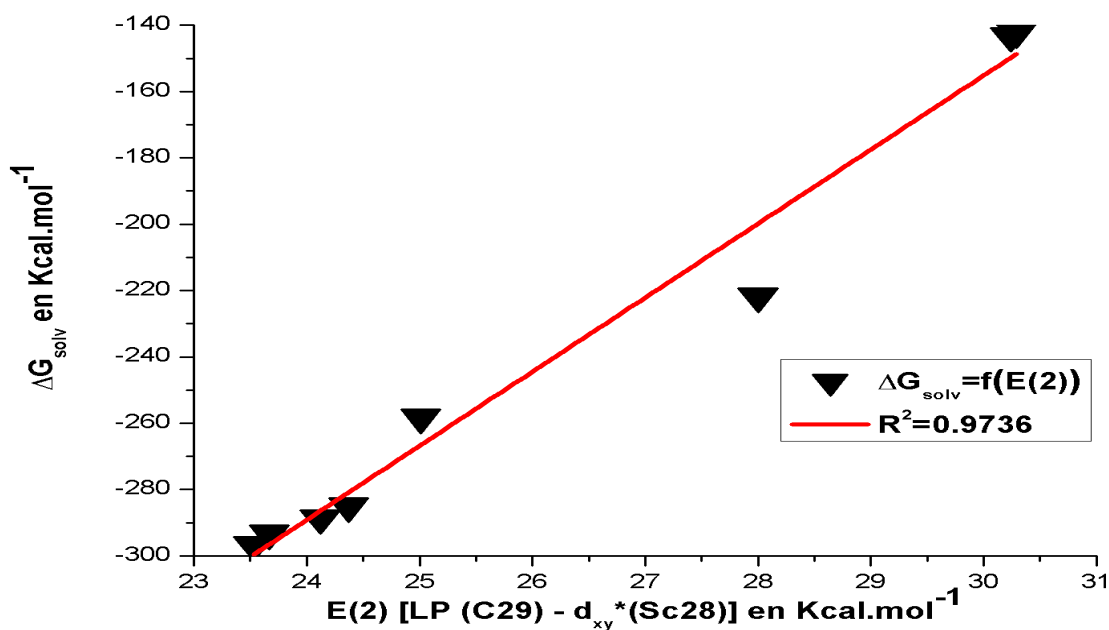


Figure IV.8 Relation entre  $\Delta G_{solv}$  et les énergies  $E(2)$  [LP (C29) -  $d_{xy}$ \*(Sc28)] calculées par la CAM-B3LYP/6-31G(d,p)

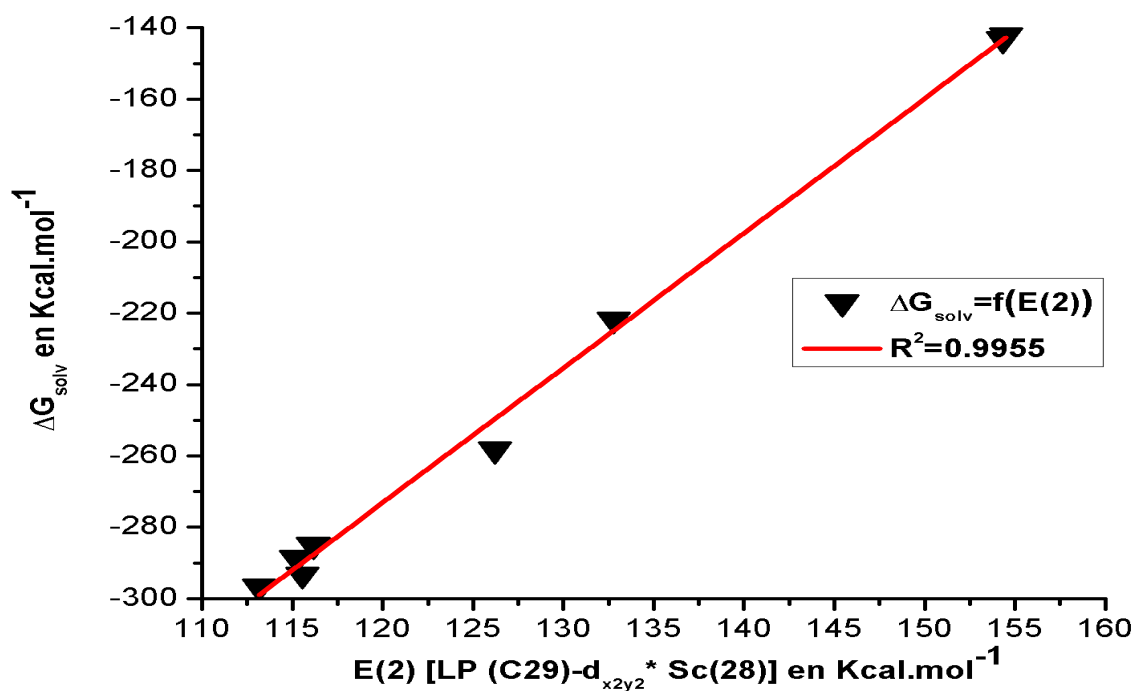


Figure IV.9 Relation entre  $\Delta G_{solv}$  et les énergies  $E(2)$  [LP (C29) -  $d_{x2y2}$ \*(Sc28)] calculées par CAM-B3LYP/6-31G(d,p)



## CHAPITRE IV REPONSE ONL DES NOUVEAUX COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES. STRUCTURES ET PROPRIETES ELECTRONIQUES.

---

Les longueurs d'ondes maximales  $\lambda_{\max}$ , les forces d'oscillateurs correspondantes sont influencées par la variation des solvants, nous avons obtenu de bonnes linéarités entre ces deux paramètres et les paramètres les énergies de Gibbs de solvation  $\Delta G_{\text{solv}}$ . D'où, des coefficients de régression ont été enregistrés de l'ordre de 0.9691 et 0.9807 pour  $\lambda_{\max}$  et  $f$  respectivement (voir *Figure IV.10* et *Figure IV.11*). Cependant, la comparaison entre l'état isolé et les états solvatés a donné des diminutions significatives pour les deux paramètres cités avant, ce qui confirme la diminution du TCI lorsque le solvant est présent.

Nous avons reporté un paramètre supplémentaire, il s'agit de la température d'ébullition de chaque solvant, ce paramètre est très important pour le choix du solvant pour des applications ONL comme nous l'avons expliqué dans le chapitre III. Dans notre cas le solvant DMSO était le solvant spécifique pour cette molécule, mais il possède une température d'ébullition élevée par rapport aux trois autres solvants qui ont donné des valeurs de  $\Delta G_{\text{solv}}$  proches du solvant DMSO, ces solvants (éthanol, acétonitrile et acétone) ont des températures d'ébullition de l'ordre de 78, 82 et 56°C respectivement. D'après les résultats de  $\Delta G_{\text{solv}}$  et des températures d'ébullition des solvants cités- avant, notre choix s'est porté sur les trois solvants (éthanol, acétonitrile et acétone), car ils ont des  $T_{\text{eb}} < 100^\circ\text{C}$ , ce qui leur donne un caractère volatil par rapport à l'eau. Enfin, le solvant DMSO est favorable pour des calculs des spectres UV-VIS, mais pour des applications ONL les trois solvants éthanol, acétonitrile et acétone sont plus favorables.

D'après toutes les remarques motionnées ci-dessus, on déduit que le groupement donneur constitué par le métal Scandium est fortement influencé par la variation des solvants par rapport au groupement chromophore et accepteur. Nous expliquons ce phénomène par le fait que les délocalisations se génèrent à partir du groupement donneur qui, à son tour, fournit les énergies pour la partie restante, et cette partie est protégée par la densité électronique forte acquise par le groupement donneur. Nous avons obtenu de bonnes linéarités entre les paramètres NBO du donneur, les longueurs d'ondes maximales et les forces d'oscillateur et les paramètres des énergies de solvation de Gibbs, pour ce type de système. Alors que dans la partie précédente nous n'avons trouvé des linéarités qu'avec les paramètres NBO du donneur et une partie du chromophore. Les orbitales  $\mathbf{d}$  intervenant dans le transfert de charge intramoléculaire sont les orbitales  $\mathbf{d}_{xy}$  et  $\mathbf{d}_{x^2-y^2}$  à l'état isolé et en présence des solvants, car ces deux orbitales se trouvent dans le plan de délocalisation XY, prouvé à partir du Tableau IV.3. La présence des solvants dans ce type de système diminue le transfert de charge intramoléculaire à cause de la complexation du donneur avec les solvants, ce phénomène affaiblit la force du groupement donneur.

# CHAPITRE IV REPONSE ONL DES NOUVEAUX COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES. STRUCTURES ET PROPRIETES ELECTRONIQUES.

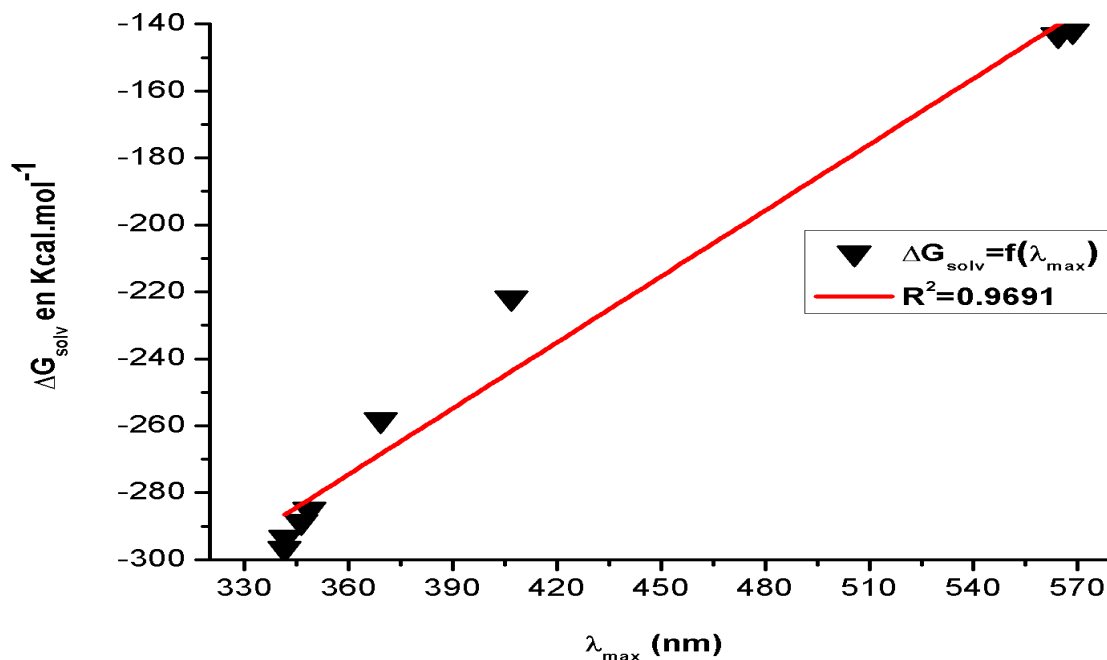


Figure IV.10 Relation entre  $\Delta G_{\text{solv}}$  et les longueurs d'ondes maximales calculées par CAM-B3LYP/6-31G(d,p)

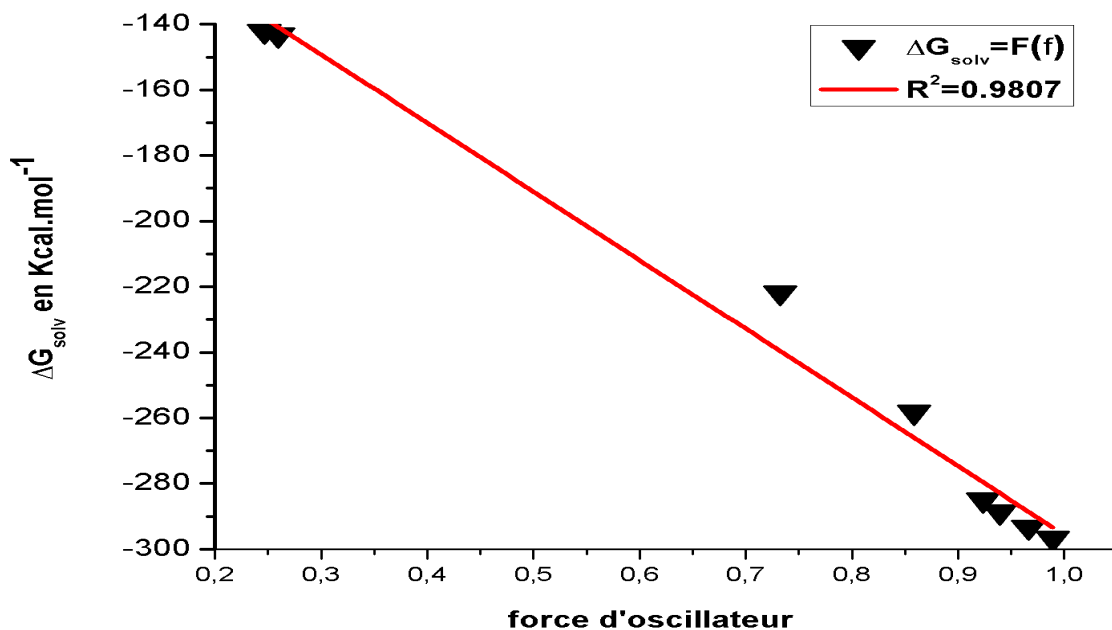


Figure IV.11 Relation entre  $\Delta G_{\text{solv}}$  et les forces d'oscillateur calculées par CAM-B3LYP/6-31G(d,p)

# CHAPITRE IV REPONSE ONL DES NOUVEAUX COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES. STRUCTURES ET PROPRIETES ELECTRONIQUES.

---

## Conclusion

Ce chapitre traite des calculs de la première hyperpolarisabilité statique  $\beta_0$  pour cinq molécules push-pull organométalliques. Les résultats ont été obtenus au niveau CAM-B3LYP/6-31G(d,p) et lan12DZ pour les métaux de transition. Cette étude nous a montré que les délocalisations des cinq molécules des électrons  $\pi$  sont importantes le long de l'axe X avec des fractions les longs des deux axe Y et Z. La présence des métaux dans une molécule push-pull influe fortement sur les moments dipolaires. Le remplacement du groupement donneur  $-N(CH_3)_2$  (molécule 4c) par un groupement Cu-CN a produit une augmentation de  $\beta_0$  qui est de l'ordre de  $426.11 \cdot 10^{-30}$  esu avec un écart entre  $\beta_0$  (4c) et  $\beta_0$  (Cu-CN) qui vaut  $320.8 \cdot 10^{-30}$  esu. L'amélioration de la réponse ONL est de l'ordre de 300%. Le remplacement des deux groupements  $-NO_2$  et  $-N(CH_3)_2$  (molécule 4c) par deux groupements constitués par des métaux complexés (molécules Cu-Mn, Cu-V et Cu-Sc) montrent des élévations des valeurs de  $\beta_0$ , où nous avons enregistré des écarts entre  $63.86$  et  $1343 \cdot 10^{-30}$  esu, les améliorations correspondantes ont des valeurs entre 60% et 1275%. Pour les quatre molécules Cu-Co, Cu-Mn, Cu-V et Cu-Sc nous avons trouvé une proportionnalité entre les paramètres  $\beta_0$  et  $E_n$ . En plus, les écarts des électronégativités entre les deux groupements accepteurs et donneurs permettent l'amélioration de la réponse ONL.

D'après l'analyse NBO, nous avons démontré pour le paramètre distance de la liaison centrale ; que plus le métal appartenant aux groupements donneurs est volumineux plus la distance de la double liaison augmente. Un étirement de la double liaison se génère sous l'influence de l'augmentation des deux groupements  $-Cu-CN$  et  $-M-CN$  avec  $M = Co, Mn, V$  et  $Sc$ . Nous avons démontré aussi que la diminution des occupations est proportionnelle à la diminution des électrons appartenant aux orbitales **d** des métaux (Co, Mn, V et Sc). Les écarts énergétiques des quatre molécules Cu-Co, Cu-Mn, Cu-V et Cu-Sc, ont donné une bonne linéarité avec les valeurs des hyperpolarisabilités correspondantes. Nous avons démontré que les trajectoires des délocalisations changent de direction lorsque le groupement donneur  $-N(CH_3)_2$  (molécule 4c) est remplacé par un groupement  $-Cu-CN$  (molécule Cu- $NO_2$ ), et lorsque les deux groupements  $-NO_2$  et  $-N(CH_3)_2$  (molécule 4c) sont remplacés par deux groupements constitués par des complexes de métaux (molécules Cu-Mn, Cu-V et Cu-Sc). Nous avons déduit aussi que les métaux ayant des électronégativités et des densités électroniques inférieures adoptent le caractère donneur. Par contre, les métaux ayant des électronégativités élevées adoptent le caractère donneur. En plus, les donneurs possèdent des densités de charges globales supérieures à celles des accepteurs. Enfin, la différence entre les sommes de charges des deux groupements donneurs et accepteurs ; permet l'amélioration de la réponse ONL.

## CHAPITRE IV REPONSE ONL DES NOUVEAUX COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES. STRUCTURES ET PROPRIETES ELECTRONIQUES.

---

D'après l'étude MESP nous avons trouvé que la délocalisation électronique provoque un épuisement du groupement donneur et un enrichissement faible du groupement accepteur en charge neutre. D'où la théorie de Förster (Chapitre II) est confirmée pour ce type de système. Nous avons trouvé que les densités électroniques sont influencées par les forces des délocalisations. En plus, nous avons obtenu de bonne linéarité entre les valeurs de  $\beta_0$  et les densités électroniques pour les quatre systèmes Cu-Co, Cu-Mn, Cu-V et Cu-Sc.

Les orbitales HOMO-LUMO, ont montré que les quatre molécules Cu-Co, Cu-Mn, Cu-V et Cu-Sc ont donné des caractères différents par rapport à la molécule Cu-NO<sub>2</sub>, dont les densités HOMO entourent les deux groupements donneurs et accepteurs et quelques atomes des chromophores qui se trouvent au voisinage des donneurs. Mais pour les orbitales LUMO, nous avons remarqué qu'ils entourent les totalités des molécules sauf quelques atomes de carbone qui se trouvent au voisinage des attracteurs.

L'étude des effets de solvation et des transitions électroniques nous a montré que le groupement donneur constitué par le métal Scandium est fortement influencé par la variation des solvants par rapport au groupement chromophore et accepteur. D'après ce phénomène nous avons obtenu de bonne linéarités entre (les paramètres NBO du donneur, les longueurs d'ondes maximales et les forces d'oscillateur) et les paramètres des énergies de solvation de Gibbs, pour ce type de système, alors que dans la partie précédente nous n'avons trouvé des linéarités qu'avec les paramètres NBO du donneur et une partie du chromophore. Les orbitales **d** intervenant dans le transfert de charge intramoléculaire sont les orbitales **d<sub>xy</sub>** et **d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>** à l'état isolé et en présence des solvants, car ces deux orbitales se trouvent dans le plan de délocalisation XY, prouvé à partir du Tableau IV. La présence des solvants dans ce type de système diminue le transfert de charge intramoléculaire à cause de la complexation du donneur avec les solvants, ce phénomène affaiblit la force du groupement donneur. Le solvant spécifique obtenu pour la molécule optimale est le DMSO pour des calculs des spectres UV-IVs. D'autres solvants spécifiques ont été choisis qui sont l'éthanol, l'acétonitrile et l'acétone pour des applications ONL.

# CHAPITRE IV REPONSE ONL DES NOUVEAUX COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES. STRUCTURES ET PROPRIETES ELECTRONIQUES.

