

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
SIDI BEL-ABBÈS

## ***THESE DE DOCTORAT***

*Présentée par :*

***Mr :Zouaoui Rabah Mourad***

*Spécialité : Chimie*

*Option : Chimie physique et théorique, modélisation moléculaire*

*Intitulé*

*Substitutions d'Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) par divers groupements fonctionnels. Etude par MQ de leurs propriétés*

*Devant le jury composé de :*

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

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

***Examineurs: Mr. Rahmouni Ali, Professeur, Université de Saida***

***Mr. Sidi Mohammed Mekelleche, Professeur, Université de Tlemcen***

***Mme .Taleb-Mokhtari Ilham, MCA, UDL, Sidi Bel-Abbès,***

***Mme. Abdalla Sahar, MCA, Université El Khartoum, Soudan***

## **Remerciement**

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Microscopie, Microanalyse de la matière et Spectroscopie Moléculaire "L2MSM", sous la direction de Mme Le Professeur, Majda RAHAL-SAKKAL.*

*Avant tout je tiens à remercier chaleureusement le Professeur Rahal-Sekkel qui a dirigé mon travail de thèse, Je la remercie sincèrement de m'avoir accueilli dans son laboratoire et de m'avoir permise de mener ce travail dans les meilleures conditions.*

*je tiens à remercier chaleureusement le Professeur Spring-borg, Je le remercie sincèrement de m'avoir accueilli dans son laboratoire à L'université de SAARLANDES-Allemagne et de m'avoir permise de mener ce travail dans les meilleures conditions.*

*Je tiens aussi à exprimer ma gratitude pour ses précieuses conseils, sa grande disponibilité, malgré ses nombreuses responsabilités, sa patience lors de la correction, et sans oublier sa grande gentillesse. J'espère que ces quelques mots pourront rendre un juste hommage et exprimer ma profonde gratitude.*

*Je tiens à remercier Le Professeur Guemra Kadour de m'avoir honorée par la présidence du jury de ma soutenance.*

*Je remercie également Mme Le Dr I.TALEB MOKHTARI et Mr. Rahmouni Ali, Professeur, Université de Saida de m'avoir honorée du jury de ma soutenance.*

*Je remercie également Mme Le Mr. Sidi Mohammed Mekelleche, Professeur, Université de Tlemcen et Mme Abdalla Sahar, MCA, Université El Khartoum, Soudan de m'avoir honorée du jury de ma soutenance Mes autres remerciements, et non les moindres s'adressent à mes parents qui m'ont toujours soutenu dans mes efforts, ainsi qu'à tous les membres de notre Laboratoire, pour toute la sollicitude que j'ai trouvée entre eux.*

*Je tiens à remercier particulièrement mes amis, EL Horri ,Fodil, Kobibi, Amina, Rachida, pour leur amitié et m'avoir encouragée le long de ces trois années.*

*Je remercie tout particulièrement madame Bastaoui pour ses encouragements et les discussions scientifiques dont il m'a fait bénéficier.*

*Merci à toutes les personnes qui m'ont aidée, encouragée, guidée et soutenue pendant ces trois années.*

# Dédicace

*Je dédie ce travail à mes chers parents pour leur patience sans limite, ainsi que pour tous les membres de ma famille et mes amies.*

# ***TABLE DES MATIERES***

---

# TABLE DES MATIERES

---

<b>Introduction générale</b> .....	<b>01</b>
<b><u>CHAPITRE I: Généralité sur (les HAP) &amp; Les propriétés Optique Non Linéaires</u></b>	
<b>I. Propriétés des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques</b>	
I.1. Hydrocarbure Aromatique Polycyclique (HAP).....	07
I.2. Nomenclature .....	07
I.3. Propriétés physico-chimiques des HAP .....	08
I.4. Synthèse et formation de HAP .....	09
I.5. Présence et Application .....	10
<b>II. Généralité sur les propriétés Optique Non Linéaire</b>	
II.1. Généralités.....	10
II.2. Ondes électromagnétiques .....	12
II.3. L'optique non linéaire .....	13
II.3.1. L'optique non linéaire à l'échelle microscopique et macroscopique.....	14
II.4. Phénomènes d'optique non linéaire du second ordre.....	14
II.5. Applications: GSH, modulateur électro-optique.....	15
II.5.1. Applications: GSH, modulateur électro-optique .....	16
II.6. Phénomènes d'optique non linéaires du troisième ordre.....	17
II.7. Ingénierie moléculaire des matériaux pour l'optique non linéaire d'ordre deux	18
II.7.1. Les Matériaux organiques .....	18
II.7.2. Les Matériaux inorganiques .....	19
II.7.3. Les Matériaux organique et Inorganiques : Différence & Avantages.....	19
<b>III. Molécules pour l'optique non linéaire</b> .....	<b>20</b>
III.1. Molécule dipolaire (ou molécule push-pull).....	21
III.2. Composés moléculaires octupolaires.....	23
<b>IV. Les techniques expérimentales pour la détermination de <math>\beta</math></b>	
IV.1. Technique de la poudre de Kurtz.....	26
IV.2. Génération (Electric Field Induced Second Harmonic Generation (EFISH))...	27
IV.3. Diffusion (HRS) ou Harmonic Light Scattering (HLS)).....	29
<b>V. Détermination théorique de la première hyperpolarisabilité <math>\beta</math></b>	
V.1. Le modèle « Equivalent Field » (EIF).....	30
V.2. Le modèle «Additivity ».....	30
V.3. Le modèle «Tow-State».....	31