---

## Références

- [1] James F. Harrison, Joseph P. Kenny, Theoretical Study of  $\text{Sc}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{2+}$ ,  $\text{V}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ , and  $\text{Mn}^{2+}$  Bound to  $\text{H}_2$ , *J. Phys. Chem. A* 106(42) (2002) 9862-9867.
- [2] Martienssen Warlimont, Springer handbook of condensed matter and materials data Volume 1- Hans Warlimont, Springer Berlin Heidelberg (2005).
- [3] M. Bourgault, K. Baum, H. Le Bozec, G. Pucetti, I. Ledoux J. Zyss, Synthesis and molecular hyperpolarisabilities of donor–acceptor bipyridyl metal complexes (M=Re, Zn, Hg), *New J. Chem*, 22 (1998) 517-522.
- [4] Filip Bures, Fundamental aspects of property tuning in push–pull molecules, *Roy. Soc. Chem. Adv*, 4 (2014) 58826-58851.
- [5] A. Cibova, P. Magdolena, A. Fulopova, J. Kozísek, M. Cigan, Pavol Zahradník, Push–pull molecular structures based on angular benzobisthiazolium acceptor: synthesis, photophysical properties and theoretical studies, *Tetrahedron* 71 (2015) 315-323.
- [6] Flick. E. W. Industrial solvents handbook, Noyes Data Corporation, Westwood, 1998.
- [7] M.R.S.A. Janjua, S. Jamil, T. Ahmad, Z. Yang, A. Mahmood, S. Pan, Quantum chemical perspective of efficient NLO materials based on dipolar trans-tetra ammine ruthenium (II) complexes with pyridinium and thiocyanate ligands: First theoretical framework, *Comp. Theo. Chem*, 1033 (2014) 6-13.
- [8] W. A. Arcos, R. R. Guimaraes, B. Insuasty, K. Araki, A. Ortiz, Structural effects on the photoelectrochemical properties of new push-pull dyes based on vinazene acceptor triphenylamine donor, *J. Mol. Struc.*, 1111 (2016), 157-165.
- [9] J. Liu, W. Gao, I.V. Kityk, X. Liu, Z. Zhen, Optimization of polycyclic electron-donors based on julolidinyl structure in push–pull chromophores for second order NLO effects, *Dyes and Pigments*, 122 (2015) 74-84.
- [10] H. Golchoubian, G. Moayyedi, E. Rezaee, G. Bruno, Synthesis, characterization and solvatochromism study of mixed-chelate copper(II) complexes: A combined experimental and density functional theoretical study, *Polyhedron* 96 (2015) 71–78.
- [11] I Deligkiozi, E. Voyiatzis, A. Tsolomitis, R. Papadakis, Synthesis and characterization of new azobenzene-containing bis pentacyanoferrate(II) stoppered pushepull [2]rotaxanes, with  $\alpha$ - and  $\beta$ -cyclodextrin. Towards highly medium responsive dyes, *Dyes Pigments* 113 (2015) 709-722.

## CHAPITRE IV REPOSE ONL DES NOUVEAUX COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES. STRUCTURES ET PROPRIETES ELECTRONIQUES.

---

[12] P. J. Mendes, A.J. Palace Carvalho, J.P. Prates Ramalho, Role played by the organometallic fragment on the first hyperpolarizability of iron–acetylide complexes: A TD-DFT study, *J. Mol. Struct. Theochem* 900 (2009) 110–117.

# Chapitre V

# CHAPITRE V ETUDE DES CLUSTERS DE MOLECULES ORGANIQUES. STRUCTURES ET PROPRIETES PHYSIQUES.

---

## Introduction

Nous avons discuté dans l'introduction générale les effets de la variation des distances entre les molécules arrangées en agrégats (clusters). La variation des dispositions parallèles, antiparallèles et perpendiculaires, ainsi que le positionnement des groupements donneurs et accepteurs correspondantes sur la réponse ONL sont considérés dans ce chapitre. Nous avons étudié des clusters de molécules push-pull, ces derniers ont été réalisés en dimère, trimère et quadrimère. Pour les dimères, nous avons fait varier les distances entre des molécules ayant des structures parallèles, antiparallèles et perpendiculaires. Une étude comparative a eu lieu dans ce chapitre entre les paramètres NLO et spectres infrarouges expérimentaux et théoriques sur les structures citées avant. Ceci constitue une aide pour la détermination de la structure la plus stable. Dans cette étude nous avons étudié une seule molécule pour laquelle les paramètres expérimentaux sont disponibles. Cette étude a été faite théoriquement par les méthodes *ab initio*.

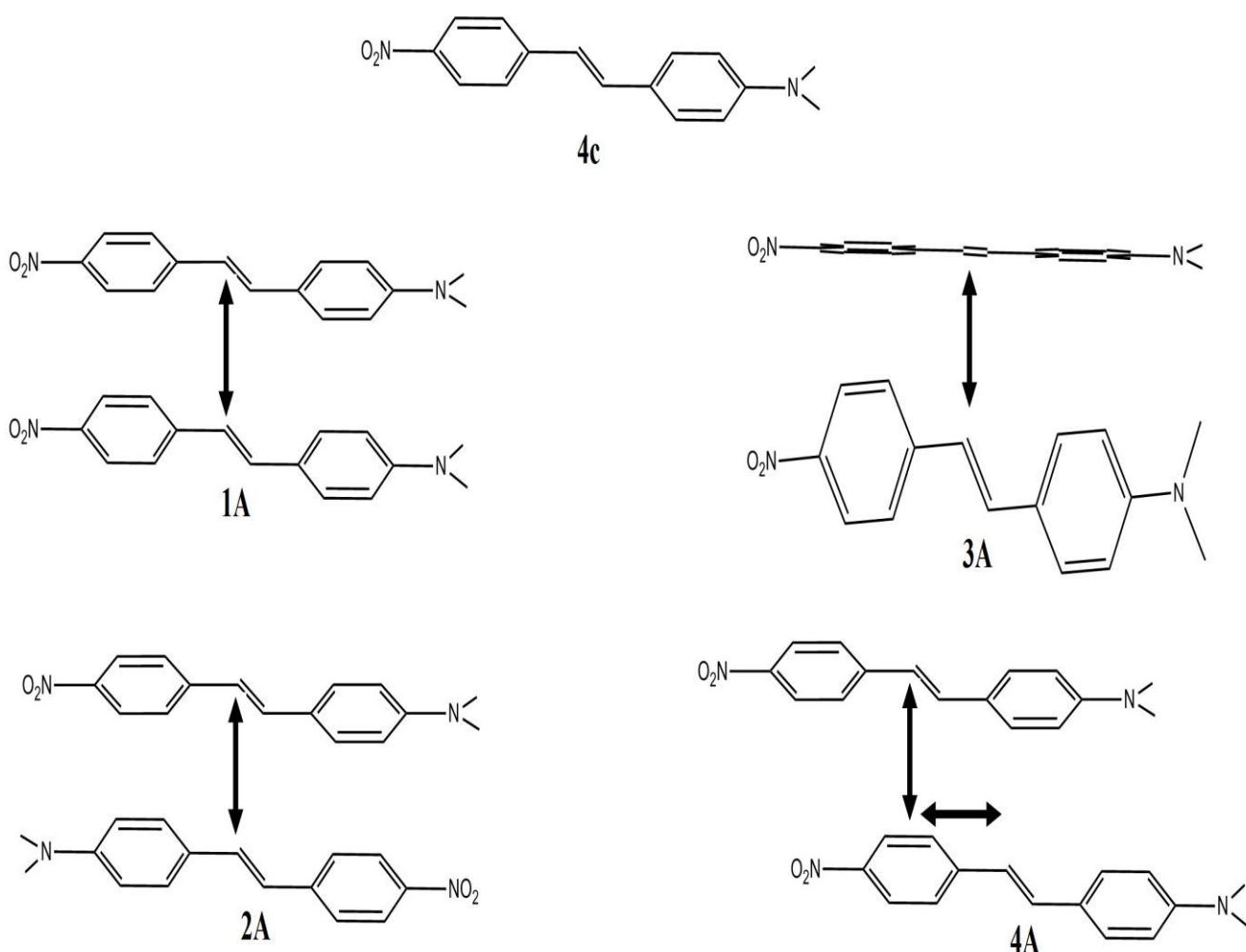
## V.1 Détails de calcul

Nous avons d'abord optimisé une seule structure celle de la molécule **4c** en phase gazeuse, nous avons ensuite calculé que les premières hyperpolarisabilités statiques par la fonctionnelle CAM-B3LYP combinée avec la base 6-31G(d,p) pour les agrégats considérés. Les calculs sur tous les clusters ont été effectués par des calculs SP (single point energy) en faisant varier les distances séparant les unités superposées. Nous avons tout d'abord réalisé des clusters avec des structures dimères. Nous avons testé sur ces dimères l'effet de la variation de la distance tout en balayant l'intervalle de 3 Å à 10 Å. En plus, nous avons réalisé des géométries parallèles, antiparallèles et perpendiculaires ; et de la même façon nous avons fait varier les distances. Après avoir fixé la structure la plus stable qui coïncide avec les paramètres expérimentaux, nous avons soumis cette structure à des glissements dans l'intervalle de -5 Å à 5 Å par rapport à l'axe X. nous avons ensuite considéré des structures trimères puis quadrimères réalisées par la distance et la géométrie optimale trouvée dans l'étude du dimère. Une comparaison a eu lieu entre les paramètres expérimentaux et théoriques des clusters réalisés. Les paramètres exploités sont les hyperpolarisabilités premières statiques et les bandes observées sur les spectres infrarouges. Les molécules étudiées sont montrées sur la figure V.1.

Afin de comprendre le mécanisme de la délocalisation de chaque structure, nous avons également effectué des calculs NBO dont nous avons exploités les valeurs des énergies  $E(2)$ , telles que définies ci-dessus calculées par la fonctionnelle et la base choisies, où  $E(2)$  sont les énergies de délocalisation,  $E_{L-H}$  sont les gaps énergétiques,  $\mu_{tot}$  sont les moments dipolaires totaux. Les calculs ont été effectués dans l'état isolé pour tous les clusters étudiés.



# CHAPITRE V ETUDE DES CLUSTERS DE MOLECULES ORGANIQUES. STRUCTURES ET PROPRIETES PHYSIQUES.



*Figure V.1 Dispositions étudiées dans ce chapitre.*

Les calculs des hyperpolarisabilités statiques et des moments dipolaires totaux ont été calculés par les équations II.2 et II.3 (voir chapitre II). Ces calculs nous ont permis de choisir le système possédant les valeurs ONL les plus proches des valeurs expérimentales. De la même façon. Nous avons fait des calculs de spectres infrarouges en phase gazeuse pour lesquels nous avons exploité les positions des bandes de vibrations. Enfin, une étude NBO a eu lieu pour la détermination des transferts de charge intramoléculaires entre les monomères constituant les systèmes cités avant ; et pour déterminer la limite des TCI entre eux.

## V.2 Résultats et discussion

Les premières hyperpolarisabilités statiques, les moments dipolaires totaux et les écarts énergétiques sont reportés sur le Tableau V.1 pour les molécules dimères considérées présentées sur la Figure V.1 en utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP combinées la base 6-31G(d,p). Les structures correspondantes ont été soumises à des calculs d'énergie (SP) en phase gazeuse. La molécule

## CHAPITRE V ETUDE DES CLUSTERS DE MOLECULES ORGANIQUES. STRUCTURES ET PROPRIETES PHYSIQUES.

monomère correspondante a été optimisée par la même fonctionnelle et base. Nous avons fait balayer les distances entre les monomères dans l'intervalle de 3Å à 10Å pour tous les dimères 1A, 2A et 3A. Nous avons fixé la distance minimale à 3Å après une optimisation d'un dimère d'où nous avons obtenu cette distance minimale. L'intervalle a été choisi d'après plusieurs études réalisées de la même façon sur d'autres molécules conjuguées [1-3]. Nous avons tracé, ensuite, des courbes des paramètres ONL en fonction des distances pour les trois molécules cités. Les hyperpolarisabilités statiques ont été divisées sur les nombres des monomères constituant les clusters afin de faire des comparaisons avec les paramètres expérimentaux (voir chapitre II). Après avoir déterminé les structures ayant des valeurs proches aux valeurs expérimentales, nous avons soumis ces molécules à des glissements selon l'axe X dans l'intervalle de -5Å à 5Å. La distance entre les monomères a été fixée en accord avec la distance optimale obtenue.

**Tableau V.1** Gaps énergétiques  $E_{H-L}$  (eV), composantes des moments dipolaires  $\mu$  (Debye), composantes des hyperpolarisabilités statiques  $\beta_0$  en ( $* 10^{-30}$  esu) pour les molécules dimères calculés par CAM-B3LYP/6-31G(d,p).

Translation		3	3.5	4	4.5	5	6	7	8	9	10
1A	$E_{H-L}$	4.08	4.79	5.14	5.28	5.36	5.36	5.36	5.36	5.36	5.36
	$\mu_{tot}$	17.1	17.3	17.5	17.6	17.7	17.9	18.0	18.1	18.2	18.3
	$\beta_{tot}$	62.7	64.95	67.9	70.85	73.75	78.95	83.25	86.8	89.75	92.2
2A	$E_{H-L}$	4.97	5.05	5.09	5.13	5.16	5.19	5.21	5.23	5.24	5.25
	$\mu_{tot}$	0.58	0.53	0.48	0.44	0.41	0.39	0.39	0.38	0.38	0.38
	$\beta_{tot}$	2.5	1.69	1.185	0.845	0.64	0.52	0.37	0.31	0.28	0.265
3A	$E_{H-L}$	5.19	5.24	5.276	5.29	5.30	5.31	5.32	5.32	5.32	5.32
	$\mu_{tot}$	17.6	17.7	17.8	17.9	17.95	18.1	18.2	18.25	18.3	18.4
	$\beta_{tot}$	72.15	75.15	78.05	80.5	82.7	86.45	89.55	92.05	94.15	95.85
Glissement		-5	-4	-3	-2	-1	1	2	3	4	5
4A	$E_{H-L}$	5.17	5.195	5.23	5.27	5.32	5.36	5.31	5.27	5.235	5.21
	$\mu_{tot}$	18.1	18.0	17.9	17.8	17.7	17.7	17.7	17.8	17.9	18.0
	$\beta_{tot}$	85.65	81.6	78.3	75.75	74.2	74.35	76.35	78.4	81.65	85.65

## CHAPITRE V ETUDE DES CLUSTERS DE MOLECULES ORGANIQUES. STRUCTURES ET PROPRIETES PHYSIQUES.

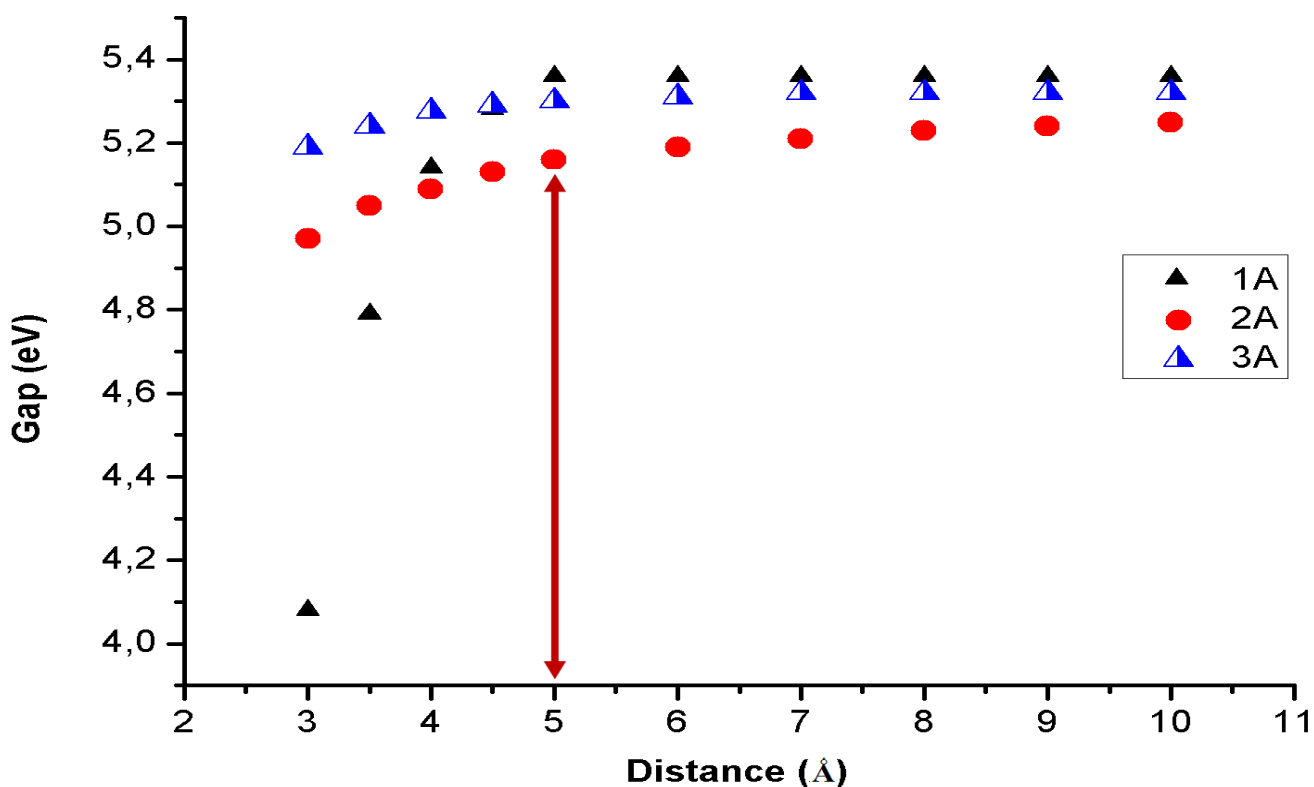


Figure V.2 Courbe représentative des écarts énergétiques en fonction des distances entre les monomères pour les trois molécules 1A, 2A et 3A.

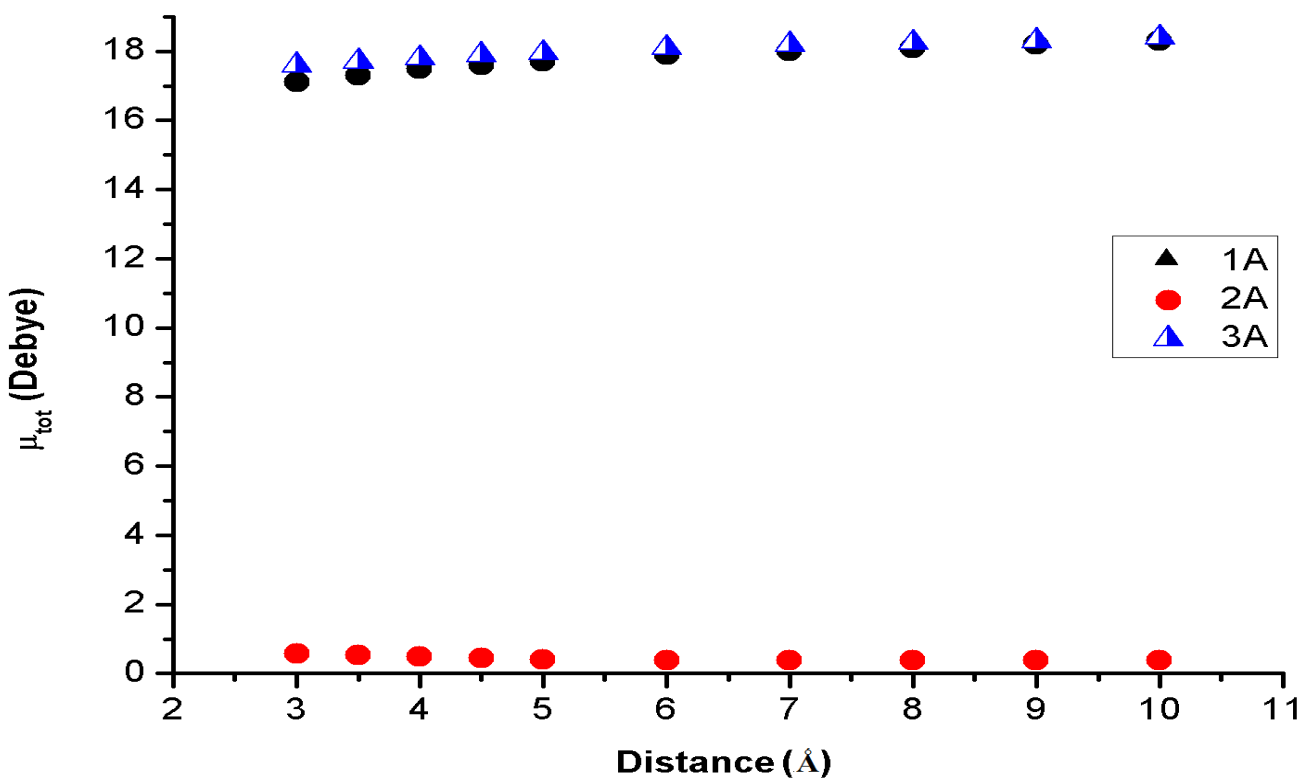


Figure V.3 Courbe représentative des moments dipolaires totaux en fonction des distances entre les monomères pour les trois molécules 1A, 2A et 3A.