# TABLE DES MATIERES

---

<b>VI. Méthodes servant aux calculs des réponses ONL</b>	
VI.1- Les méthodes « Sum Over States » (SOS).....	32
VI.2- Les méthodes « Coupled Perturbed Hartree Fock » (CPHF).....	33
VI.3- Les méthodes « Finite Field » (FF).....	34
<b>VII. Approche de la chimie quantique pour le calcul de <math>\beta</math></b>	
VII.1. Géométrie moléculaire initiale.....	34
VII.2. Le modèle Hamiltonien.....	35
VII.2.1. Méthodes <i>ab initio</i> .....	35
VII.2.2. Méthodes semi-empiriques.....	36
VII.2.3. La corrélation électronique.....	36
<b>VIII. Conclusion.....</b>	<b>37</b>
<b>IX. Références.....</b>	<b>41</b>
 <b><u>CHAPITRE II: Concepts et Méthodes de la chimie théorique</u></b>	
<b>I. Généralités.....</b>	<b>42</b>
I.1. Hamiltonien Moléculaire.....	42
I.2. L'Approximation de Born-Oppenheimer.....	42
<b>II. La méthode de Hartree-Fock.....</b>	<b>43</b>
II.1. Fonctions de base.....	44
II.2 Formulation de la Corrélation Electronique.....	48
<b>III. Les Méthodes Post-Hartree Fock.....</b>	<b>49</b>
III.1 La Méthode Perturbative Møller-Plesset .....	51
III.2 Les Méthodes Multi-Configurationnelles.....	51
<b>IV. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité</b>	<b>52</b>
IV.1 Cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	52
IV.2 La Densité Electronique.....	53
IV.2.1 Premier théorème de Hohenberg-Kohn.....	53
IV.2.2 Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn.....	54
IV.2.3 Equations de Kohn-Sham : Approche orbitale.....	55
IV.2.4 Traitement de l'échange et de la corrélation.....	56
IV.2.5 Justification de l'approche de Hohenberg et Kohn.....	58
IV.3. Approximation locale.....	58
IV.3.1 L'approximation du gradient généralisé.....	59

# TABLE DES MATIERES

---

IV.3.2 Les fonctionnels hybrides .....	60
IV.3.3 Au-delà des GGA.....	62
IV.3.4 Les Méta-GGA.....	64
IV.3.5 Les Hybrides Méta-GGA .....	64
<b>V. La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps</b> .....	<b>66</b>
V.1 Premier théorème de Runge et de Gross.....	
V.1.1 Formulation Kohn-Sham.....	68
V.2 Deuxième théorème Runge-Gross.....	68
<b>VI. L'analyse NBO (Natural Bond Orbital)</b> .....	<b>70</b>
<b>VII. Effet de solvant</b> .....	<b>71</b>
VII.1. Modèles implicites de solvant .....	72
VII.1.1 Théorie d'Onsager .....	72
VII.1.2. Description de la cavité.....	73
VII.2. Modèles explicites de solvant.....	74
<b>VIII. Conclusion</b> .....	<b>75</b>
<b>IX. Références</b> .....	<b>78</b>
 <b><u>Chapitre III: Investigation théorique sur les molécules push pull</u></b>	
<b>I. Introduction</b> .....	<b>79</b>
<b>II. Les Hydrocarbures Aromatique polynucléaires (HAP)</b> .....	<b>79</b>
II.1. Au cœur de la bibliographie.....	81
<b>III. Méthodologie (Computational détails):</b> .....	<b>84</b>
<b>IV. Résultat et discussion</b> .....	<b>85</b>
IV.1 Choix de la fonctionnelle.....	86
IV.2 Choix de l'accepteur et donneur.....	87
IV.3 Effet de la substitution multisite sur le système pyrène aromatique.....	89
IV.4 Analyse des orbitales frontières.....	92
IV.5 Effet de base.....	97
<b>V. Effet de solvant</b> .....	
V.1 Choix de solvant.....	99
V.2 Effet du solvant sur les transitions électroniques.....	101
<b>VI. Conclusion</b> .....	<b>104</b>
<b>VII. Référence</b> .....	<b>110</b>

# TABLE DES MATIERES

---

## **Chapitre IV: Les propriétés électroniques du pyrène et ces dérivés**

<b>IV. Introduction</b> .....	<b>111</b>
<b>IV.1</b> Méthodologies (Computational détails):.....	<b>115</b>
<b>IV.2</b> L'effet des fonctionnelles à séparation de portées LRC et contre range.....	<b>116</b>
<b>IV.3 Résultat et discussion</b>	
IV.3.1 Choix de la position de la paire D/A sur le groupement phényle.....	<b>117</b>
IV.3.2 L'effet du chromophore à la base de phényle et ces dérivés.....	<b>119</b>
IV.3.3 Analyse NBO .....	<b>121</b>
<b>IV.4.</b> Les paramètres structuraux induits par champ électrique externe.....	<b>128</b>
IV.4.1 L'effet du champ électrique externe sur le moment dipolaire.....	<b>131</b>
<b>IV. Conclusion</b> .....	<b>134</b>
<b>VI. Références</b> .....	<b>135</b>

## **Chapitre V: Etude Quantique d'une série de chromophore à la base d'un polymère**

<b>IV. Introduction</b> .....	<b>137</b>
<b>V.1</b> Au cœur de la bibliographie.....	<b>138</b>
<b>V.2</b> Méthodologie.....	<b>139</b>
<b>V.3 Résultat et discussion</b>	
IV.3.1 L'effet de l'ajout de la double liaison sur le long de la chaîne .....	<b>141</b>
V.3.2 L'effet de l'orientation sur la jonction C=C .....	<b>143</b>
V.3.3 L'effet de la combinaison et les substitutions de la jonction C=C sur ONL....	<b>144</b>
<b>V.4 L'effet de l'agrégation de l'unité monomère sur les propriétés ONL</b>	
IV.4.1 Introduction.....	<b>147</b>
IV.4.2 Méthodologie.....	<b>148</b>
IV.4.3 Analyse NBO .....	<b>151</b>
<b>V.5 Conclusion &amp; Perspectives</b> .....	<b>153</b>
<b>V.6 Références</b> .....	<b>156</b>
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>159</b>



# Liste des figures

---

## Chapitre I:

**Figure I-1 :** *Quelque molécule HAP.*

**Figure I-2 :** *La molécule de Benzo(a)pyrène.*

**Figure I-3 :** *Schéma représentant la génération de second Harmonique.*

**Figure I-4:** *Schéma représentant la génération de troisième Harmonique.*

**Figure I-5 :** *Représentation schématique d'un chromophore, constitué d'un Accepteur et d'un Donneur d'électrons reliés par un système  $\pi$  conjugué.*

**Figure I-6 :** *Illustration du modèle à deux niveaux d'Oudar et Chemla.*

**Figure I-7 :** *Réponse non linéaire de la polarisation d'un chromophore dans la direction x en fonction du temps pour un champ électrique de fréquence  $\omega$ .*

**Figure I-8 :** *Molécules typiques pour l'optique non linéaire de second ordre.*

**Figure I-9 :** *Schéma de la technique de la poudre de Kurtz.*

**Figure I-10 :** *Schéma d'un dispositif expérimental de la technique EFISH.*

**Figure I-11:** *Schéma d'un dispositif expérimental de la technique HRS.*

## Chapitre II:

**Figure II-1 :** *Le contour de Keldysh.*

## Chapitre III:

**Figure III-1 :** *Représentation 2D du pyrene.*

**Figure III-2 :** *1,6-divinylpyrene di-substitué*

**Figure III-3 :** *1,6-divinylpyrene avec différents donneurs et accepteurs.*

**Figure III-4:** *1,6-divinylpyrene dans différentes positions.*

**Figure III-5 :** *Erreur Moyen Absolu (EMA) pour différentes fonctionnelles en  $\beta$  statique par rapport à la MP2.*

**Figure III-6 :** *(A) Evolution de la première hyperpolarisabilité  $\beta_0$ , (b)  $\mu$  (Debye), (C)  $\Delta E$  énergie électronique relative (kcal / mol), (D) gap  $\Delta E_{H-L}$  (eV), (e)  $E(2)$  (kcal/mol), (F) le quotient  $\pi^*/\pi$  par rapport aux positions de substitution (1,3), (1,4), (1,5), (1,6), (1,7), (1,8), Et (1,9).*

**Figure III-7 :** *La relation entre  $\Delta G_{ele}$  et moment dipolaire en solution  $\mu_s$  de la molécule 1,6dvp en différents solvants.*