# CHAPITRE V ETUDE DES CLUSTERS DE MOLECULES ORGANIQUES. STRUCTURES ET PROPRIETES PHYSIQUES.

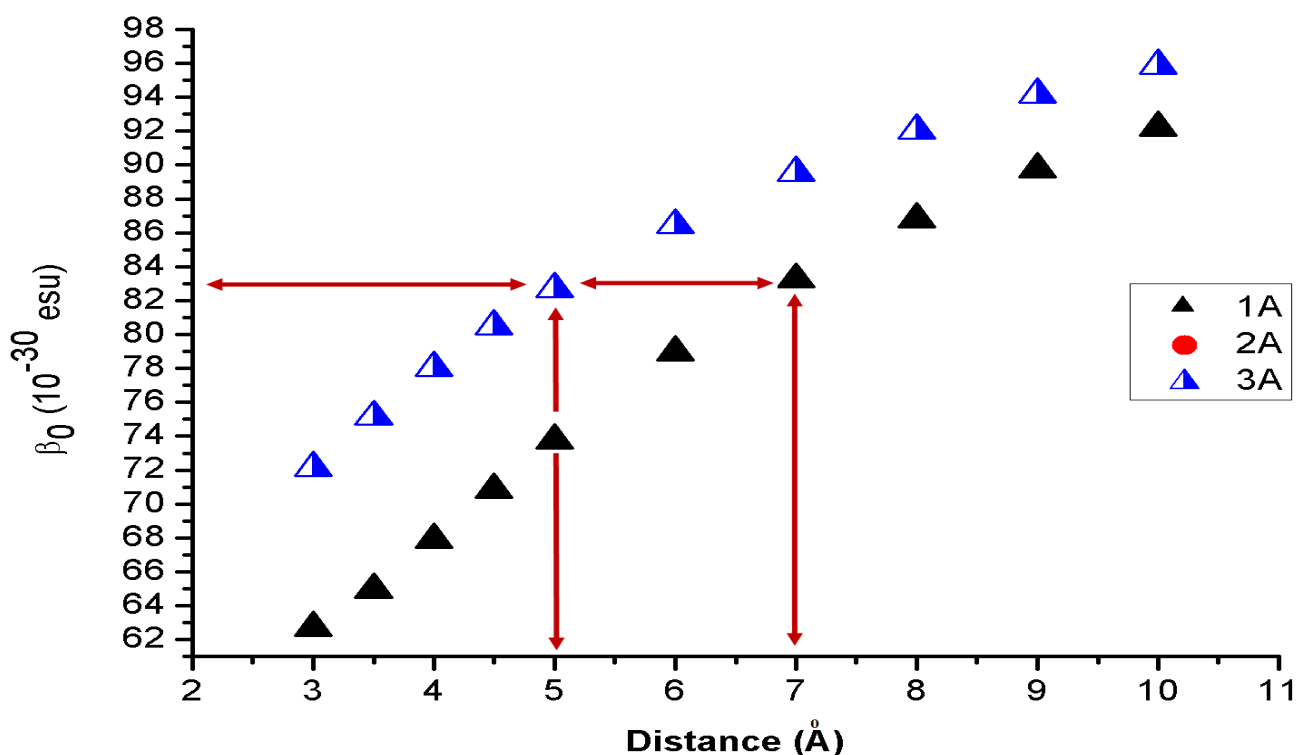


Figure V.4 Courbe représentative des hyperpolarisabilités statiques totales en fonction des distances entre les monomères pour les trois molécules 1A, 2A et 3A.

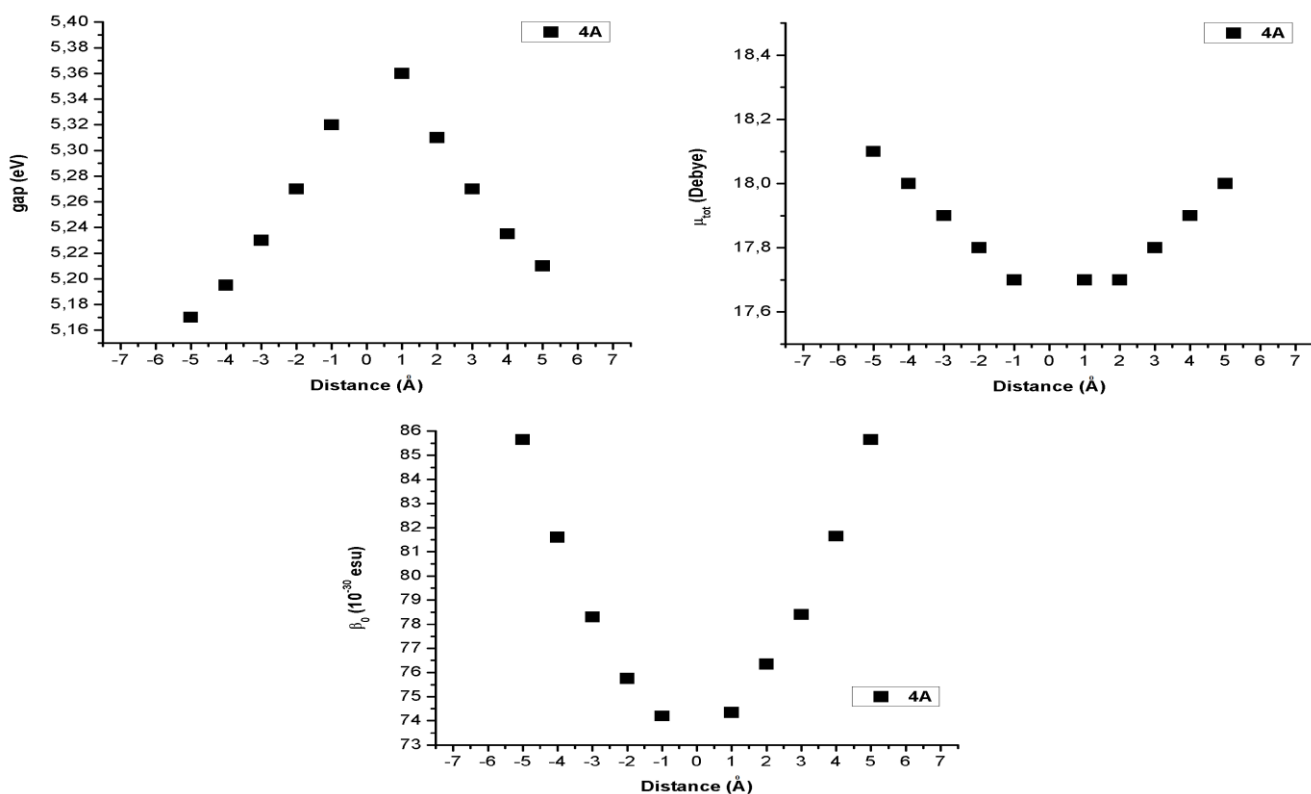


Figure V.5 Courbes représentatives des hyperpolarisabilités statiques totales, des moments dipolaires et des écarts énergétiques en fonction des distances entre les monomères pour la molécule 4A.

## CHAPITRE V ETUDE DES CLUSTERS DE MOLECULES ORGANIQUES. STRUCTURES ET PROPRIETES PHYSIQUES.

---

D'après les résultats du Tableau V.1, on constate des augmentations des écarts énergétiques après des constances de ces valeurs en fonction des distances entre les monomères, les variations des distances ont été faites par des translations suivant l'axe Z, les molécules concernées sont : 1A, 2A et 3A. Les augmentations enregistrées pour les trois molécules précédentes ont été trouvées dans l'intervalle de 3Å à 5Å, au-delà de la distance 5Å, nous avons enregistré des valeurs constantes. Ce phénomène est expliqué par la présence d'un transfert de charge entre les monomères pour les distances inférieures à 5Å, mais au-delà de cette dernière, le transfert de charge sera faible ou presque nul. Les paramètres des moments dipolaires totaux ont montré des augmentations légères pour chaque molécule en fonction des distances. En revanche, les hyperpolarisabilités statiques totales ont montré aussi des augmentations mais significatives pour les deux molécules 1A et 3A. Mais pour la molécule 2A, nous avons enregistré des diminutions légères.

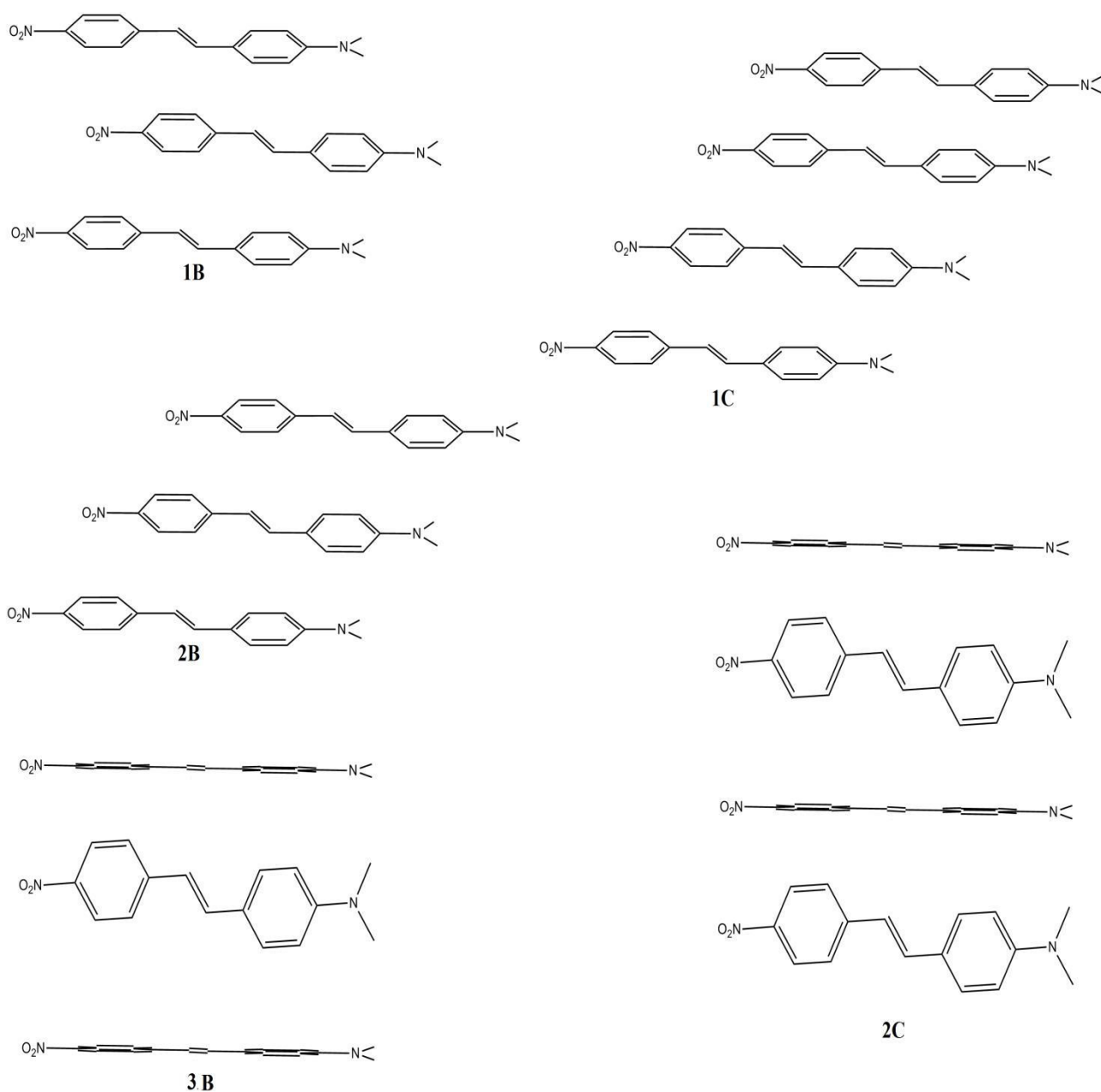
Des comparaisons ont eu lieu entre les trois molécules 1A, 2A et 3A par les paramètres  $\Delta E_{H-L}$ ,  $\mu_{tot}$  et  $\beta_0$ , les courbes correspondantes sont reportées sur les Figures V.2, V.3 et V.4. Ces trois figures représentent les relations entre les paramètres cités et les distances entre les monomères pour les molécules 1A, 2A et 3A. La Figure V.2 montre l'ordre décroissant des écarts énergétiques suivant : 1A > 3A > 2A pour des distances supérieures à 5Å. Sachant que les écarts énergétiques sont inversement proportionnels aux transferts de charges intramoléculaires. Donc l'ordre décroissant des transferts de charges correspondants est comme suit : 2A > 3A > 1A. En plus, nous avons pu déterminer la distance optimale pour les trois molécules qui est de l'ordre de 5Å, c'est-à-dire les débuts des plateaux. La Figure V.3 a montré un phénomène différent, nous y avons enregistré des moments dipolaires presque identiques pour les deux molécules 1A et 3A, les valeurs correspondantes sont très élevées par rapport à celles de la molécule 2A qui a donné le TCI le plus élevé à partir de la Figure V.2. La Figure V.4 montre les résultats de  $\beta_0$  en fonction des distances, à partir de cette figure nous avons pu déterminer les distances optimales qui donnent les valeurs les plus proches des valeurs expérimentales. D'où, nous avons enregistré la distance 5Å pour la molécule 3A et la distance 7Å pour la molécule 1A. Mais les valeurs de la molécule 2A ont été très faibles qui tendent vers 0.

D'après ces constatations, notre choix s'est porté sur les deux structures « parallèle » avec la distance 7Å et perpendiculaire avec la distance 5Å. Le choix de la distance a été fixé à 5Å pour les trois molécules. Mais puisque le dimère A1 a donné la valeur de 7Å, nous avons pris une valeur inférieure qui est celle de 5Å pour homogénéiser l'étude, d'où nous avons soumis ce dimère A1 à des glissements suivant l'axe X, afin de minimiser l'écart de  $\beta_0$  théorique par rapport à l'expérimental.

## CHAPITRE V ETUDE DES CLUSTERS DE MOLECULES ORGANIQUES. STRUCTURES ET PROPRIETES PHYSIQUES.

Les résultats des glissements sont reportés sur le Tableau V.1 et la Figure V.5 qui ont montrés des symétries entres les résultats des distances inferieures et supérieures à 0Å. Nous avons enregistré des valeurs proches des valeurs expérimentales pour les distances -4.5 et 4.5 Å.

Enfin, les dimères ayant des valeurs de  $\beta_0$  proches des valeurs expérimentales sont : le dimère 1A avec la distance 5 Å selon l'axe Z et 4.5 Å selon l'axe X. Le dimère 3A avec la distance 5 Å. Ce choix est effectué pour réaliser des trimères et quadrimères ayant des valeurs proches des valeurs expérimentales. Les trimères et quadrimères réalisés sont présentés sur la Figure V.6.



*Figure V.6 Molécules étudiées dans ce chapitre.*

## CHAPITRE V ETUDE DES CLUSTERS DE MOLECULES ORGANIQUES. STRUCTURES ET PROPRIETES PHYSIQUES.

**Tableau V.2** Gaps énergétiques  $E_{H-L}$  (eV), composantes des moments dipolaires  $\mu$  (Debye), composantes des hyperpolarisabilités statiques  $\beta_0$  en ( $* 10^{-30}$  esu) pour les molécules dimères calculés par CAM-B3LYP/6-31G(d,p).

		$E_{H-L}$	$\mu$	$\beta_0$
Monomère	4c	5.30	9.36	105.3
Dimères	1A	5.22	17.97	83.5
	3A	5.30	17.95	82.7
Trimères	1B	5.20	26.30	72.1
	2B	5.12	26.50	76.8
	3B	5.29	26.48	74.9
Quadrimères	1C	5.04	35.06	77.0
	2C	5.31	34.86	70.0

Les résultats du Tableau V.2, montrent des écarts énergétiques très proches pour les quatre systèmes 4c, 3A, 3B et 2C, les valeurs correspondantes sont les plus élevées par rapport aux systèmes restants, en deuxième position on trouve les deux systèmes 1A et 2B, et enfin, des valeurs plus faibles ont été enregistrées pour les systèmes 2B et 1C. D'où on déduit que ces deux derniers systèmes assureront bien le transfert de charge intramoléculaire TCI. Les paramètres des moments dipolaires montrent des doublages lors du passage d'un monomère à un dimère et le même cas pour le trimère et le quadrimère. Les valeurs des hyperpolarisabilités des huit systèmes ont été calculées par la division des valeurs correspondantes sur les nombres des monomères, dans le but de faire des comparaisons avec la valeur expérimentale de la molécule 4c. Les résultats correspondants ont montré des bonnes concordances avec la valeur expérimentale qui vaut  $83 * 10^{-30}$  esu pour les deux systèmes 1A et 3A. Le monomère a donné une valeur très éloignée. Pour les trimères et quadrimères, les deux systèmes 2B et 1C ont donné des valeurs proches à la valeur expérimentale mais avec des écarts de 6 et  $7 * 10^{-30}$  esu.

D'après ces constatations, on déduit que les structures les plus probables pour des applications ONL sont le dimère parallèle (1A) avec une distance 5 Å selon l'axe Z et 4.5 Å selon l'axe X, le dimère perpendiculaire (3A) avec une distance 5 Å selon l'axe Z., le trimère parallèle 2B avec une distance 5 Å selon l'axe Z et 4.5 Å selon l'axe X et le quadrimère parallèle (1C) avec une distance 5 Å selon l'axe Z et 4.5 Å selon l'axe X.

D'après les travaux expérimentaux, les molécules constituant les films qui se trouvent entre les lames pour des applications ONL sont positionnées d'une façon parallèle les uns les autres et sont toutes dirigées vers le faisceau incident, ce qui confirme les résultats que nous avons obtenus.

# CHAPITRE V ETUDE DES CLUSTERS DE MOLECULES ORGANIQUES. STRUCTURES ET PROPRIETES PHYSIQUES.

## V.3 Analyse NBO

Les résultats de NBO sont reportés sur le Tableau V.3, les paramètres correspondants calculés sont les énergies de délocalisation  $E(2)$  d'un monomère vers l'autre, afin de déterminer le transfert de charge obtenu entre les deux pour les trois systèmes 1A, 2A et 3A. Tous les calculs ont été faits par la fonctionnelle CAM-B3LYP combinée avec la base 6-31G(d,p). Les numérotations des atomes de tous les systèmes étudiés sont reportées sur la Figure V.7.