**Figure III-8 :** *Les spectres d'absorption UV-Vis en phase gazeuse et dans différents solvants de 1.6DVP disubstitué.*

## Liste des figures

---

### Chapitre IV:

**Figure IV-1 :** Représentation schématique des molécules de  $Ph_n$  ( $n = 1, 2, 3, 4, 5$ ).

**Figure IV-2 :** les dérivées de pyrène.

**Figure IV-3:** La molécule 1.6 DVP di-substitué dans différentes positions.

**Figure IV-4 :** La relation entre  $\beta_0$  et gaps énergétiques des molécules étudiées.

**Figure IV-5 :** les molécules organiques avec différents chromophores.

**Figure IV-6:** les distances géométriques et les angles de torsion de la molécule M1.

**Figure IV-7:** La relation entre le moment dipolaire déterminé par full-optimisation SP combiné avec l'intensité du champ appliqué sur la molécule M1.

### Chapitre V:

**Figure V-1 :** Les molécules organiques étudiées représentées par nombre d'unités répétées.

**Figure V-2 :** La relation entre l'hyperpolarisabilité première et le nombre d'unités.

**Figure V-3:** Structures chimiques des polymères di-substitués en position 1.7.

**Figure V-4 :** La relation entre l'hyperpolarisabilité première et le nombre d'unités.

**Figure V-5 :** Les orientations possibles de la jonction  $C=C$ .

**Figure V-6 :** Les composés à étudier dans différentes jonctions).

**Figure V-7 :** Représentation de la structure du cristal de pyrène. La distance entre deux molécules dans un dimère est de  $3.53 \text{ \AA}$  et les molécules sont décalées dans le sens de la grande diagonale de manière à ne générer aucune répulsion  $\pi$ - $\pi$  mais bien de l'attraction entre les structures carbonées ( $\delta^+$ ) et les orbitales p ( $\delta^-$ ).

**Figure V-8:** le modèle de l'étude dimérique.

**Figure V-9:** le modèle de l'étude dimérique pour D/A inversement placé.

**Figure V-10:** courbe représentative de la relation entre le gap énergétique et la distance.

**Figure V-11:** représentations schématiques numérotées du dimère

# Liste des tableaux

---

## Chapitre I:

**Tableau I.1 :** Différents termes linéaires et non-linéaires décrivant les propriétés diélectriques de la matière et quelques applications liées à ces termes.

**Tableau I.2 :** Classification de quelques matériaux selon la valeur de leur première hyperpolarisabilité.

**Tableau I.3 :** Structure chimique et hyperpolarisabilité quadratique des quelques chromophore très performants.

**Tableau I.4 :** Propriétés ONL quadratiques de quelques molécules octupolaires efficaces.

## Chapitre III:

**Tableau III.1 :** Les pourcentages d'erreur moyenne absolue (MAE%) de l'hyperpolarisabilité Statique ( $\ast 10^{-30}$  esu) calculé par les différentes fonctionnelles sélectionnées(DFT) et la méthode HF. Les valeurs obtenues avec la méthode MP2 sont utilisées comme références.

**Tableau III.2 :** L'hyperpolarisabilités statique  $\beta_0$  ( $\ast 10^{-30}$  esu),  $\mu$  (Debye) et le gap énergétique  $\Delta_{H-L}$  (eV) calculé par les différents groupements attracteur combiné avec différent groupement donneurs.

**Tableau III.3 :**  $\alpha$  ( $10^{-24}$  esu),  $\beta_0$  ( $10^{-30}$  esu),  $\mu$ (Debye), gap (eV),  $\pi^*/\pi$ , E(2) énergie de délocalisation (Kcal/mol),  $\Delta E$  énergie relative (Kcal/mol), Na-Nd ( $A^\circ$ ) distance entre accepteur et donneur calculé par CAM-B3LYP/cc-pVDZ pour différent position.

**Tableau III.4 :** HOMO et LUMO calculés avec CAM-B3LYP / cc-pvdz pour les isomères dérivés de DVP.

**Tableau III.5 :** L'hyperpolarisabilités statique  $\beta_0$  ( $\ast 10^{-30}$  esu),  $\mu$  moment dipolaire en(Debye), et la totale densité surface tds en (au) classé respectivement et Total des surfaces de densité électronique colorisés par rapport aux valeurs de potentiel électrostatiques moléculaires MESP (isoval=0.0004 ; [mapped with ESP]) sur la base de la population orbitale brut de Mulliken.

**Tableau III.6 :** Première Hyperpolarizabilities statique ( $\beta_0$ , en unités de  $10^{-30}$  esu) Obtenu pour Nitro 1,6N(DVP) en utilisant la méthode CAM-B3LYP combinée avec différents ensembles de base.