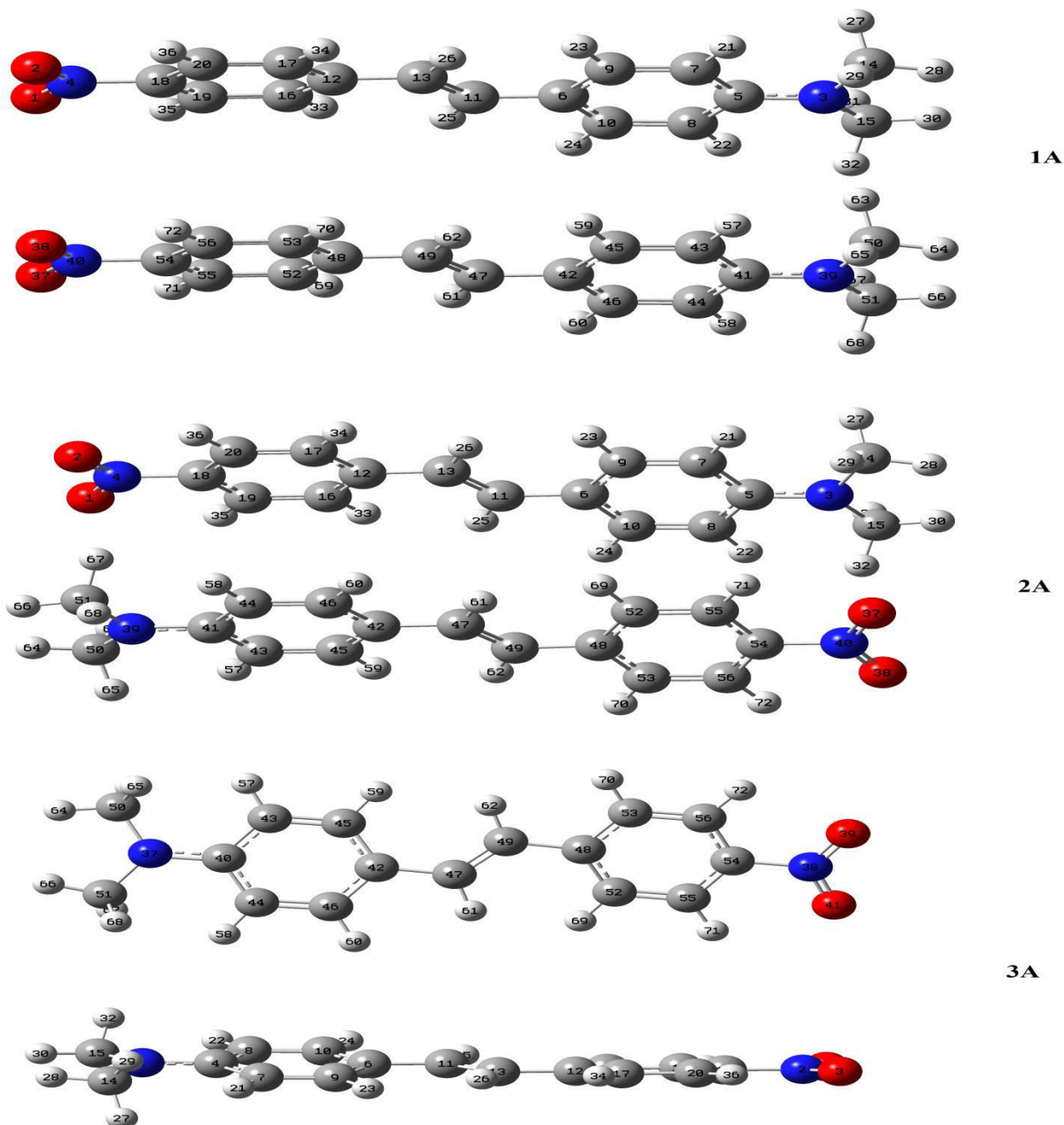


Figure V.7 Systèmes 1A, 2A, 3A avec leurs numérotations.



## CHAPITRE V ETUDE DES CLUSTERS DE MOLECULES ORGANIQUES. STRUCTURES ET PROPRIETES PHYSIQUES.

**Tableau V.3** Distances des liaisons centrales  $R_{c=c}$  (Å), Gap  $E_{H-L}$  (eV), occupations  $\pi^*/\pi$  et énergies de stabilisation  $E(2)$  (kcal.mol<sup>-1</sup>) par CAM-B3-LYP /6-31G(d,p).

Translation			3	3.5	4	4.5	5	6	7	8	9	10
1A	$\sigma$ (C14-H29)	$\sigma^*$ (C50-H63)	15.3	2.65	0.50	0.09	0	0	0	0	0	0
	$\sigma$ (C15-H32)	$\sigma^*$ (C51-H67)	13.3	2.6	0.54	0.11	0	0	0	0	0	0
2A	$\pi^*$ (C18-C20)	$\pi^*$ (C41-C44)	29.2	4.19	0.68	0.09	0	0	0	0	0	0
	$\pi^*$ (C16-C19)	$\pi^*$ (C43-C45)	5.09	4.24	0.70	0.10	0	0	0	0	0	0
3A	$\pi$ (C6-C10)	$\pi^*$ (C46-C60)	0.09	0.06	0	0	0	0	0	0	0	0

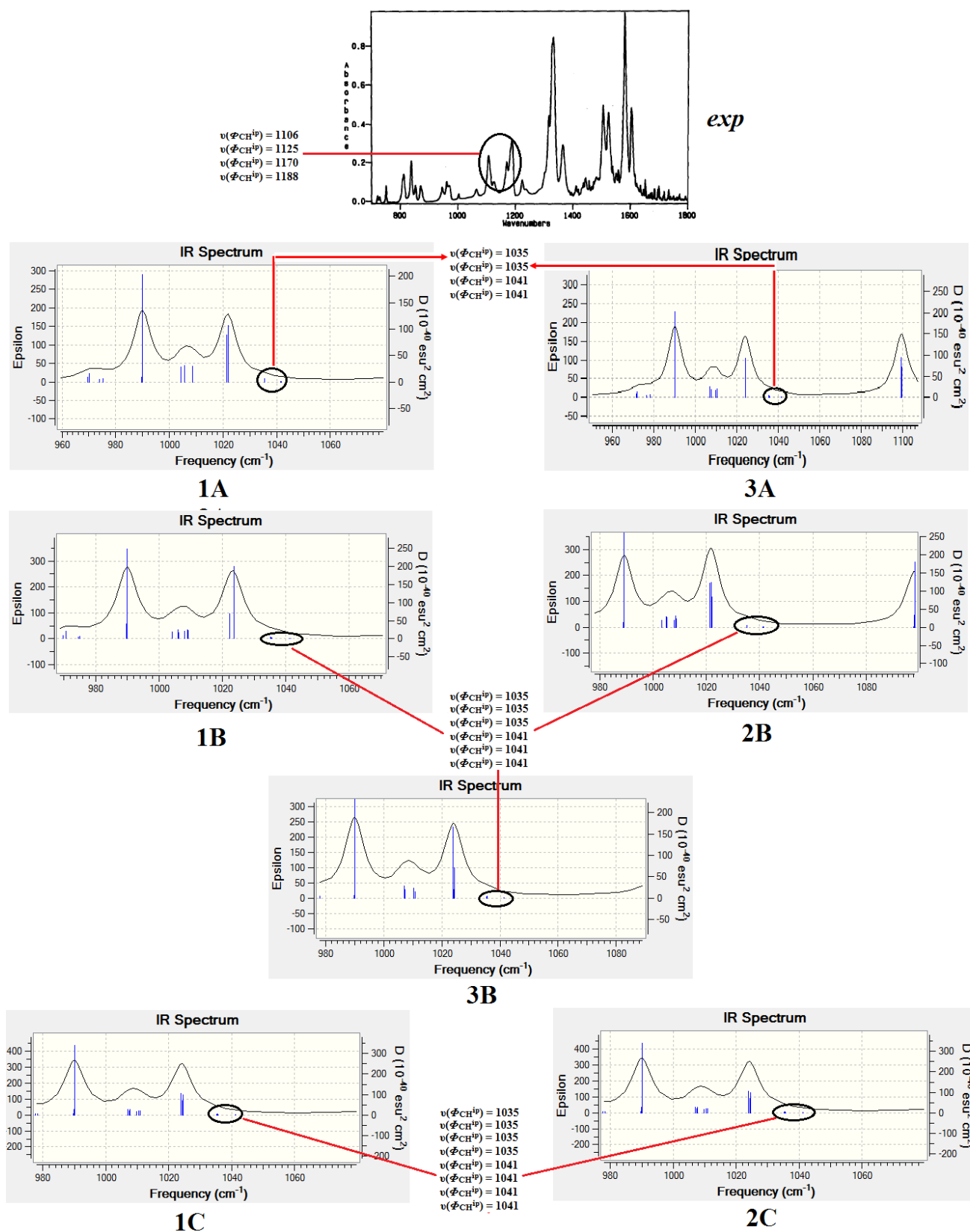
Les résultats du Tableau V.3 montrent des diminutions au niveau des paramètres  $E(2)$  entre les liaisons du monomère 1 vers le monomère 2, sachant qu'une disparition des interactions entre les deux monomères pour les trois systèmes aura lieu au delà de la distance 5Å. En plus, les interactions entre les monomères enregistrées pour les valeurs inférieures à 5Å font diminuer les hyperpolarisabilités statiques (voir Tableau V.1). Cependant, les interactions ont été enregistrées au niveau des groupements donneurs et accepteurs mais les groupements chromophores n'ont pas été présents dans ce type d'interactions. Ce phénomène est peut être dû à la protection des chromophores par leurs nuages électroniques forts. D'après ces constatations, on déduit que la valeur de la distance optimale entre les monomères est de 5Å, celle qui a donné les valeurs les plus proches à la valeur expérimentale pour les hyperpolarisabilités statiques. En plus nous avons trouvé la même distance enregistrée par les valeurs des écarts énergétiques (voir Tableau V.1).

Les cinq systèmes restants n'ont pas donné des interactions entre les monomères par l'étude NBO, car nous avons fixé les distances à 5Å pour ne pas avoir d'interactions.

### V.4 Analyse Infrarouge

Dans ce titre nous allons introduire une étude détaillée sur la comparaison des spectres IR théoriques et expérimentaux sur les huit systèmes étudiés ci-dessus (voir Tableau V.2). les spectres ont été obtenus par des calculs DFT, en utilisant la fonctionnelle CAM-B3-LYP combinée avec la base 6-31G(d,p). Nous avons pris les valeurs des fréquences associées aux bandes de vibration de déformations et d'élongations dans l'intervalle de 1200 à 1800 cm<sup>-1</sup>. Sachant que les bandes de vibration de déformation se trouvent dans le domaine de 400 à 1500 cm<sup>-1</sup> et les bandes de vibration d'élongations dans le domaine de 1500 à 4000 cm<sup>-1</sup> [4-6]. Les valeurs correspondantes n'ont pas donné des écarts significatifs pour tous les systèmes étudiés, elles ont été presque similaires. Mais, les absorbances correspondantes ont donné des résultats très exploitables en faisant la comparaison avec le spectre expérimental.

# CHAPITRE V ETUDE DES CLUSTERS DE MOLECULES ORGANIQUES. STRUCTURES ET PROPRIETES PHYSIQUES.



**Figure V.8** Spectres théoriques et expérimentaux, fréquences des bandes de déformations des liaisons C-H au niveau des deux unités benzène, pour les huit systèmes étudiés.

## CHAPITRE V ETUDE DES CLUSTERS DE MOLECULES ORGANIQUES. STRUCTURES ET PROPRIETES PHYSIQUES.

---

Les spectres IR théoriques et expérimentaux sont reportés sur la Figure V.8. Le spectre expérimental de la molécule 4-diméthylamino-4'-nitrostilbène a été obtenu de plusieurs travaux. [7-10].

Les résultats de La Figure V.8 montrent les bandes de vibration d'élongations et de déformations des huit systèmes étudiés 4c, 1A, 3A, 1B, 2B, 3B, 1C et 2C. Les bandes de vibrations des spectres théoriques et expérimentaux sont situées dans l'intervalle de 600 à 1800  $\text{cm}^{-1}$ . Nous avons fait des comparaisons entre les bandes de vibrations des liaisons C-H liées aux deux unités benzène des monomères, sachant que ces dernières sont du type « déformation dans le plan ». Nous avons localisé 2 bandes correspondantes pour le monomère (4c), c'est-à-dire, une bande caractérisant le premier benzène et la deuxième caractérisant le deuxième benzène. Pour les deux dimères 1A et 3A, nous avons enregistré 3 bandes de vibrations des liaisons cités avant. Donc il y a un dédoublement des bandes. Pour les trimères, nous avons enregistré six bandes de vibrations, c'est-à-dire le triple des bandes des monomères et le même cas pour le quadrimère. Les bandes expérimentales des liaisons C-H des deux unités benzène sont mentionnées sur la figure en haut, avec un nombre de quatre bandes. Les systèmes qui ont donné ce nombre sont les structures 1A et 3A, ce qui confirme que la structure théorique qui coïncide bien avec les paramètres de l'IR est celle du dimère, soit en structure parallèle ou bien perpendiculaire. En plus, la comparaison entre les valeurs expérimentales et théoriques a donné des écarts un relativement élevés. Les autres bandes des liaisons restantes ne donnent pas d'informations exploitables pour déterminer la structure du système étudié expérimentalement, c'est pour cela que nous nous sommes limités aux bandes citées auparavant.

D'après ces constatations, on déduit que la molécule 4-diméthylamino-4'-nitrostilbène se trouve soit en structure dimère parallèle ou en perpendiculaire avec des distances de 5 Å suivant l'axe Z pour les deux, et une distance de 4.5 Å suivant l'axe X pour le système 1A.

### Conclusion

Ce chapitre traite des calculs de la première hyperpolarisabilité statique  $\beta_0$  pour une seule molécule push-pull considérée dans la construction de plusieurs agrégats (monomère, dimère, trimère et quadrimère) et en plusieurs orientations (parallèles, antiparallèles et perpendiculaires). Les résultats ont été obtenus en utilisant le niveau de théorie CAM-B3LYP/6-31G(d,p). Le choix de la fonctionnelle et de la base a été fait à partir des chapitres précédents. Dans le but de faire des comparaisons, nous avons soumis les systèmes étudiés à des translations dans l'intervalle de 3 à 10 Å suivant l'axe Z ; et des glissements dans l'intervalle de -5 à 5 Å suivant l'axe X. les énergies ont été obtenus par des calculs SP.

Cette étude nous a montré que les structures les plus probables pour des applications ONL sont le dimère parallèle (1A) avec une distance 5 Å selon l'axe Z et 4.5 Å selon l'axe X, le dimère perpendiculaire (3A) avec une distance 5 Å selon l'axe Z., le trimère parallèle 2B avec une distance 5 Å selon l'axe Z et 4.5 Å selon l'axe X et le quadrimère parallèle (1C) avec une distance 5 Å selon l'axe

## CHAPITRE V ETUDE DES CLUSTERS DE MOLECULES ORGANIQUES. STRUCTURES ET PROPRIETES PHYSIQUES.

---

Z et  $4.5\text{\AA}$  selon l'axe X. Ces résultats ont pu être obtenus à partir de la comparaison entre les hyperpolarisabilités statiques expérimentales et les hyperpolarisabilités calculées ainsi, qu'à partir des débuts des plateaux des courbes correspondantes aux écarts énergétiques.

L'étude NBO nous a montré que la valeur de la distance optimale entre les monomères est de  $5\text{\AA}$ , il s'agit de celle qui a donné les valeurs les plus proches de la valeur expérimentale pour les hyperpolarisabilités statiques. En plus nous avons trouvé la même distance enregistrée par les valeurs des écarts énergétiques (d'après le Tableau V.1) l'existence d'un transfert de charge entre les monomères pour les distances inférieurs à  $5\text{\AA}$ .

L'étude des spectres infrarouges nous a montré que la molécule 4-diméthylamino-4'-nitrostilbène se trouve en structure dimère parallèle ou perpendiculaire avec des distances de  $5\text{\AA}$  suivant l'axe Z pour les deux, et une distance de  $4.5\text{\AA}$  suivant l'axe X pour le système 1A. Cette confirmation a été prouvée par la comparaison entre le nombre des bandes théoriques et expérimentales des liaisons C-H faisant partie des deux unités benzène constituant les monomères.

## CHAPITRE V ETUDE DES CLUSTERS DE MOLECULES ORGANIQUES. STRUCTURES ET PROPRIETES PHYSIQUES.

---

### Références

- [1] R.F. Fink, J. Pfister, H.M. Zhao, B. Engels, Assessment of quantum chemical methods and basis sets for excitation energy transfer, *Chem. Phys.* 346 (2008) 275-285.
- [2] L. karami, H. Behzadi, N.L. Hadipour, M. Mousavi-khoshdell, Study of CO...HN Hydrogen bond interactions in amyloid beta (A $\beta$ ): A DFT study of the electric field gradient and CS tensors and NBO analysis, *Comput. Theor. Chem.* 965 (2011) 137-145.
- [3] J. Guan, Y. Hua, M. Xie, E.R. Bernstein, Weak carbonyl-methyl intermolecular interactions in acetone clusters explored by IR plus VUV spectroscopy, *Chem. Phys.* 405 (2012) 117-123.
- [4] Aline Gratien. Spectroscopie ultraviolet-visible et infrarouge de molécules clés atmosphériques. Université paris 12-Val De Mame, *thèse de doctorat*, 2008, pp 24,25.
- [5] Céline Daher. Analyse par spectroscopies Raman et infrarouge de matériaux naturels organiques issus d'objets du patrimoine : méthodologies et applications. Université Pierre et Marie Curie, *thèse de doctorat*, 2012, pp 45.
- [6] Mathilde Larget. Contribution a l'évaluation de la dégradation du béton : thermographie infrarouge et couplage de techniques. Université de bordeaux, *thèse de doctorat*, 2012, pp 14.
- [7] Rudolf Holze, Spectroelectrochemical studies of the adsorption of 4-dimethylamino-4'-nitrostilbene on silver and gold electrodes, *Vibrational Spectroscopy*, 3 (1992) 255-263.
- [8] H. Okamoto, M. Tasumi, Picosecond transient infrared spectroscopy of electronically excited 4-dimethylamino-4'-nitrostilbene in the fingerprint region (1640-940 cm<sup>-1</sup>), *Chem. Phys. Lett.* 256 (1996) 502-508.
- [9] H. Okamoto, M. Tasumi, Picosecond transient infrared spectroscopy of 4-dimethylamino-4'-nitrosilbene in the fingerprint region, *Laser. Chem.* 19 (1999) 363-366.
- [10] A. M. Moran, G. P. Bartholomew, G. C. Bazan, A. M. Kelley, Effects of a Paracyclophane Linker on the Charge-Transfer Transition of 4-(Dimethylamino)-4'-nitrostilbene, *J. Phys. Chem. A* 106(19) (2002) 4928-4937.

# Conclusion générale

## CONCLUSION GENERALE

---

Ce travail de thèse réalisé au laboratoire de microscopie et spectroscopie moléculaire (L2MSM) s'inscrit dans le contexte de la valorisation de nouveaux matériaux organiques et organométalliques pour des réponses ONL. Le travail a été réalisé théoriquement par les méthodes *ab initio*. Tout en faisant la comparaison avec les paramètres expérimentaux, dans le but de déterminer la méthode la plus appropriée pour décrire les systèmes modèles étudiés ainsi que pour la compréhension des mécanismes des déplacements des électrons qui les caractérisent.

Nous avons d'abord présenté des calculs de la première hyperpolarisabilité statique  $\beta_0$  pour huit molécules push-pull. Ils étaient entrepris dans le but de déterminer la base la plus appropriée avec la méthode MP2 pour déterminer l'amplitude de ce paramètre. En tenant compte du temps de calcul et de la fiabilité dans la production des valeurs les plus proches de l'expérimental, la base cc-pVDZ a été définitivement choisie comme la plus appropriée. Ensuite, le but était de restreindre le nombre de fonctionnelles fiables donnant les résultats les plus précis dans ce domaine. Pour cela, nous avons utilisé les méthodes M06-L, B3LYP, PBE0, M06-2X, CAM-B3LYP et M06-HF. En raison des différentes quantités pourcentages de XC incorporés dans ces fonctionnelles, des écarts significatifs d'une méthode à l'autre ont été obtenus. Il a été démontré que tant que la valeur de l'hyperpolarisabilité est faible, CAM-B3LYP, M06-2X et même B3LYP donnent des résultats satisfaisants par rapport aux résultats expérimentaux. Cependant, pour des réponses ONL plus grandes, la méthode M06-HF donne de meilleurs résultats mais l'ampleur des écarts reste imprévisible. Alors que les méthodes M06-2X et CAM-B3LYP donnent des écarts acceptables compatibles avec ceux obtenus avec MP2 et plus proches des valeurs expérimentales.

D'autre part, les calculs de BLA ainsi que de paramètres NBO tels que les occupations  $\pi^* / \pi$  et  $E(2)$  ont révélé que ces paramètres sont étroitement liés et évoluent de façon exponentielle sur les écarts énergétiques HOMO-LUMO. De plus, une information très utile confirmant l'affirmation de Forster pourrait être obtenue à partir des valeurs  $E(2)$ ; elle se résume au fait que la conjugaison se déplace du groupement donneur vers l'accepteur puis dans le sens inverse. Ce fait a été confirmé par les calculs de MEPS.

Incidemment, des calculs TD-DFT ont été effectués pour calculer le  $\lambda_{\max}$  pour les huit molécules dans un souci de les comparer avec les valeurs expérimentales. Lorsque la méthode M06-2X est combinée avec l'ensemble de base aug-cc-pVDZ, des résultats relativement appréciables sont obtenus.

Ensuite, nous nous sommes intéressés aux calculs de la première hyperpolarisabilité statique  $\beta_0$  pour huit autres molécules push-pull. Les résultats ont été obtenus au niveau CAM-B3LYP/6-31G(d,p), le choix de la fonctionnelle et de la base a été fait à partir des travaux du chapitre II et de M. Zouaoui *et al.* Cette étude nous a montré que la substitution d'une double liaison par une triple n'influe pas fortement sur la réponse ONL. Par contre, pour des systèmes plus grands la substitution a un effet

## CONCLUSION GENERALE

---

significatif sur la réponse ONL. La variation de la géométrie par une isomérisation de configuration n'influe pas l'augmentation du TCI, sauf pour des cas exceptionnels (mm3a et mm3c). Et enfin l'allongement de la chaîne du chromophore donne des améliorations très importantes avec des pourcentages au-delà de 150% pour nos systèmes.

D'après l'analyse NBO nous avons trouvé que lorsque les chromophores sont petits, les effets donneurs sont puissants par rapport aux effets accepteurs, mais lorsque les chromophores sont allongés les effets donneurs et accepteurs deviennent presque similaires. En plus des équilibres de délocalisation ont été établis entre les directions spontanées et inverses, cet équilibre augmente la réponse ONL en terme de paramètre hyperpolarisabilité statique. En plus, la diminution de l'énergie  $E(2)$  de la délocalisation LP (N1) -  $\pi^*(C2-C3)$  en fonction de l'allongement de la chaîne, nous a montré que la diminution de la force du donneur est efficace pour augmenter la réponse ONL. Cependant, quand l'effet donneur est puissant par rapport à l'effet accepteur il faut augmenter la distance entre les deux pour améliorer la réponse ONL. Nous avons aussi mis en évidence des linéarités entre le paramètre  $\beta_0(\text{tot})$  et les paramètres  $\Delta E_{H-L}$ ,  $\Delta E(2)$ ,  $\Delta E(2)^*$  et  $E(2)$  LP(N1) -  $\pi^*(C2-C3)$ .

Nous avons trouvé aussi que la trajectoire de la délocalisation sur les deux chromophores stilbène et diphenyle acétylène se produit du même côté par rapport à la triple liaison et de part et d'autres par rapport à la double liaison, ces deux phénomènes sont liés à la stabilité des chromophores. La combinaison entre des chromophores identiques ou différents, nous a montré que lorsque les deux phénomènes sont en cohérence la réponse ONL sera plus élevée.

D'après l'étude MESP nous avons trouvé que la densité électronique totale n'est pas influencée par le volume ou le nombre d'atome de la molécule, mais elle est influencée par les densités électroniques des groupements donneurs et accepteurs et la distance entre les deux. Il se résume au fait que la conjugaison se déplace du groupe donneur vers l'attracteur puis dans le sens inverse. Ce fait a été confirmé par les calculs du MESP.

Les orbitales HOMO-LUMO, ont montré que les densités HOMO-LUMO sont plus élargies dans les molécules petites par rapport aux molécules allongées qui s'arrêtent au milieu du chromophore.

L'étude des effets de solvation et des transitions électroniques nous a donné que le solvant spécifique pour la molécule optimale mm3c est l'eau qui est favorable pour des calculs des spectres UV-vis car le paramètre  $\Delta G_{\text{solv}}$  correspondant était le plus faible par rapport aux autres solvants. Mais pour des applications ONL les trois solvants éthanol, acétonitrile et acétone sont favorables, car ils ont de valeurs de  $\Delta G_{\text{solv}}$  significatives proches des valeurs de l'eau avec des températures d'ébullition faibles inférieures à 100°C qui s'évaporent facilement. En plus, nous avons trouvé de bonnes linéarités entre les paramètres NBO et les paramètres  $\Delta G_{\text{solv}}$  pour tous les solvants.



## CONCLUSION GENERALE

---

De cette étude ont succédé des calculs de la première hyperpolarisabilité statique  $\beta_0$  pour cinq molécules push-pull organométalliques. Les paramètres NLO ont été calculés en utilisant le niveau CAM-B3LYP/6-31G(d,p) et lan12DZ pour les métaux de transition. Cette étude nous a montré que les délocalisations des cinq molécules des électrons  $\pi$  sont importantes le long de l'axe X avec des fractions les longs des deux axe Y et Z. La présence de métaux dans une molécule push-pull influe fortement sur les moments dipolaires. En effet, le remplacement du groupement donneur  $-N(CH_3)_2$  (molécule 4c) par un groupement Cu-CN a produit une augmentation de  $\beta_0$  qui est de l'ordre de  $426.11 \cdot 10^{-30}$  esu avec un écart entre  $\beta_0$  (4c) et  $\beta_0$  (Cu-CN) qui vaut  $320.8 \cdot 10^{-30}$  esu. L'amélioration de la réponse ONL est de l'ordre de 300%. D'un autre côté, le remplacement des deux groupements  $-NO_2$  et  $-N(CH_3)_2$  (molécule 4c) par deux groupements constitués par des complexes de métaux (molécules Cu-Mn, Cu-V et Cu-Sc) montrent des élévations des valeurs de  $\beta_0$ , pour lesquelles nous avons enregistré des écarts entre 63.86 et  $1343 \cdot 10^{-30}$  esu. Les améliorations correspondantes ont des valeurs entre 60% et 1275%. Pour les quatre molécules Cu-Co, Cu-Mn, Cu-V et Cu-Sc nous avons trouvé une proportionnalité entre les paramètres  $\beta_0$  et  $E_n$ . En plus, les écarts des électronégativités entre les deux groupements accepteurs et donneurs influencent l'amélioration de la réponse ONL.

D'après l'analyse NBO, nous avons démontré pour le paramètre distance de la liaison centrale ; que plus le métal appartenant aux groupements donneurs est volumineux plus la distance de la double liaison augmente. Un étirement de la double liaison se génère sous l'influence de l'augmentation des deux groupements  $-Cu-CN$  et  $-M-CN$  avec  $M = Co, Mn, V$  et  $Sc$ . nous avons démontré aussi que la diminution des occupations est proportionnelle à la diminution du nombre d'électrons appartenant aux orbitales **d** des métaux (Co, Mn, V et Sc). Les écarts énergétiques des quatre molécules Cu-Co, Cu-Mn, Cu-V et Cu-Sc, ont donné une bonne linéarité par rapport aux valeurs des hyperpolarisabilités correspondantes. Nous avons démontré que les trajectoires des délocalisations changent de direction par le fait du remplacement d'un groupement donneur  $-N(CH_3)_2$  (molécule 4c) par un groupement  $-Cu-CN$  (molécule Cu- $NO_2$ ), et par le remplacement des deux groupements  $-NO_2$  et  $-N(CH_3)_2$  (molécule 4c) par deux groupements constitués par des métaux complexés (molécules Cu-Mn, Cu-V et Cu-Sc). Nous avons déduit aussi que plus l'écart est important entre les énergies des orbitales des groupements donneurs et accepteurs avec une supériorité aux énergies des orbitales des groupements donneurs, plus la réponse ONL est forte.

D'après l'étude MESP nous avons trouvé que la délocalisation électronique provoque un épuisement du groupement donneur et un enrichissement faible du groupement accepteur en charge neutre. D'où la théorie de Förster (Chapitre II) est confirmée pour ce type de système. De plus, nous avons observé que les densités électroniques sont influencées par les forces des délocalisations. En même temps, nous

## CONCLUSION GENERALE

---

avons obtenu une bonne linéarité entre les valeurs de  $\beta_0$  et les densités électroniques pour les quatre systèmes Cu-Co, Cu-Mn, Cu-V et Cu-Sc.

Les orbitales HOMO-LUMO, ont montré que Les quatre molécules Cu-Co, Cu-Mn, Cu-V et Cu-Sc ont donné des caractères différents par rapport à la molécule Cu-NO<sub>2</sub>, dont les densités HOMO entourent les deux groupements donneurs et accepteurs et quelques atomes des chromophores qui se trouvent au voisinage des donneurs. Mais pour les orbitales LUMO, nous avons remarqué qu'ils entourent les totalités des molécules sauf quelques atomes de carbone qui se trouvent au voisinage des attracteurs.

L'étude des effets de solvation et des transitions électroniques nous a montré que le groupement donneur constitué par le métal Scandium est fortement influencé par la variation des solvants par rapport au groupement chromophore et accepteur. D'après ce phénomène nous avons obtenu de bonne linéarités entre (les paramètres NBO du donneur, les longueurs d'ondes maximales et les forces d'oscillateur) et les paramètres des énergies de solvation de Gibbs, pour ce type de système, car dans la partie précédente nous avons trouvés des linéarités qu'avec les paramètres NBO du donneur et une partie du chromophore. Les orbitales **d** intervenant dans le transfert de charge intramoléculaire sont les orbitales **d<sub>xy</sub>** et **d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>** à l'état isolé et en présence des solvants, car ces deux orbitales se trouvent dans le plan de délocalisation XY, prouvé à partir du Tableau IV. La présence des solvants dans ce type de système diminue le transfert de charge intramoléculaire à cause de la complexation du donneur avec les solvants, ce phénomène affaiblit la force du groupement donneur. Le solvant spécifique obtenu pour la molécule optimale est le DMSO, mais pour des calculs des spectres UV-Vis. D'autres solvants spécifiques ont été choisis qui sont l'éthanol, l'acétonitrile et l'acétone pour des applications ONL.

Le dernier chapitre a traité des calculs de la première hyperpolarisabilité statique  $\beta_0$  pour une seule molécule push-pull disposée en plusieurs agrégats (monomère, dimère, trimère et quadrimère) et en plusieurs orientations (parallèles, antiparallèles et perpendiculaires). Les résultats ont été obtenus en utilisant le niveau CAM-B3LYP/6-31G(d,p). Nous avons soumis les systèmes étudiés à des translations dans l'intervalle de 3 à 10Å suivant l'axe Z ; et des glissements dans l'intervalle de -5 à 5Å suivant l'axe X. les énergies ont été obtenues par des points précis (SP).

Cette étude nous a montré que les structures les plus probables pour des applications ONL sont le dimère parallèle (1A) avec une distance 5Å selon l'axe Z et 4.5Å selon l'axe X, le dimère perpendiculaire (3A) avec une distance 5 Å selon l'axe Z., le trimère parallèle 2B avec une distance 5 Å selon l'axe Z et 4.5Å selon l'axe X et le quadrimère parallèle (1C) avec une distance 5Å selon l'axe Z et 4.5Å selon l'axe X. Ces conclusions ont été obtenues par la comparaison entre les hyperpolarisabilités statiques expérimentales et les hyperpolarisabilités calculées ainsi, que la

## CONCLUSION GENERALE

---

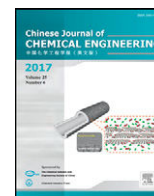
détermination des points repérés aux débuts des plateaux des courbes correspondantes aux écarts énergétiques.

L'étude NBO nous a montré que la valeur de la distance optimale entre les monomères est de 5 Å, celle qui a donné les valeurs les plus proches de la valeur expérimentale pour les hyperpolarisabilités statiques. En plus nous avons trouvé la même distance enregistrée par les valeurs des écarts énergétiques (d'après le Tableau V.1) l'existence d'un transfert de charge entre les monomères pour les distances inférieurs à 5 Å.

L'étude des spectres infrarouges nous a montré que la molécule 4-diméthylamino-4'-nitrostilbène se trouve en structure dimère parallèle ou perpendiculaire avec des distances de 5 Å suivant l'axe Z pour les deux, et une distance de 4.5 Å suivant l'axe X pour le système 1A. Cette confirmation a été prouvée par la comparaison entre le nombre de bandes théoriques et expérimentales des liaisons C-H faisant partie des deux unités benzène constituant les monomères.

### **Perspectives**

Les perspectives sont la suite des résultats obtenus à partir de cette thèse. Premièrement, nous allons réaliser des molécules modèles en faisant allonger la molécule mm3c jusqu'à atteindre le maximum de l'hyperpolarisabilité, c'est-à-dire, polymériser la molécule mm3c. Deuxièmement, nous allons réaliser des complexes organométalliques sur la base des métaux aux extrémités, en faisant varier les ligands, après nous passerons à la deuxième et la troisième ligne des métaux de transitions. Troisièmement, nous allons réaliser les clusters des huit molécules étudiées dans le chapitre II, en faisant la comparaison avec les paramètres expérimentaux, dans le but de trouver la structure la plus probable pour des applications ONL et pour la reproduction de spectres infrarouges.



Chemical Engineering Thermodynamics

# NLO response of derivatives of benzene, stilbene and diphenylacetylene: MP2 and DFT calculations



A.M. Elhorri\*, M. Zouaoui-Rabah

Laboratoire de Microscopie, Microanalyse et Spectroscopie Moléculaire, Faculty of Sciences, Djillali Liabes University of Sidi-Bel-Abbes, 22000 Sidi-Bel-Abbes, Algeria

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 2 June 2016

Accepted 4 September 2016

Available online 11 September 2016

## Keywords:

First hyperpolarizability

DFT

TD-DFT

Push-pull molecules

NBO

Charge transfer

## ABSTRACT

MP2 method and different functionals such as M06-HF, M06-2X, CAM-B3LYP, PBE0, B3LYP and M06L incorporating different XC amounts were used to calculate the static first hyperpolarizabilities  $\beta(0)$  of eight molecules which are derivatives of benzene, stilbene and diphenylacetylene. The values were then compared to the experimental ones. The M06-2X functional was then selected for further calculations. NBO calculations were also performed to define the intramolecular charge transfer in each molecule. TD-DFT calculations were performed taking into account the solvent effect using the IEF-PCM formalism. Some parameters characterizing the vertical transitions such as the wavelength of the maximum absorption  $\lambda_{\max}$  were compared to the experimental ones. Finally, solvation Gibbs free enthalpy  $\Delta G_{\text{solv}}$  values have also been examined in order to determine which the specific solvent for a given molecule is.

© 2016 The Chemical Industry and Engineering Society of China, and Chemical Industry Press. All rights reserved.

## 1. Introduction

Because of their numerous applications in the areas of photonics and optoelectronic [1,2], various types of active materials in NLO have been developed over the recent years. These materials are used in technical sophistication of lasers [3]. Among these materials, organic and organo-metallic materials [4] are acquiring more and more interest because of their relatively easy syntheses and their interestingly cost.

In general, Organic materials are constituted of a  $\pi$ -conjugated system end capped with electron donor and electron acceptor groups to facilitate the intra-molecular charge transfer (ICT) which is directly related to the magnitude of the NLO response [5–7]. This later, is highly impacted by parameters such as the energetic gap ( $\Delta E = \varepsilon_{\text{LUMO}} - \varepsilon_{\text{HOMO}}$ ), the occupation quotients  $\pi^*/\pi$ , the distance of the central bond in the chromophore, the bond length alternation (BLA), the stabilization energy  $E_2$ , the electronic transition parameters, the first hyperpolarizability and the induced dipole moment [8–11].

So far, many papers in this field were devoted to the comparison between experimental and calculated parameters. For example, perfect agreements; giving regression coefficients of about 0.99 between experimental and calculated parameters cited here above have been highlighted by Kleinpeter and Frank [12]. These authors have reported for a series of disubstituted alkynes the evolution of the theoretical occupation  $\pi^*/\pi$ , the central C=C bond length and the  $^{13}\text{C}$  chemical shift vs. the experimental ones using as theoretical method the B3LYP/6-311G(d) level of theory. A further study [13] with the same objective

and the same methodology was carried out on the azine chromophore. Linearity between experimental and theoretical has been demonstrated for occupations quotients, central distances,  $^{13}\text{C}$  chemical shifts and also for hyperpolarizabilities. Moreover, the push-pull character of 71 azo dyes compounds was examined in order to determine their potential for NLO applications [14]. Regression coefficients of about 0.8927 between experimental and calculated values were found for  $^{13}\text{C}$  chemical shifts of the N=N bond, while between occupation  $\pi^*/\pi$  and central bond length and hyperpolarizabilities, these coefficients were of 0.627 and 0.756 respectively.

On the other hand, the parameters related to the excited states provide information on the behavior of the molecule in solution, when the solvent effect is considered, as well as on the nature of the intramolecular charge transfer. In this context, comparisons between calculated and experimental maximum absorptions  $\lambda_{\max}$  of oxazolones derivatives have been reported; large deviations of 10 to 66 nm have been found out, this is probably due to the fact that calculations have been performed in the gas phase using B3LYP/6-311++g(2d,2p) level of theory [15]. However, in another work, on quinoline chalcone derivatives, using the PBE0 functional combined with the 6-31g(d) basis set in a PCM medium [16], regression coefficients about 0.9322 et 0.9727 (after the rejection of some points) have been determined.

The great challenge for quantum mechanical methods remains the estimation of the first hyperpolarizability coefficient  $\beta$ . Since two decades, a number of papers focused their objectives on finding out methods which could reproduce molecular hyperpolarizability with high accuracy. Many of these papers based their work on comparison between calculated and experimental hyperpolarizabilities. K. Y. Suponitsky *et al.* have addressed a thorough analysis, based on the

\* Corresponding author.

E-mail address: [a.melhorri@yahoo.fr](mailto:a.melhorri@yahoo.fr) (A.M. Elhorri).

results of experimental measurements, in the predicting capability of hybrid DFT methods of hyperpolarizabilities of *p*-NA derivatives [17]. More recently, M. Medved and D. Jacquemin [18] obtained a deviation between calculated and experimental hyperpolarizabilities of  $43 \times 10^{-30}$  esu for the azo-benzene chromophore. Another investigation [19], reported a deviation of  $80 \times 10^{-30}$  esu between the calculated and experimental values of the  $\beta$  coefficient for the stilbene molecule substituted by a nitro group and a halogen at each end.

The second-order Møller–Plesset correlation energy correction, truncated at second order MP2 method [20], which has been already considered among the most efficient method in calculating hyperpolarizabilities [21], has been used with the Def2-TZVPP basis set and has yielded very close first hyperpolarizabilities to the experimental ones for benzene derivatives in solvent [22]. However, for derivatives of hymecyanine, deviations of  $4 \times 10^{-30}$  to  $24 \times 10^{-30}$  esu have been obtained when MP2/6–31g(d,p) has been employed [23], while with MP2/6–311G(d) on arylvinylidiazine derivatives, deviations from experimental data of  $12 \times 10^{-48}$  to  $300 \times 10^{-48}$  esu have been obtained [24].