**Tableau III.7 :** l'énergie de gibbs de solvation  $\Delta G_{solv}$  (Kcal/mol), avec  $\Delta G_{elec}$  ( totale énergie electrostatique) et  $\Delta G_{non-elec}$  ( totale énergie non-electrostatique) ,longueur d'onde maximale  $\lambda_{max}$ (nm), Force de L'oscillateur (f), moment dipolaire in vacuum ( $\mu_v$ ) et moment

## Liste des tableaux

---

dipolaire in solution ( $\mu_s$ ) en (Debye), température d'ébullition en degré Celsius ( $T^\circ$ ) et la constante diélectrique ( $\epsilon$ ).

**Tableau III.8 :** Les Énergies d'excitation  $\Delta E_{H-L}$  (eV) calculées avec forces d'oscillateur (f) et principales configurations de transition électronique des états excités de 1.6DVP disubstitué dans le vide et divers solvant. (H = Homo, L = LUMO), le moment dipolaire de transition (en Debye).  $\mu_{TR} = (\mu_{S_n} - \mu_{S_0})$  et la longueur d'onde d'absorption maximale  $\lambda_{max}$  en (nm). La contribution des orbitales moléculaires et en pourcentage (%).

### Chapitre IV:

**Tableau IV.1 :** Les pourcentages d'erreur moyenne absolue (MAE%) de ( $\beta_0$ ) Statique ( $* 10^{30}$  esu) calculé par les différentes fonctionnelles sélectionnées sur la molécule ( $Ph_n$ ). Les valeurs obtenues avec la méthode MP2 sont utilisées comme références.

**Tableau IV.2 :** Les pourcentages d'erreur moyenne absolue (MAE%) de l'hyperpolarisabilités Statique ( $* 10^{30}$  esu) calculé par les différentes fonctionnelles de range.

**Tableau IV.3 :** L'hyperpolarisabilités statique  $\beta_0$  ( $* 10^{30}$  esu),  $\mu$  (Debye), et le gap énergétique  $\Delta E_{H-L}$  (eV).

**Tableau IV.4 :** L'hyperpolarisabilités statique  $\beta_0$  ( $* 10^{30}$  esu),  $\mu$  (Debye), et le gap énergétique  $\Delta_{H-L}$  (eV) calculé pour les différents chromophores.

**Tableau IV.5 :** la somme des charges du donneurs  $\sum q_{don}$ , la somme des charges de l'accepteurs  $\sum q_{acc}$ , Gap  $E_{H-L}$  (eV) et énergies de stabilisation  $E(2)$  ( $kcal.mol^{-1}$ ) par la CAM-B3-LYP/cc-pVDZ.

**Tableau IV.6 :** Les éléments de  $\beta_0$  ( $* 10^{30}$  esu) et  $\mu$  (Debye).

**Tableau IV.7 :** Longueur de liaison (Å) correspondant la molécule M1 dans différents champ électrique de valeur  $F*10^{-4}$ .

**Tableau IV.8 :** Les angles de torsions  $\varnothing 1^\circ$  et  $\varnothing 2^\circ$  correspondant la molécule M1 dans différents champ électrique de valeur  $F*10^{-4}$ .

**Tableau IV.7 :**  $\mu_{TOT}$  (opt) le moment dipolaire total en (Debye,).

### Chapitre V:

**Tableau V.1 :** L'hyperpolarisabilités statique  $\beta_0$  ( $* 10^{30}$  esu),  $\mu$  (Debye), et le gap énergétique  $\Delta_{H-L}$  (eV) calculé.

**Tableau V.2 :** L'hyperpolarisabilités statique  $\beta_0$  ( $* 10^{30}$  esu),  $\mu$  (Debye), et le gap énergétique  $\Delta_{H-L}$  (eV) calculé

## Liste des tableaux

---

**Tableau V.3 :** L'hyperpolarisabilité statique  $\beta_0$  ( $\ast 10^{-30}$  esu),  $\mu$  (Debye), et le gap énergétique  $\Delta_{H-L}$  (eV) calculé pour différentes positions de la jonction C=C

**Tableau V.4 :** L'hyperpolarisabilité statique  $\beta_0$  ( $\ast 10^{-30}$  esu),  $\mu$  (Debye), et le gap  $\Delta_{H-L}$  (eV) calculé pour différentes combinaisons avec la jonction C=C et C=N.

**Tableau V.5 :** Moment dipolaire  $\mu$  (Debye), polarisabilité  $\alpha$  ( $10^{-24}$  esu), et  $\beta_0$  première statique ( $10^{-30}$  esu, gap (eV), des dimères étudiés.