Thereby, in this paper the two main objectives were; first to establish from a range of basis sets, combined with MP2 method, which one performs better in calculating the closest static hyperpolarizabilities  $\beta(0)$  to experiments with a reasonable computational time. The second objective was still to test the reliability, relatively to experiments, of a variety of DFT methods incorporating different XC percentages, such as B3LYP, CAM-B3LYP, PBE0, M06-HF [25] and M06-2X [26], in producing the  $\beta(0)$  parameters. In parallel, energy gaps ( $\Delta E$ ), NBO (Natural Bond Orbitals) parameters and electronic transitions are also examined. For this aim, a series of eight push-pull molecules (Fig. 1) for which experimental data are available in the literature are considered.

### 1.1. Computational details

All calculations were carried out using the Gaussian 09 suite of programs [27]. Ground-state structures optimizations in the gas phase as well as static first hyperpolarizabilities have been first computed using Møller–Plesset methods second order MP2 using 6–31g(d), 6–31g(d,p), 6–31 + g(d,p), 6–31 + +g(d,p), cc-pvdz, Aug-cc-pvdz and Cc-pvtz basis sets.

Calculations of structures and energies were also carried out using the cc-pvdz basis set with hybrid meta DFT methods based upon the Khon–Sham et Hohenberg formalism [28] and incorporating a given percentage of exchange (XC,%). These functionals are namely; the M06L [29], the most popular functional B3LYP [30], its corresponding long-range corrected using Coulomb Attenuation Method the CAM-B3LYP [31], the Perdew–Burke–Ernzerhof PBE0 (pbe1pbe) [32], the Minnesota functional with a full HF exchange M06-HF [24] and the M06-2X [25]. Their XC percentages are respectively: 0%, 20%, 65%, 25%, 100%, 54% [33,34].

Under a strong external electric field, the induced dipole moment is described by the following equation

$$\mu_i(E) = \mu_i^0 + \alpha_{ij}E_j + \beta_{ijk}E_jE_k + \tau_{ijkl}E_jE_kE_l \quad (1)$$

$E_i$  is the electric field,  $\mu_i^0$  is the permanent dipole moments,  $\alpha_{ij}$  is the linear polarizability,  $\beta_{ijk}$  and  $\tau_{ijkl}$  are the first and second order hyperpolarizabilities.

The dipole moment [35] and the first hyperpolarizability [36,37] are calculated as follows:

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

$$\beta = \sqrt{(\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)} \quad (3)$$

Where

$$\begin{aligned} \beta_x &= \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz} \\ \beta_y &= \beta_{yyy} + \beta_{xxy} + \beta_{yyz} \\ \beta_z &= \beta_{zzz} + \beta_{xxz} + \beta_{yyz} \end{aligned}$$

In order to determine the structure which matches best with experiment, we also performed NBO calculations as well as BLA,  $E_2$ ,  $d_{C=C}$ ,  $\Delta E$   $\pi^*/\pi$  as defined here above by the chosen functional which matches best with experiment.

In the last part of this paper, ground state structures were optimized in different solvents [38] using the M06-2X functional combined with the aug-cc-pvdz basis set which has been recommended as the most suitable basis set for describing excitation energy transfer [39]. The IEFPCM [40,41] model was used to simulate the implicit solvent represented by its dielectric constant  $\epsilon$ . Preliminary calculations of Solvation Gibbs free energies  $\Delta G_{solv}$  have been performed for three molecules in order to determine their specific solvent. In the end, the maximum absorption wavelengths  $\lambda_{max}$ , the corresponding oscillator strengths and the associated HOMO LUMO transitions have been calculated using TD-M062X.

## 2. Results and Discussion

On Table 1 are reported static first hyperpolarizabilities for the eight considered molecules presented on Fig. 1 using the Møller–Plesset methods MP2 combined with different basis sets. The corresponding structures were first optimized in the gas phase. Experimental

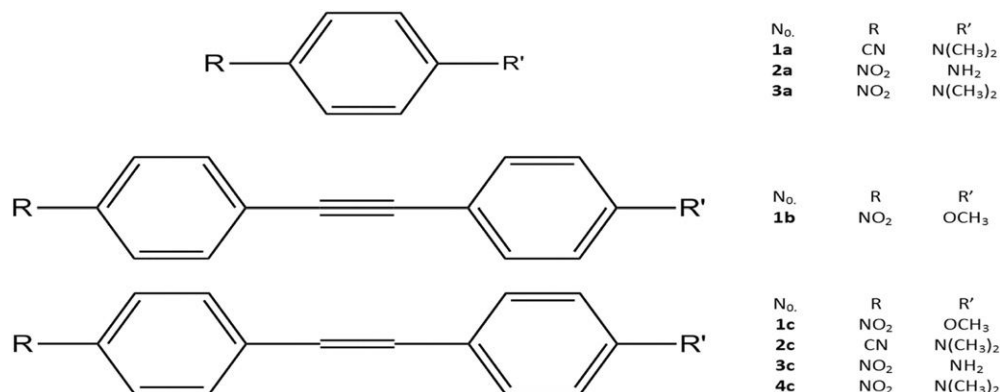


Fig. 1. Considered molecules in this work.



**Table 1**  
First hyperpolarizabilities ( $\times 10^{-30}$  esu): calculated using different basis set with MP2 method compared with the experimental ones

Basis set	1a	2a	3a	1b	1c	2c	3c	4c
6-31g(d)	8.67	11.46	17.68	18.29	52.60	59.38	64.31	85.01
6-31g(d,p)	8.55	11.26	17.48	18.11	52.24	58.55	63.01	83.58
6-31+g(d,p)	10.81	14.24	21.67	21.64	59.42	61.39	68.80	89.76
6-31++g(d,p)	10.46	14.10	21.18	21.86	58.80	62.45	70.70	91.83
Cc-pvdz	7.52	9.14	14.31	15.10	54.04	68.55	65.28	89.11
Aug-cc-pvdz	9.77	12.75	20.18	–	–	–	–	–
Cc-pvtz	7.64	10.03	15.58	–	61.25	–	–	–
Exp	5	9.2	12	16	28	36	40	83

hyperpolarizabilities [38,42] are also listed on Table 1. The calculated  $\beta(0)$  using the cc-pvdz basis set fit the best the experimental values for the four molecules 1a, 2a, 3a and 1b while for the remaining molecules, the 6-31g(d,p) basis set gives the best results, nonetheless those obtained with cc-pvdz are still very close to the experimental ones. On the other side, on the addition of diffuse functions enhance sharply the magnitudes of hyperpolarizabilities and therefore leads to very erroneous results. It is then not appropriate to add diffuse functions when carrying this kind of calculations on this kind of molecules. Overall, it is preferable to use the cc-pvdz basis set.

On Table 2 are reported calculated static first hyperpolarizabilities for the same eight molecules using M06L, B3LYP, CAM-B3LYP, PBE0, M06HF and M062X functional all combined with the cc-pvdz basis set. Here also, all structures have been first optimized. As quoted above, different exchange-correlation XC amounts are incorporated in these functionals, for instance we expect to observe their effects on hyperpolarizability values (Table 2) and be able to determine among the six functionals which reproduces the most closely the experimental values. According to Table 2, the eight molecules can be classified into two groups; a group constituted by the molecules 1a, 2a, 3a and 1b and a group by the molecules 1c, 2c, 3c and 4c. The molecules of the first group are characterized by their low hyperpolarizabilities, probably due to a less important charge transfer, in comparison to those of the second group and the functionals M0-2X and CAM-B3LYP give, for this group, similar results to those achieved by MP2 and very close to those recorded experimentally. It is noted besides that B3LYP and PBE0 yield also acceptable results in this case. Therefore we suggest that increasing the XC amount contributes in an efficient way to improve the calculated values of hyperpolarizabilities when these later are relatively low. While for the second group, the three first functionals; M06-L, B3LYP and PBE0 overestimate excessively the hyperpolarizabilities and although M06-2X and CAM-B3LYP give results in a good agreement with those obtained from MP2, they remain far from the experimental values. On the other hand, M06-HF method, sometimes overestimating and sometimes underestimating the polarizabilities, gives a good average error relatively to experiment when considering both groups. However, in the further part of this

paper, we will use the M06-2X functional rather than the M06-HF because of the chaotic results of this later and the closer ones to MP2 of the former.

On Table 3 are presented the calculated with M06-2X/cc-pvdz different components of hyperpolarizabilities and those of dipole moments as well. It is clearly observed from these results for the eight molecules that the  $\pi$ -electrons delocalization is one dimensional along the X axis and this is confirmed from the  $\mu_x$  and the  $\beta_x$  components values which are significant compared to the other components of dipole moments and hyperpolarizabilities respectively.

**Table 3**  
Total static dipole moment ( $\mu$ ) in Debye, mean first-order hyperpolarizabilities ( $\beta$ ) in esu ( $\times 10^{-30}$ ) for all molecules with M062X/cc-pvdz

Properties	1a	2a	3a	1b	1c	2c	3c	4c
$\beta_{xxx}$	-7.41	-8.68	13.71	-0.45	-58.58	83.68	75.55	111.65
$\beta_{xxy}$	0.00	0.00	0.00	0.64	-1.43	-1.09	1.47	-1.47
$\beta_{xyy}$	1.23	1.11	-1.62	-0.05	1.68	-2.36	-1.98	-2.93
$\beta_{yyy}$	0.00	0.00	0.00	-14.81	0.01	0.04	-0.09	0.08
$\beta_{xxz}$	0.00	0.32	0.00	0.00	0.00	0.00	0.61	0.01
$\beta_{xyz}$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00
$\beta_{yyz}$	0.00	0.04	0.00	0.00	-0.00	0.00	0.05	0.00
$\beta_{zzz}$	0.45	0.08	0.00	-0.21	0.37	-0.68	-0.09	-0.69
$\beta_{yyz}$	0.00	0.00	-0.45	0.71	-0.30	0.02	-0.01	0.02
$\beta_{zzz}$	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.01
$\beta_x$	-5.73	-7.49	12.09	-13.47	-56.53	80.64	73.48	108.02
$\beta_y$	0.00	0.00	-0.45	-0.71	-1.72	-1.03	1.37	-1.37
$\beta_z$	0.00	0.38	0.00	0.00	0.00	0.02	0.68	0.03
$\mu_x$	7.41	6.62	7.64	5.29	7.08	-9.16	-8.24	-9.50
$\mu_y$	0.00	0.00	0.00	-1.38	-0.62	0.55	-0.51	0.52
$\mu_z$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.98	0.00

### 3. NBO Analysis

NBO analysis has been revealed to be very effective and useful for understanding intra-molecular  $\pi$ -electron delocalization in push-pull molecules. This, with considering donor ( $i$ )- attractor ( $j$ ) interactions, the related stabilization energy  $E(2)$  which is evaluated as the second-order perturbation, it is estimated [43–45] as:

$$E(2) = q_i \frac{F(i, j)^2}{\varepsilon_j - \varepsilon_i} \quad (4)$$

Where  $q_i$  is the orbital occupancy,  $\varepsilon_i$  et  $\varepsilon_j$  are the diagonal elements (orbital energies) and  $F(i, j)$  are the off-diagonal elements of the NBO Fock matrix [46,47].

NBO results are reported within Table 4 among other parameters such as the central bond lengths (C=C or C≡C) or central bond lengths occupation  $\pi^*/\pi$  quotient or summation over the benzene bond occupations when there is no central bond. Attention is drawn on the

**Table 2**  
Obtained deviations between calculated and experimental first hyperpolarizabilities ( $\times 10^{-30}$  esu) using different functional and MP2 methods

	M06-L 0%	B3LYP 20%	PBE0 25%	M06-2X 54%	CAM-B3LYP 65%	M06-HF 100%	MP2	Exp <sup>ⓐ</sup>
1a	5.97	5.61	5.63	5.73	5.49	5.38	7.52	5.0
2a	10.22	9.89	9.12	7.50	8.12	5.51	9.14	9.2
3a	16.52	15.32	14.17	11.64	12.14	8.67	14.31	12.0
1b	29.61	23.00	20.36	13.48	14.35	7.25	15.1	16.0
1c	135.78	103.81	90.93	56.55	56.74	15.55	54.04	28.0
2c	133.87	113.70	107.83	80.00	73.86	44.42	68.55	36.0
3c	160.06	131.34	116.02	73.00	73.26	34.13	65.28	40.0
4c	240.13	190.60	168.77	108.00	102.33	53.17	89.11	83.0
MAE (1a,2a,3a,1b)	5.03	2.90	1.81	1.33	0.84	4.04	1.45	
MAE (all)	62.87	45.51	37.97	16.98	15.32	9.09	11.97	

<sup>ⓐ</sup> Experimental data derived from References [38,42].

**Table 4**

$R_{C=C}$  or  $R_{C=C}$  (nm), BLA (nm),  $\mu_{tot}$  (Debye), Gap  $\Delta E$  (eV),  $\pi^*/\pi$  quotients,  $E(2)$  (kJ·mol<sup>-1</sup>),  $\beta_{exp}$  (10<sup>-30</sup> esu), calculated hyperpolarizability  $\beta_{theo}$  with M062X/cc-pvdz. (10<sup>-30</sup> esu)

	$R_{C=C}$ $R_{C=C}/nm$	BLA/nm	$\mu_{tot}/Debye$	Gap $\Delta E/eV$	$\pi^*/\pi$ (c = c)	NBO (i)	NBO (j)	$E(2)/kJ \cdot mol^{-1}$	$\beta_{exp}$	$\beta_{theo}$
1a	–	0	7.41	7.09	0.236	LP (N1) $\pi$ (C3–C4) $\pi$ (C8–C10) $\pi$ (C8–C10) $\pi$ (C8–C10)	$\pi^*$ (C3–C4) $\pi^*$ (C8–C10) $\pi^*$ (C3–C4) $\pi^*$ (N2–C11) $\pi^*$ (C5–C9)	250.6 172.8 91.21 90.37 141.8	5	5.73
2a	–	0	6.67	6.83	0.226	LP (N7) $\pi$ (C5–C6) $\pi$ (C3–C4) $\pi$ (C3–C4)	$\pi^*$ (C5–C6) $\pi^*$ (C3–C4) $\pi^*$ (C5–C6) $\pi^*$ (N8–O10)	164.8 174.9 88.3 118.4	9.2	7.50
3a	–	0	7.64	6.43	0.234	LP (N3) $\pi$ (C5–C6) $\pi$ (C8–C9) $\pi$ (C8–C9)	$\pi^*$ (C5–C6) $\pi^*$ (C8–C9) $\pi^*$ (C5–C6) $\pi^*$ (O1–N4)	256.5 178.2 86.6 136.4	12	11.64
1b	1.215	–0.036	5.46	6.30	0.0377 0.0319	LP (O1) $\pi^*$ (C6–C11) $\pi^*$ (C5–C9) $\pi$ (C8–C13)	$\pi^*$ (C7–C15) $\pi^*$ (C17–C18) $\pi^*$ (C17–C18) $\pi^*$ (O2–N4)	31.9 76.19 65.65 113.3	16	13.48
1c	1.345	–0.0303	7.11	5.475	0.065	LP (O28) $\pi^*$ (C5–C10) $\pi^*$ (C4–C9) $\pi$ (C12–C14)	$\pi^*$ (C15–C16) $\pi^*$ (C6–C7) $\pi^*$ (C6–C7) $\pi^*$ (O1–N3)	160.46 306.44 198.9 105.5	28	56.55
2c	1.3465	–0.026	9.179	5.256	0.072	LP (N1) $\pi^*$ (C4–C8) $\pi^*$ (C12–C15) $\pi$ (C17–C18)	$\pi^*$ (C3–C6) $\pi^*$ (C9–C13) $\pi^*$ (C9–C13) $\pi^*$ (N2–C19)	241.6 335.1 206.9 82.7	36	80.00
3c	1.346	–0.0267	8.31	5.242	0.069	LP (N4) $\pi^*$ (C6–C12) $\pi^*$ (C5–C10) $\pi$ (C13–C15)	$\pi^*$ (C16–C18) $\pi^*$ (C7–C8) $\pi^*$ (C7–C8) $\pi^*$ (O2–N3)	145.0 312.9 200.7 120.0	40	73.00
4c	1.3468	–0.026	9.504	4.983	0.072	LP (N3) $\pi^*$ (C6–C10) $\pi^*$ (C12–C17) $\pi$ (C18–C20)	$\pi^*$ (C5–C8) $\pi^*$ (C11–C13) $\pi^*$ (C11–C13) $\pi^*$ (O1–N4)	242.8 344.8 202.4 121.1	83	108.00

fact that in Table 4 results are presented in an increasing order of studied molecules hyperpolarizabilities.

We note, for molecules 1c, 2c, 3c and 4c, a lengthening of the central bonds due to the substitution of molecules by different groups. The more bulky groups, the longer  $R_{C=C}$  distance and the larger  $\beta$  value.

On the other hand, although it has been reported in the literature [48–50] that the occupation  $\pi^*/\pi$  quotients increase together with the bond lengths, this fact is not noticeable in our results and lead us to suggest that the central bond length is not a good indicator for the intra-molecular charge transfer (ICT). Nevertheless, we note a shortening of the central bond in molecule 1b (for which a low  $\beta$  value is noticed) since in this case it is a triple bond while in all other cases the central bond is a double bond.

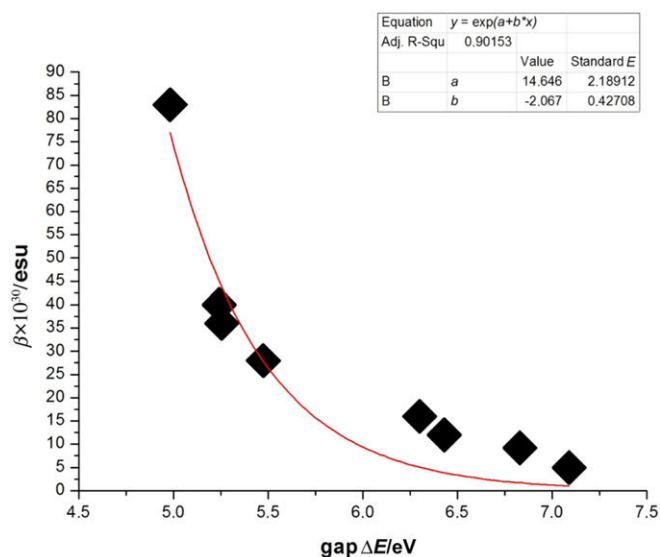
The most representative parameter of the Intramolecular Charge Transfer (ICT) is by far the HOMO-LUMO energy gaps  $\Delta E$  [51–54] which in turn is closely related to the first hyperpolarizabilities  $\beta$ . To confirm this later fact, we plotted the experimental values of the eight molecules vs. the corresponding calculated  $\Delta E$  and we found out a faithful confirmation since the plotted graph (Fig. 2) with a regression coefficient of 0.9015.

This properly suggests that weaker energy gaps give rise to better ICT.

The BLA is the calculated average between adjacent bond lengths differences in the chromophore. So far, the relationship between this entity and the first static hyperpolarizability has been considered to predict accurately the structure/property relationship, although, N. A. Murugan *et al.* [55] have reported recently that this averment is limited to the no-field, vacuum case. From Table 4, we observe for molecules 1b, 1c, 2c, 3c and 4c a decrease in BLA values when those of first hyperpolarizabilities increase. This means that a strong electron delocalization generates a weak BLA value [11]. This is correctly reproduced in Fig. 3, for which a regression coefficient of 0.9826 is obtained when BLA is plotted vs.  $\Delta E$ .

On the other hand, concerning the ( $\pi^*/\pi$ ) occupation quotients shown on Table 4, they yielded many useful information. Particularly

for molecules 1a, 2a and 3a for which the occupation quotients were calculated as the average of the benzene double bonds occupations, a reasonable consistency between ( $\pi^*/\pi$ ) values and the electron donating/acceptor groups power was noted; the more powerful groups, the larger ( $\pi^*/\pi$ ) values. Analog behaviors are observed for molecules 1b, 1c, 2c, 3c and 4c. Moreover, Fig. 4 shows that ( $\pi^*/\pi$ ) values progress in the same way as the hyperpolarizabilities with respect to the energy gaps. The regression coefficient for the graph ( $\pi^*/\pi$ ) vs.  $\Delta E$  is of 0.9967.



**Fig. 2.** Relationship between  $\beta_{exp}$  and calculated with...energy gaps corresponding to the eight considered molecules with M062X/cc-pvdz.

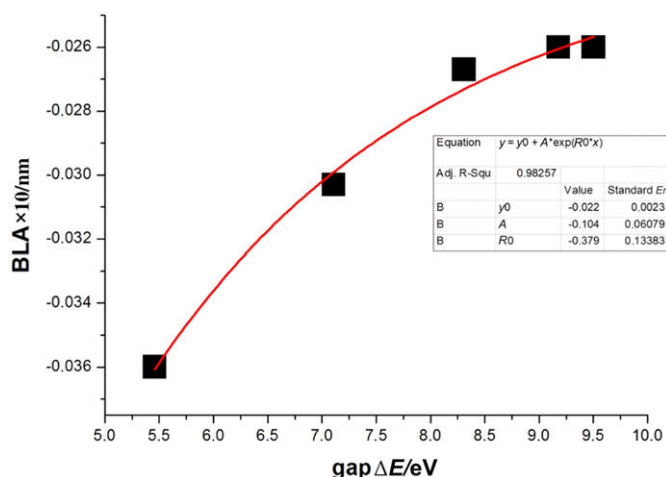


Fig. 3. Relationship between the calculated with...BLA and the energy gaps ( $\Delta E$ ) for molecules 1b, 1c, 2c, 3c and 4c with M062X/cc-pvdz.

The last parameter to study is the delocalization energy  $E(2)$ . This parameter helped us to identify precisely the delocalization mechanism in the considered molecules. We noted for all molecules that mainly four types of delocalizations occur; the first one when the donor group donates electrons to the chromophore (LP (donor)  $\pi^*$  (chromophore)). The second one, occurs within the chromophore in the spontaneous direction (from the donor side to the acceptor one) and is identified as  $\pi$  (chromophore)  $\pi^*$  (chromophore). While the third delocalization consists in the charge transfer from the chromophore towards the acceptor group:  $\pi^*$  (chromophore)  $\pi^*$  (attractor). Up to here, our reasoning is consistent with that of Förster [56,57] proving that when the donor group is excited, the resulting excited charge moves towards the attractor group making the donor group positive and the attractor group negative according to the following scheme:



NBO calculations (Table 2) show, for molecules 1a, 2a and 3a, more important  $E(2)$  energies from D A than those corresponding to the reverse direction (A D). In fact, for molecule 1a, 2a and 3a the delocalization energies are of 172.8, 174.9 and 178.2  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  in the forward direction respectively while values of 91.21, 88.3 and 86.6  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  are registered for the opposite direction. This in turn leads us to assume

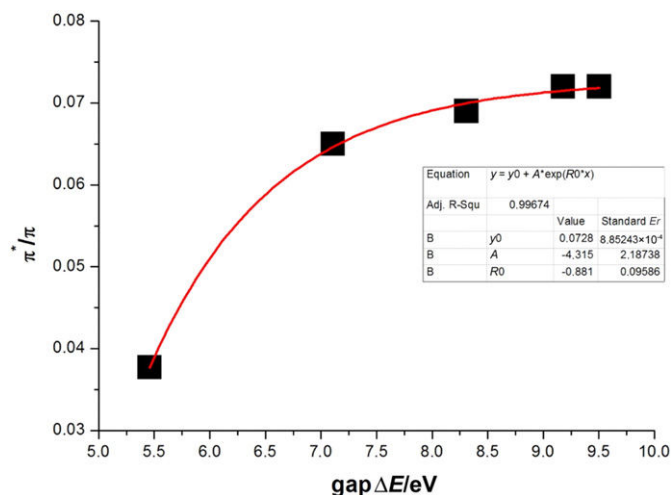


Fig. 4. Relationship between  $\pi^*/\pi$  quotients and the calculated with... energy gaps ( $\Delta E$ ) for molecules 1b, 1c, 2c, 3c and 4c with M062X/cc-pvdz.

that the donor is intrinsically stronger than the attractor in the case of this chromophore. In the same way, for these three molecules, more important  $E(2)$  values are observed for LP (donor)  $\pi^*$  (chromophore) compared to those observed for  $\pi$  (chromophore)  $\pi^*$  (attractor). Values of 250.6, 143.93 and 256.5  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  are calculated for the former and of 90.37, 118.4 and 136.4  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  for the later. Regarding, the five other molecules; the  $E(2)$  in one direction or in the other are slightly different.

Finally, it is noteworthy that an agreement is recorded between  $\beta_{\text{exp}}$  and  $\beta_{\text{theo}}$  (Fig. 5), the regression coefficient for the graph  $\beta_{\text{exp}}$  vs.  $\beta_{\text{theo}}$  is of 0.8434 suggesting that some further parameters have to be improved, either in the method itself or in surrounding middle of the considered molecules.

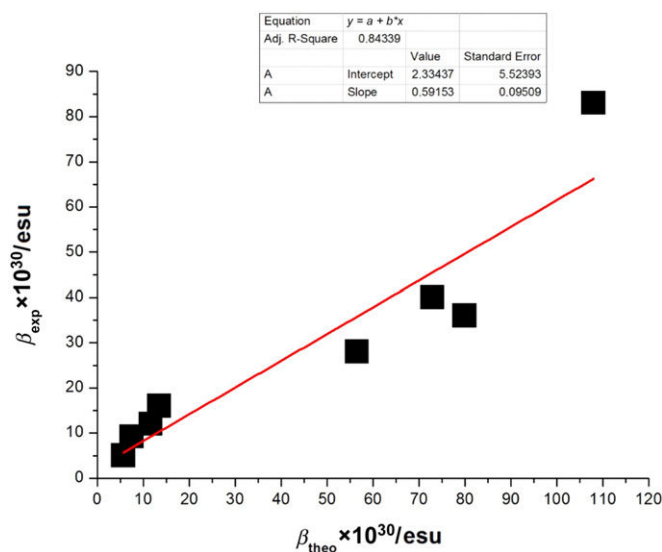


Fig. 5. Relationship between  $\beta_{\text{exp}}$  and  $\beta_{\text{theo}}$  corresponding to the eight considered molecules with M062X/cc-pvdz.

#### 4. Molecular Electrostatic Potential Surface Analysis (MEPS)

The Molecular Electrostatic Potential Surfaces of the eight molecules have been calculated for the ground and the excited states. The results are shown in Fig. 6. The method is helpful when determining the polarity of a given molecule [58] and it also provides information about the reactivity taking into account the electrophile and nucleophile sites [59]. The MEPS have been calculated using a value of 0.02 u.a. for the isodensity. On the figure, the red color is representative for a negative charge, while blue refers to a positive charge and green to neutral charge [60]. According to Fig. 6, the positive charge is concentrated on the donor group and the negative charge on the acceptor group, the chromophore and the hydrogen atoms are neutral. This means that the electron delocalization causes a depletion of the donor group and an enrichment of the acceptor group in negative charge. Nevertheless, for molecules 1b and 1c we have seen an apparent negative charge on the donor group, this can be explained by the fact that only one anti-bonding doublet belonging to the oxygen atom is involved in the delocalization process. This is consistent with the aforementioned Förster's affirmation.

#### 5. Electronic Transitions and Solvent Effect

All results concerning vertical transitions such as their maximal wavelength  $\lambda_{\text{max}}$ , oscillator strength as well as their excitation percentage in different solvents for seven molecules are gathered on Table 5. Calculations corresponding to this section are carried out using TD-DFT method [61,62] combining the M06-2X functional with the aug-cc-pvdz basis set with convergence criteria equal to 6. Structures



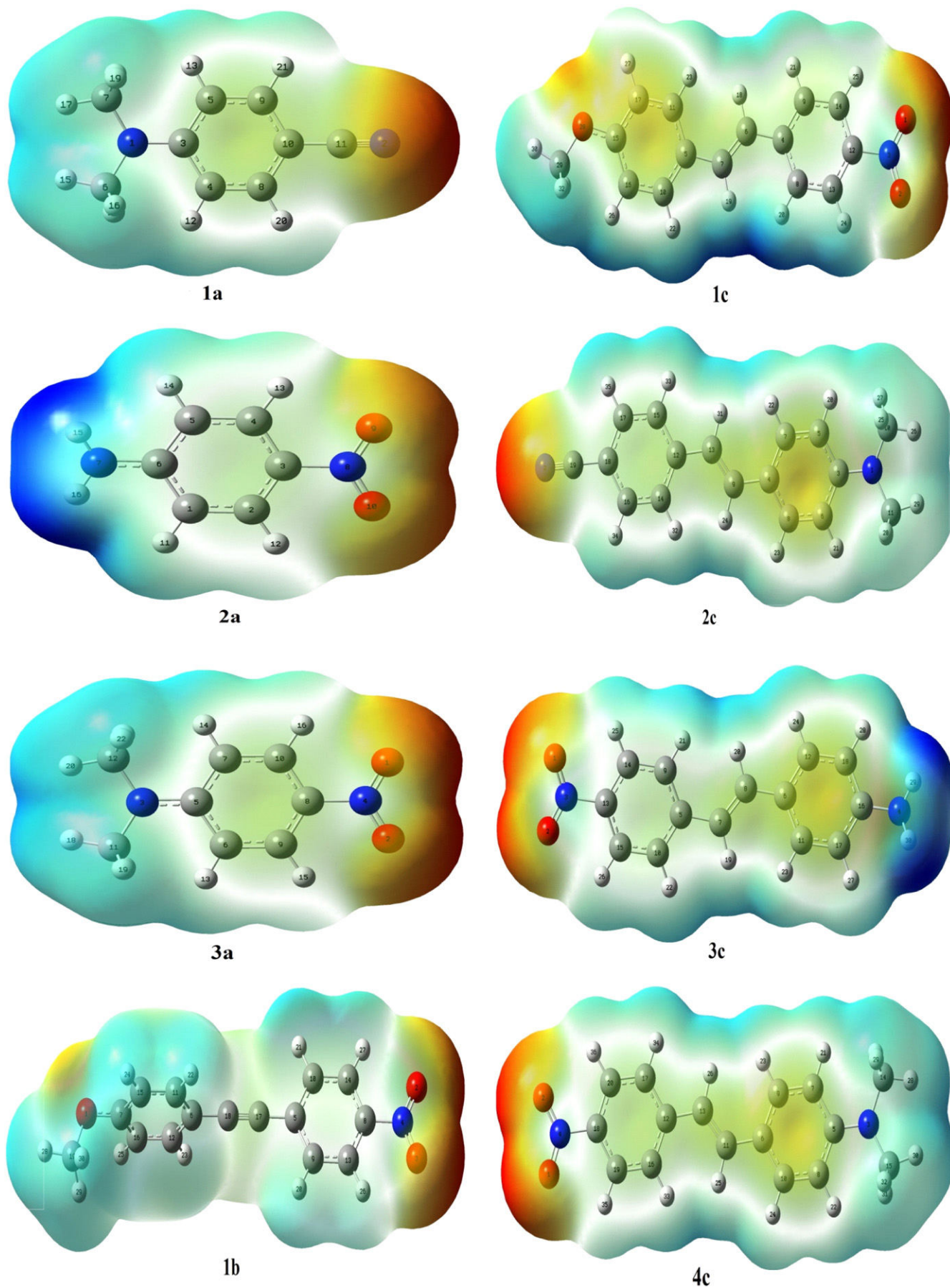


Fig. 6. MEPS of the eight molecules with M062X/cc-pvdz.

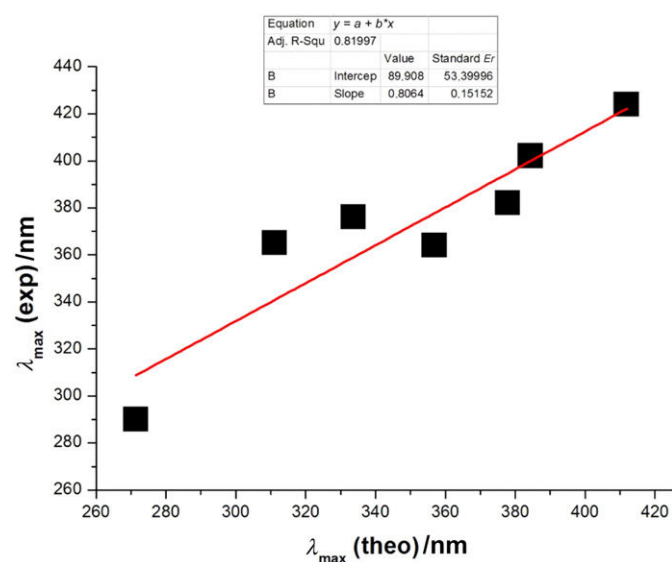
**Table 5**

Maximum absorption wavelengths; experimental  $\lambda_{\max}$  exp. (nm) and calculated using TD-M062X/aug-cc-pvdz with IEF-PCM  $\lambda_{\max}$  (nm), the corresponding oscillator strengths  $f$  and excitations contributions (%)

	Solvents	$\lambda_{\max}$ (exp)/nm	Theoretical calculation		
			$\lambda_{\max}$ /nm	$f$	Excitations contribution/%
1a	1,4 Dioxane	290	271.4	0.0529	67.6
2a	Acetone	365	311.1	0.5159	69.57
3a	Acetone	376	333.7	0.6142	69.52
1c	1,4 Dioxane	364	356.9	1.254	67.43
2c	Chloroforme	382	377.9	1.4201	68.26
3c	Chloroforme	402	384.4	1.237	66.95
4c	Chloroforme	424	411.9	1.300	66.53

have been all first optimized in different solvents; those used in experiments [38], using the IEF-PCM model. From Table 5, deviations between  $\lambda_{\max}$  (exp) and  $\lambda_{\max}$  (theo) from 4 to 54 nm are observed. In the same way, the plot of the experimental  $\lambda_{\max}$  (exp) vs. those calculated  $\lambda_{\max}$  (theo) (Fig. 7) and gives a regression coefficient of 0.82. Here also, a low failure of calculating methods is raised suggesting that additional parameters should be taken into account.

Nevertheless, the role of the solvent is often very important in determining some physical properties of molecules and when experimental data are lacking, it is useful to have available a way which solvent is appropriate for a molecule. Therefore, the second part of this section is devoted to find an explanation and confirm the reason that led the authors of ref. [38], to choose specifically a given solvent for a given molecule. For this purpose, we computed the  $\Delta G_{\text{solv}}$  (solvation Gibbs Energy), the  $\lambda_{\max}$  and the oscillator strength in different solvents using



**Fig. 7.** Relationship between experimental and calculated  $\lambda_{\max}$  with TD-M062X/aug-cc-pvdz (IEFPCM).

**Table 6**

$\Delta G_{\text{solv}}$  ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $\lambda_{\max}$  (nm) and the corresponding oscillator strength  $f$  calculated with TD-M062X/aug-cc-pvdz with IEF-PCM in different solvents for molecules 2a, 2c and 4c

	2a			2c			4c		
	$\Delta G_{\text{solv}}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$f$	$\Delta G_{\text{solv}}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$f$	$\Delta G_{\text{solv}}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$f$
Chloroforme	-46.49	303.34	0.5159	-74.68	377.9	1.4201	-72.68	411.9	1.300
Ethanol	-48.17	311.48	0.5168	-65.23	379.14	1.4011	-60.80	418.48	1.2679
THF	-48.87	306.61	0.515	-69.16	378.41	1.4111	-69.00	414.68	1.2855
$\text{CCl}_4$	-39.29	294.04	0.5037	-65.10	372.83	1.4195	-67.40	402.25	1.3151
Water	-38.45	313.05	0.5156	-33.30	378.94	1.3936	-31.17	419.18	1.2581
Acetone	-54.40	311.07	0.5159	-75.77	378.92	1.4002	-74.31	417.93	1.2675

the SMD solvation model [63], in the cases of molecules 2a, 2c and 4c. The corresponding results are reported in Table 6. Actually, results demonstrate a good consistency between the choice of specific solvents in ref. [46] and the calculated values of  $\Delta G_{\text{solv}}$ . As a matter of fact,  $\Delta G_{\text{solv}}$  has been calculated for each molecule in different solvents and the lowest values have been found to correspond to the solvent considered in experiment. For example, in the case of molecule 2a, acetone yielded a  $\Delta G_{\text{solv}} = -54.40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , which the lowest among those calculated for all other solvents. In experiment acetone has been chosen as a specific solvent for this molecule. Similarly, the lowest  $\Delta G_{\text{solv}}$  values compared to other solvents have been registered in acetone for molecules 2c and 4c;  $-74.68$  and  $-72.59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  respectively. We conclude that the thermodynamic parameter  $\Delta G_{\text{solv}}$  gives a quite accurate picture on the choice of the specific solvent over the frequently used settings which involve solvent dielectric constants [64], solvent polarity [65,66], bathochromic shifts [67] or oscillator strengths [68]. The  $\Delta G_{\text{solv}}$  value is evidently directly related to the solubility of a given molecule in a given solvent.

## 6. Conclusions

This paper deals with computing the static first hyperpolarizability  $\beta(0)$  for eight push-pull molecules. The first results are related to the most suitable basis set with MP2 method in determining the magnitude of this parameter. Considering the computing time and the reliability in producing the closer values to experiments, the cc-pvdz basis set has been definitely selected as the most appropriate. Then, the goal was to constrict the number of reliable functionals yielding the most accurate results in this field. For that purpose, M06-L, B3LYP, PBE0, M06-2X, CAM-B3LYP and M06-HF have been used. Owing to the different XC amounts these functionals incorporate, significant deviations from one method to the other were obtained. It was demonstrated that as long as the value of the hyperpolarizability is low, CAM-B3LYP, M06-2X and even B3LYP give satisfactory results compared to experiments. However, for larger NLO responses, the M06-HF performs better but the magnitudes of the deviations remain unpredictable. While M06-2X and CAM-B3LYP give acceptable deviations consistent with those obtained with MP2 and closer to experiments. The M06-2X was used for further purposes in the paper.

On the other hand, calculations of BLA as well as of NBO parameters such as  $\pi^*/\pi$  quotients and  $E(2)$  revealed that these parameters are closely related and evolve exponentially over the HOMO-LUMO energy gaps. In addition, a very useful information confirming Förster's affirmation could be obtained from  $E(2)$  values; it comes down to the fact that the conjugation moves from the donor group towards the attractor then in the reverse direction. This fact was confirmed by MEPS calculations.

Incidentally, TD-DFT calculations were performed in order to calculate the  $\lambda_{\max}$  for the eight molecules in a concern to compare them with the experimental ones. When the M062X combined with aug-cc-pvdz basis set is used, relatively appreciable results are achieved.