**Tableau V.6 :** Les énergies de stabilisation  $E(2)$  ( $\text{kcal.mol}^{-1}$ ) de différents dimères.

***INTRODUCTION  
GENERALE***

---

### Introduction générale

L'optique non linéaire correspond aux phénomènes optiques impliquant des champs électriques intenses de l'ordre du champ intra-atomique jouent un rôle dominant dans le développement des nouvelles technologies, alors que le traitement classique d'interaction lumière-matière suppose l'implication de champ électrique faibles donnant lieu à une relation linéaire entre le champ électrique de la lumière et les propriétés du système atomique du matériau, un faisceau de lumière très intense peut générer une réponse non linéaire du milieu. Un des phénomènes optiques non linéaires concerne l'interaction entre une onde électromagnétique et un milieu non centrosymétrique (nous emploierons le terme de matériau non linéaire) pour donner naissance à une onde de fréquence différente.

Parmi les matériaux anisotropes qui donnent lieu à ces phénomènes optiques non linéaires, ceux du second ordre ont trouvé récemment un vaste domaine d'application comme convertisseurs de fréquence, le développement des sources lasers. L'utilisation des premiers lasers, à partir de 1960, a rendu possible l'apparition de l'optique non linéaire (ONL) qui joue aujourd'hui un rôle de premier plan dans le développement des techniques lasers et ouvre de nombreuses perspectives dans l'étude des mécanismes gouvernant l'interaction lumière-matière. L'étude des effets non linéaires, intéressante pour son potentiel d'applications, permet d'approfondir la caractérisation de nouveaux matériaux possédant de fortes propriétés ONL.

Au cours des dernières années récente, les propriétés optiques non linéaires (ONL) des matériaux organiques actifs en ONL [1] ont attiré l'attention des chercheurs en raison de leurs utilités dans le domaine de la photonique et l'optoélectronique [2-3] et beaucoup plus sont utilisés dans la sophistication des techniques lasers [4], et le traitement d'image dynamique [5]. Ces matériaux se diffèrent par leurs propriétés telles que les matériaux organiques, inorganiques et organométalliques [6]. De nombreuses recherches ont été effectuées sur les matériaux organique a titre d'exemple les hydrocarbures aromatiques polycycliques HAP (également appelés hydrocarbures aromatiques polynucléaires) [7-8], qui représente une série d'hydrocarbures dont les atomes de carbone sont disposés en anneaux benzénique fermés unis les uns aux autres sous forme de groupes (4 à 7 noyaux benzéniques), la structure résultante est une molécule où tous les atomes de carbone et d'hydrogène se situent dans un plan [9], leur caractéristiques physiques et chimiques rendent ces molécules éligibles en tant que pont  $\pi$ -conjugué [18] nommé chromophore dans les molécules push-pull [10], ces dernières sont caractérisés par un pont  $\pi$ -conjugué lié à un groupement donneur et attracteur, ce

comportement engendre un transfert de charge intramoléculaire TCI [11] qui est lié à la réponse ONL.

Dans la gamme de HAP, on distingue le pyrène de formule ( $C_{16}H_{10}$ ), organisé en quatre noyaux benzéniques fusionnés [12-13]. Le pyrène et ses dérivés substitués attirent une attention considérable dans le domaine de l'ONL à cause de leurs TCI remarquables, dont ils ont été fréquemment utilisés comme matériaux dans des diodes électroluminescentes organiques (OLED) émettant, transistors organiques à effet de champ (OFET) et cellules organique photovoltaïque (OPV).

Plusieurs travaux expérimentaux et théoriques ont été faits sur les dérivés de pyrène dans différent domaine, dans le but d'avoir des informations utiles sur la concordance entre les propriétés structurales et électroniques [14-16].

Les recherches impliquant le pyrène sont nombreuses et variées a cause de leurs caractéristiques physico-chimiques qui rendent le pyrène un composé potentiellement attractif pour des dispositifs de transfert de charge, tout cela nous a conduits à de réaliser un nouveau chromophore qui comporte le pyrène dans une molécule push-pull.

Un paramètre de choix pour justifier de l'efficacité d'un matériau dans l'ONL, c'est l'hyperpolarisabilité première  $\beta$  définie par la dérivée seconde du moment dipolaire, et qui par sa non-nullité confirme que le matériau n'est pas centrosymétrique, et par conséquent qu'il est possible de l'admettre en tant que système actif en ONL.

Plusieurs travaux expérimentaux se sont consacrés à l'amélioration des magnitudes de  $\beta$  qui reflèteraient directement le bon comportement du matériau dans l'ONL.

Un aspect particulièrement important de l'effort de concevoir des matériaux plus performants est la modélisation informatique des molécules potentiellement actives en ONL. En effet, par modélisation, il est possible d'éviter les coûts élevés associés à l'approche synthétique, qui parfois présente des échecs.