## References

- [1] N.-N. Ma, G.-C. Yang, S.-L. Sun, C.-G. Liu, Y.-Q. Qiu, Computational study on second-order nonlinear optical (NLO) properties of a novel class of two-dimensional A- and W-shaped sandwich metallocarborane-containing chromophores, *J. Organomet. Chem.* 696 (2011) 2380–2387.
- [2] R.M. El-Shishtawy, F. Borbone, Z.M. Al-amshany, A. Tuzi, A. Barsella, A.M. Asiri, A. Roviello, Thiazole azo dyes with lateral donor branch: Synthesis, structure and second order NLO properties, *Dyes Pigments* 96 (2013) 45–51.
- [3] E. Yalcin, S. Achelle, Y. Bayrak, N. Seferoglu, A. Barsella, Z. Seferoglu, Styryl-based NLO chromophores: synthesis, spectroscopic properties, and theoretical calculations, *Tetrahedron Lett.* 56 (2015) 2586–2589.
- [4] (a) K. Hatua, P.K. Nandi, Theoretical study of electronic structure and third-order optical properties of beryllium–hydrocarbon complexes, *Comput. Theor. Chem.* 996 (2012) 82–90;  
(b) S.N. Derrar, M. Sekkal-Rahal, P. Derreumaux, M. Springborg, Theoretical study of the NLO responses of some natural and unnatural amino acids used as probe molecules, *J. Mol. Model.* 20 (2014) 2388;  
(c) S. Derrar, M. Sekkal-Rahal, K. Guemra, P. Derreumaux, Theoretical study on a series of push-pull molecules grafted on methacrylate copolymers serving for nonlinear optics, *Int. J. Quantum Chem.* 112 (2012) 2735–2742.
- [5] J. Kulhanek, F. Bures, O. Pytela, T. Mikysek, J. Ludvik, A. Ruzicka, Push-pull molecules with a systematically extended  $\pi$ -conjugated system featuring 4,5-dicyanoimidazole, *Dyes Pigments* 85 (57–65) (2010).
- [6] N.S. Labidia, A. Djebaili, Enhancement of molecular polarizabilities by the push-pull mechanism: A DFT study of substituted hexatriene, *Mater. Sci. Eng. B* 169 (2010) 28–32.
- [7] A.J. Garza, N.A. Wazzan, A.M. Asiri, G.E. Scuseria, Can short- and middle-range hybrids describe the hyperpolarizabilities of long-range charge-transfer compounds? *J. Phys. Chem. A* 118 (50) (2014) 11787–11796.
- [8] E. Marcano, E. Squitieri, J. Murgich, H. Soscún, Theoretical investigation of the static (dynamic) polarizability and second hyperpolarizability of DAAD quadrupolar push-pull molecules. A comparison among HF (TD-HF), DFT (TD-B3LYP), and MP2 (TD-MP2) methods, *Comput. Theor. Chem.* 985 (2012) 72–79.
- [9] C.-R. Zhang, L.-H. Han, J.-W. Zhe, N.-Z. Jin, Y.-L. Shen, J.-J. Gong, H.-M. Zhang, Y.-H. Chen, Z.-J. Liu, The role of terminal groups in electronic structures and related properties: The case of push-pull porphyrin dye sensitizers for solar cells, *Comput. Theor. Chem.* 1039 (2014) 62–70.
- [10] K. Sayin, D. Karakas, N. Karakus, T. Alagoz Sayin, Z. Zaim, S.E. Kariper, Spectroscopic investigation, FMOs and NLO analyses of Zn (II) and Ni (II) phenanthroline complexes: A DFT approach, *Polyhedron* 90 (2015) 139–146.
- [11] E. Kleinpeter, U. Klaumünzer, Quantification of the push-pull effect in disubstituted alkynes – Application of occupation quotients  $\pi^*/\pi$  and  $^{13}\text{C}$  chemical shift differences  $\Delta\delta_{\text{C-C}}$ , *J. Mol. Struct.* 1074 (2014) 193–195.
- [12] E. Kleinpeter, A. Frank, Distinction of push-pull effect and steric hindrance in disubstituted alkynes, *Tetrahedron* 65 (2009) 4418–4421.
- [13] E. Kleinpeter, B.A. Stamboljyska, Hyperpolarizability of donor-acceptor azines subject to push-pull character and steric hindrance, *Tetrahedron* 65 (2009) 9211–9217.
- [14] E. Kleinpeter, U. Bölke, Jana Kreiberga, Quantification of the push-pull character of azo dyes and a basis for their evaluation as potential nonlinear optical materials, *Tetrahedron* 66 (2010) 4503–4509.
- [15] C.A.B. Rodrigues, I.F.A. Mariz, E.M.S. Maçõas, C.A.M. Afonso, J.M.G. Martinho, Two-photon absorption properties of push-pull oxazolones derivatives, *Dyes Pigments* 95 (2012) 713–722.
- [16] Y. Xue, Y. Liu, L. An, L. Zhang, Y. Yuan, J. Mou, L. Liu, Y. Zheng, Electronic structures and spectra of quinoline chalcones: DFT and TDDFT-PCM investigation, *Comput. Theor. Chem.* 965 (2011) 146–153.
- [17] K.Y. Suponitsky, S. Tafur, A. Masunov, Applicability of hybrid density functional theory methods to calculation of molecular hyperpolarizability, *J. Chem. Phys.* 129 (2008), 044109.
- [18] M. Medved, D. Jacquemin, Tuning the NLO properties of polymethineimine chains by chemical substitution, *Chem. Phys.* 415 (2013) 196–206.
- [19] A. Capobianco, R. Centore, C. Noce, A. Peluso, Molecular hyperpolarizabilities of push-pull chromophores: A comparison between theoretical and experimental results, *Chem. Phys.* 411 (2013) 11–16.
- [20] M. Head-Gordon, J.A. Pople, M.J. Frisch, MP2 energy evaluation by direct methods, *Chem. Phys. Lett.* 153 (1988) 503–506.
- [21] B. Skwara, W. Bartkowiak, A. Zawada, R.W. Gora, J. Leszczynski, On the cooperativity of the interaction-induced (hyper)polarizabilities of the selected hydrogen-bonded trimers, *Chem. Phys. Lett.* 436 (2007) 116–123.
- [22] M.M. Islam, M.D.H. Bhuiyan, T. Bredow, A.C. Try, Theoretical investigation of the nonlinear optical properties of substituted anilines and N,N-dimethylanilines, *Comput. Theor. Chem.* 967 (2011) 165–170.
- [23] K. Han, H. Li, X. Shen, G. Tang, Y. Chen, Z. Zhang, Quantum chemistry study on nonlinear optical properties of hemicyanine dye derivatives with different electron donor groups, *Comput. Theor. Chem.* 1044 (2014) 24–28.
- [24] F. Castet, A. Pic, B. Champagne, Linear and nonlinear optical properties of arylvinylidiazine dyes: A theoretical investigation, *Dyes Pigments* 110 (2014) 256–260.
- [25] Y. Zhao, R. Peverati, D.G. Truhlar, Density Functional for Spectroscopy: No Long-Range Self-Interaction Error, Good Performance for Rydberg and Charge-Transfer States, and Better Performance on Average than B3LYP for Ground States, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 13126–13130.
- [26] Y. Zhao, D.G. Truhlar, The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals, *Theor. Chem. Acc.* 120 (2008) 215–241.
- [27] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2010.
- [28] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B* 37 (2) (1988) 785–789.
- [29] Y. Zhao, D.G. Truhlar, A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions, *J. Chem. Phys.* 125 (19) (2006) 194101.
- [30] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648–5652.
- [31] T. Yanai, D.P. Tew, N.C. Handy, A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP), *Chem. Phys. Lett.* 393 (2004) 51–57.
- [32] C. Adamo, M. Cossi, V. Barone, An accurate density functional method for the study of magnetic properties: the PBE0 model, *Theor. Chem. Acc.* 493 (1999) 145–157.
- [33] Y. Zhao, D.G. Truhlar, Subroutines for evaluating the M05, M05-2X, M06-L, M06-HF, M06, M06-2X, M08-HX, M08-SO, M11, M11-L, SOGGA, SOGGA11, SOGGA11-X, N12 Functionals, *Acc. Chem. Res.* 41 (2008) 157.
- [34] Y. Zhao, D.G. Truhlar, The Minnesota Density Functionals and their Applications to Problems in Mineralogy and Geochemistry, *Rev. Mineral. Geochem.* 71 (2010) 19–37.
- [35] S.-J. Wang, Y.-F. Wang, C. Cai, Multidecker Sandwich Cluster  $\text{V}_n\text{Be}_{n+1}$  ( $n = 1, 2, 3, 4$ ) as a Polarizable Bridge for Designing 1D Second-Order NLO Chromophore: Metal- $\pi$  Sandwich Multilayer Structure as a Particular Charge-Transfer Axis for Constructing Multidimensional NLO Molecules, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 16256–16262.
- [36] J. Lin, R. Sa, M. Zhang, W. Keche, Exploring Second-Order Nonlinear Optical Properties and Switching Ability of a Series of Dithienylethene-Containing, Cyclometalated Platinum Complexes: A Theoretical Investigation, *J. Phys. Chem. A* 119 (29) (2015) 8174–8181.
- [37] H. Song, M. Zhang, H. Yu, C. Wang, H. Zou, N. Ma, Y. Qiu, The Li-substituted effect on the geometries and second-order nonlinear optical properties of indenol[1,2-b]fluorene, *Comput. Theor. Chem.* 1031 (2014) 7–12.
- [38] R.F. Fink, J. Pfister, H.M. Zhao, B. Engels, Assessment of quantum chemical methods and basis sets for excitation energy transfer, *Chem. Phys.* 346 (2008) 275–285.
- [39] S. Miertuš, E. Scrocco, J. Tomasi, Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects, *Chem. Phys.* 55 (1981) 117–129.
- [40] J.L. Pascual-Ahuir, E. Silla, I. Tuñón, An Improved Description of Molecular Surfaces III. A New Algorithm for the Computation of the Solvent-Excluding Surface, *J. Comput. Chem.* 15 (1994) 1127–1138.
- [41] L.-T. Cheng, W. Tam, G.R. Meredith, Nonresonant EFISH and THG studies of nonlinear optical property and molecular structure of Benzene, Stilbene, and other arene derivatives, *NLO. Prop. Orga. Mate. II*, 1147, 1989 61–72.
- [42] K.S. Suslick, C.-T. Chen, G.R. Meredith, L.-T. Cheng, Push-Pull Porphyrins as Nonlinear Optical Materials, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 6928–6930.
- [43] J. Jayabarathi, V. Thanikachalam, N. Srinivasan, M.V. Perumal, K. Jayamoorthy, Physicochemical studies of molecular hyperpolarizability of imidazole derivatives, *Spectrochim. Acta A* 79 (2011) 137–147.
- [44] A.A. Prasad, K. Muthu, V. Meenatchi, M. Rajasekar, R. Agilandeshwari, K. Meena, J.V. Manonmani, S.P. Meenakshisundaram, Optical, vibrational, NBO, first-order molecular hyperpolarizability and Hirshfeld surface analysis of a nonlinear optical chalcone, *Spectrochim. Acta A* 140 (2015) 311–327.
- [45] C.J. John, M. Amalanathan, D. Sajan, K.U. Lakshmi, I.H. Joe, Intramolecular charge delocalization and nonlinear optical properties of push-pull chromophore 1-(4-N,N-dimethylaminopyridinium) acetic acid bromide monohydrate from vibrational spectra, *Spectrochim. Acta A* 78 (2011) 264–272.
- [46] L. Sinha, M. Karabacak, V. Narayan, M. Cinar, O. Prasad, Molecular structure, electronic properties, NLO, NBO analysis and spectroscopic characterization of Gabapentin with experimental (FT-IR and FT-Raman) techniques and quantum chemical calculations, *Spectrochim. Acta A* 109 (2013) 298–307.
- [47] Z. Demircioglu, C.A. Kastats, O. Buyukogur, The spectroscopic (FT-IR, UV-vis), Fukui function, NLO, NBO, NPA and tautomerism effect analysis of (E)-2-[(2-hydroxy-6-methoxybenzylidene)amino]benzonitrile, *Spectrochim. Acta A* 139 (2015) 539–548.
- [48] M. Baranac-Stojanovic, U. Klaumünzer, R. Markovic, E. Kleinpeter, Structure, configuration, conformation and quantification of the push-pull effect of 2-alkylidene-4-thiazolidinones and 2-alkylidene-4,5-fused bicyclic thiazolidine derivatives, *Tetrahedron* 66 (2010) 8958–8967.
- [49] E. Kleinpeter, P. Werner, A. Koch, Push-pull allenes-conjugation, (anti)aromaticity and quantification of the push-pull character, *Tetrahedron* 69 (2013) 2436–2445.
- [50] E. Kleinpeter, A. Schulenburg, Quantification of the push-pull effect in substituted alkenes, *Tetrahedron Lett.* 46 (2005) 5995–5997.
- [51] J. Huang, L. Du, D. Hu, Z. Lan, Theoretical Analysis of Excited States and Energy Transfer Mechanism in Conjugated Dendrimers, *J. Comput. Chem.* 36 (2015) 151–163.
- [52] N. Choudhary, S. Bee, A. Gupta, P. Tandon, Comparative vibrational spectroscopic studies, HOMO-LUMO and NBO analysis of N-(phenyl)-2,2-dichloroacetamide, N-(2-chloro phenyl)-2,2-dichloroacetamide and N-(4-chloro phenyl)-2,2-dichloroacetamide based on density functional theory, *Comput. Theor. Chem.* 1016 (2013) 8–21.

- [53] A. Sethi, R. Prakash, Novel synthetic ester of Brassicasterol, DFT investigation including NBO, NLO response, reactivity descriptor and its intramolecular interactions analyzed by AIM theory, *J. Mol. Struct.* 1083 (2015) 72–81.
- [54] L. Wang, Y. Shi, Y. Zhao, H. Liu, X. Li, M. Bai, "Push-pull" 1,8-naphthalic anhydride with multiple triphenylamine groups as electron donor, *J. Mol. Struct.* 1056 (2014) 339–346.
- [55] N.A. Murugan, J. Kongsted, Z. Rinkevicius, H. Agren, Breakdown of the first hyperpolarizability/bond-length alternation parameter relationship, *PNAS* 107 (38) (2010) 16453–16458.
- [56] T. Förster, Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz, *Ann. Phys.* 2 (1948) 55–75.
- [57] T. Förster, Modern Quantum Chemistry, Istanbul Lectures. Part III, Academic Press, New York 1965, pp. 93–137.
- [58] N. Prabavathi, A. Nilufer, Vibrational spectroscopic (FT-IR and FT-Raman) studies, natural bond orbital analysis and molecular electrostatic potential surface of Isoxanthopterin, *Spectrochim. Acta A* 114 (2013) 101–113.
- [59] M. Karnan, V. Balachandran, M. Murugan, M.K. Murali, A. Nataraj, Vibrational (FT-IR and FT-Raman) spectra, NBO, HOMO–LUMO, Molecular electrostatic potential surface and computational analysis of 4-(trifluoromethyl)benzylbromide, *Spectrochim. Acta A* 116 (2013) 84–95.
- [60] L. Michielan, M. Bacilieri, C. Kaseda, S. Moro, Prediction of the aqueous solvation free energy of organic compounds by using autocorrelation of molecular electrostatic potential surface properties combined with response surface analysis, *Bioorg. Med. Chem.* 16 (2008) 5733–5742.
- [61] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory, *Chem. Phys. Lett.* 256 (1996) 454–464.
- [62] M.E. Casida, C. Jamorski, K.C. Casida, D.R. Salahub, Molecular excitation energies to high-lying bound states from time-dependent density-functional response theory: characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 4439–4449.
- [63] A.V. Marenich, C.J. Cramer, D.G. Truhlar, Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions, *J. Phys. Chem. B* 113 (2009) 6378–6396.
- [64] A.M. Asiri, K.A. Alamry, M. Pannipara, A.G. Al-Sehemi, S.A. El-Daly, Spectroscopic investigation, photophysical parameters and DFT calculations of 4,4'-(1E,1'E)-2,2'-(pyrazine-2,5-diyl)bis(ethene-2,1-diyl)bis(N,N-dimethylaniline) (PENDA) in different solvents, *Spectrochim. Acta A* 149 (2015) 722–730.
- [65] M.A. Rauf, S. Hisaindee, J.P. Graham, M. Nawaz, Solvent effects on the absorption and fluorescence spectra of Cu(II)-phthalocyanine and DFT calculations, *J. Mol. Liq.* 168 (2012) 102–109.
- [66] M. Dulski, M. Kempa, P. Kozub, J. Wojcik, M. Rojkiewicz, P. Kuś, A. Szurko, A. Ratuszna, DFT/TD-DFT study of solvent effect as well the substituents influence on the different features of TPP derivatives for PDT application, *Spectrochim. Acta A* 104 (2013) 315–327.
- [67] M.C. Almandoz, M.I. Sancho, S.E. Blanco, Spectroscopic and DFT study of solvent effects on the electronic absorption spectra of sulfamethoxazole in neat and binary solvent mixtures, *Spectrochim. Acta A* 118 (2014) 112–119.
- [68] M.E. Elshakre, H.M. Huwaida, M.E. Hassaneen, A.Z. Moussa, Electronic spectra and DFT calculations of some pyrimido [1,2-a]benzimidazole derivatives, *Spectrochim. Acta A* 145 (1–14) (2015).

**Résumé** MP2 et différents fonctionnels tels que M06-HF, M06-2X, CAM-B3LYP, PBE0, B3LYP et M06L incorporant différentes quantités d'échange ont été utilisés pour calculer les premières hyperpolarisabilités statiques  $\beta(0)$  de huit molécules qui sont des dérivés du benzène, du stilbène Et le diphenylacétylène. Les valeurs ont ensuite été comparées aux valeurs expérimentales. Les deux fonctionnelles M06-2X et CAM-B3LYP ont ensuite été sélectionnés pour d'autres calculs sur des molécules organiques simples et allongées et sur des molécules organométalliques et des clusters. Des calculs NBO ont été également effectués pour définir le transfert de charge intramoléculaire dans chaque molécule. Les calculs TD-DFT ont été effectués en tenant compte de l'effet du solvant en utilisant le formalisme IEF-PCM. Certains paramètres caractérisant les transitions verticales telles que la longueur d'onde de l'absorption maximale  $\lambda_{\max}$  ont été comparés aux transitions expérimentales. Enfin, on a également examiné les valeurs des  $\Delta G_{\text{solv}}$  des enthalpies libres de Gibbs de solvation afin de déterminer quel est le solvant spécifique d'une molécule donnée.

**Abstract** MP2 and different functionals such as M06-HF, M06-2X, CAM-B3LYP, PBE0, B3LYP and M06L incorporating different exchange quantities were used to calculate the first static hyperpolarisabilities  $\beta(0)$  of eight molecules which are derivatives of Benzene, stilbene and diphenylacetylene. The values were then compared to the experimental values. The two functional M06-2X and CAM-B3LYP were then selected for further calculations on simple and elongated organic molecules and on organometallic molecules and clusters. NBO calculations were also performed to define intramolecular charge transfer in each molecule. The TD-DFT calculations were carried out taking into account the effect of the solvent using the IEF-PCM formalism. Some parameters characterizing the vertical transitions such as the wavelength of the maximum absorption  $\lambda_{\max}$  were compared with the experimental transitions. Finally, the  $\Delta G_{\text{solv}}$  values of the solvated Gibbs free enthalpies were also examined in order to determine which the specific solvent of a given molecule is.

**ملخص** استخدمت MP2 عدة وظيفيات مثل M06-HF، M06-2X، CAM-B3LYP، PBE0، B3LYP و M06L و التي تحتوي على كميات صرف مختلفة لحساب أول فرط الاستقطاب  $\beta(0)$  لثمانية جزيئات التي هي مشتقات البنزين، ستيلبين و ثنائي بنزين الاستيلين. ثم تم مقارنة القيم إلى القيم التجريبية. ثم تم اختيار الوظيفيتان M06-2X و CAM-B3LYP لمزيد من العمليات الحسابية على جزيئات عضوية بسيطة وممدودة وعلى الجزيئات العضوية الفلزية والتجمعات. أجريت حسابات NBO أيضا لتعريف التحويل الشحني الداخلي في كل جزيء. أجريت الحسابات TD-DFT مع الأخذ بعين الاعتبار تأثير المذيب باستخدام الشكلية منتهى الطاقة الدولي PCM. وتمت مقارنة بعض المعلمات تميز التحولات الرأسية مثل الطول الموجي للأقصى  $\lambda_{\max}$  امتصاص مع التحولات التجريبية. وأخيرا، تم فحص القيم  $\Delta G_{\text{solv}}$  من المحتوى الحراري حرة جيبس الإذابة بالإلكترونات أيضا من أجل تحديد أي مذيب معين من جزيء معين هو.

#### Adresse

Laboratoire de Microscopie, Microanalyse et Spectroscopie Moléculaire, Faculté des Sciences exactes. Djillali Liabes University of Sidi-Bel-Abbes, 22000 Sidi-Bel-Abbes. Algeria BP 89.