Dans de nombreuses études antérieures, la prédiction quantitative de la propriété de la réponse ONL de molécules organiques, calculée à l'aide de diverses méthodes a donnée naissance à de très bons accords avec les valeurs expérimentales. Ainsi, une procédure généralement acceptée dans la littérature est la modélisation moléculaire des molécules actives en ONL en utilisant des méthodologies de calcul avant la synthèse en particulier la DFT.

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (noté DFT) [17-18] est devenue, un outil théorique largement utilisé pour la description et l'analyse des propriétés électroniques des systèmes physiques et chimiques, particulièrement pour les systèmes contenant un grand nombre d'électrons [19-20]. Son extension dépendant du temps "Time-Dependent-Density



Functional" (noté TD-DFT) a été formulée assez récemment [21-22]. Cette dernière montre qu'il est possible de décrire toute la complexité de problème à N corps par l'intermédiaire d'un système non-interagissant (effectif) dont l'hamiltonien peut s'écrire comme une fonctionnelle de la densité totale à un corps (à l'hypothèse de Kohn-Sham).

Le sujet de la présente thèse s'inscrit dans cette thématique, nous avons mené une étude quantique qui a englobé des molécules organiques en particulier les dérivés de pyrène, afin d'évaluer leur activité dans le domaine de l'optique non linéaire.

**Le premier chapitre** de ce mémoire est consacré sur des rappels concernant l'origine de l'optique non linéaire, leur application et le choix des molécules les plus actifs en optique non linéaire dans le but de comprendre la relation structure-propriété, ainsi qu'une présentation des techniques expérimentales et théoriques utilisées pour le calcul de  $\beta$ .

**Dans le deuxième chapitre**, nous avons présenté les méthodes de la chimie quantique (méthode SCF de Hartree-Fock-Roothaan, méthodes post SCF de type CI., méthodes DFT). Ainsi qu'une description des bases d'orbitales atomiques et également les fonctionnelles utilisées actuellement.

**Le Chapitre III** est réservé à l'étude quantique préliminaire sur la molécule de pyrène di-substitué et de quelques molécules de type push/pull, de l'effet de la base et, l'influence des fonctionnelles hybrides sur les composés conjugués, cette étude portera sur l'effet du positionnement de groupement donneur et accepteur d'électrons sur l'intensité de la réponse optique ainsi que l'influence de l'effet du solvant en utilisant Le modèle PCM (Polarized Continuum Model), les propriétés spectroscopiques, telles que la longueur d'onde d'absorption, la force d'oscillateur, ainsi que le spectre d'absorption.

**Dans le chapitre IV** se dévoue à l'étude quantique de quelques molécules de type push/pull, de l'effet de l'ajout d'un groupement phényle et ces dérivés à la molécule optimale sur le rendement de  $\beta$  en utilisons l'approche NBO (Natural Bond Orbital), afin d'avoir déterminé la trajectoire de la délocalisation électronique, Suivie par étude quantique purement théorique concernant l'effet du champ externe sur les propriétés structurale de nos composés.

**Dans le chapitre V**, nous avons entrepris une étude comparative entre de position d'enchaînement de N-(monomères) de molécules push/pull dont le modèle principal est le 1.6 DVP qui a déjà été étudié au chapitre III et le modèle 2.7 DVP. L'analyse englobe une étude structurale, le calcul de la première hyperpolarisabilité  $\beta$ , le gap énergétique  $\Delta E_{H-L}$  (les orbitales frontières HOMO/LUMO et le moment dipolaire. ainsi que l'influence de la géométrie maximale de la chaîne sur la réponse ONL.

## **Introduction Générale**

---

Nous terminons par une conclusion générale dans laquelle nous dégageons les principaux résultats de notre travail puis nous citerons les perspectives qui en découlent.

**Référence:**

- [01] Michel Piché ,*Optic Commun* .1991.86.156.
- [02] Na Na Ma, Guo Chun Yang, Shi Ling Sun, Chun Guang Liu, Yong Qing Qiu, *J. Organomet Chem.* 2011. 696. 2380.
- [03] A.S. Abd-El-Aziz,S. Dalgakiran,I. Kucukkaya, B.D. Wagnera, *Electro Acta* .2013.89.445.
- [04] D.A. Peyrot , C. Lefort , T. Mansuryan , S.G. Kruglik , N. Sandeau , C. Vever-Bizet,L Thiberville , F. Lacombe, F. Louradour , G. Bourg-Heckly, *IRBM*.2012.33.67.
- [05] Yeon Ok Lee, Tuhin Pradhan , Kwanghyun No, Jong Seung Kim , *Tetrahe* .2012.68.1704.
- [06] Nasreddine Ennaceur , IsabelleLedoux-Rak , AnuSingh , TaharMhiri , Khaled Jarraya ,*Physi B*.2013.428.
- [07] V. Umadevi,P.Umadevi1.N, Santhanamoorthi,L. Senthilkumar, *Monatsh Chem.* 2015. 10.1007.
- [08] Anne-Lise Roy, Murielle Chavarot , Éric Rose , Françoise Rose-Munch , André-Jean Attias , David Kréher , Jean-Louis Fave , Christophe Kamierszky, *C. R. Chimie.* 2005. 8.1256.
- [09] Agentaricson,Ingmar persson, *J. Organomet. Chem.* 1987. 326. 151.
- [10] H. Osiry , A.Cano , A.A.Lemus-Santana , A.Rodríguez , R.E.Carbonio , E.Reguera, *J.solide state.chem.* 2015. 230.374.
- [11] Xin Li, *Electrochimi .Acta*.2015.170.98.
- [12] Dafeng Jiang , Chenglong Xin , Wei Li , Jindong Chen , Fenghua Li ,Zunhua Chu , Peirui Xiao, Lijun Shao,*Food and Chemi Toxicol.* 2015.83.61.
- [13] Hendrik Grotheer , Aileen M. Robert , Paul F. Greenwood , Kliti Grice,*Orga Geochem.* 2015.86.45.
- [14] Ying Caia, Zhihong Yanb, Manh NguyenVana,, Lijia Wanga, Qingyun Caia, *J. Chromato A*.2015.1406.40.
- [15] Abhinav S. Raman, Y.C. Chiew, *Fluid Phase Equilibria.* 2015.399.22.
- [16] Sheng Wang , Sung-Hoon Kim ,*Current Applied Physics*, 2009.9.783.
- [17] Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) 864.
- [18] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* 71 (1999) 1253\_1266.
- [19] E. Runge, E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984) 997.
- [20] E. K. U. Gross, W. Kohn, *Adv. Quant. Chem.* 21 (1990) 255.
- [21] M. Marques, E. Gross, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 55 (2004) 427\_455.

[22] J. P. Perdew, A. Ruzsinsky, J. Tao, V.N. Staroverov, G.E. Scuseria, G. I. Csouka, J. *Chem. Phys*, 123 (2005) 062001.

***Chapitre I***  
***GENÉRALITE SUR LES  
(HAP) ET LES PROPRIÉTÉS  
OPTIQUE NON LINEAIRES***

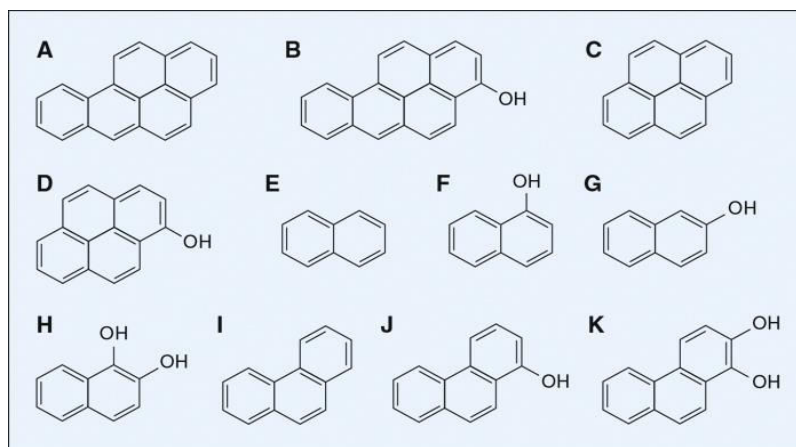
---

## I. PROPRIÉTÉS DES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES

### I.1. Hydrocarbures Aromatique Polycyclique

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des composés organiques constitués par plusieurs cycles aromatiques condensés, certains des atomes de carbone étant communs à deux ou trois cycles (Figure I.1) [1].

Une structure de ce type est également appelée hydrocarbure à noyaux condensés. Les cycles peuvent être alignés, présenter une disposition angulaire ou compacte. De plus, l'appellation hydrocarbure indique que la molécule contient uniquement du carbone et de l'hydrogène. La structure condensée la plus simple, ne contenant que deux noyaux aromatiques condensés, est le naphthalène (E). Dans ce qui suit, on ne prendra en considération que les HAP à trois cycles ou davantage, le naphthalène et ses dérivés étant traités dans la partie relative aux hydrocarbures aromatiques. D'autres types de cycles, par exemple des cycles à cinq atomes de carbone ou des cycles contenant d'autres atomes (oxygène, azote ou soufre) que le carbone, peuvent être accolés aux cycles aromatiques. Ces derniers composés sont appelés composés hétéroaromatiques ou hétérocycliques et ne seront pas traités dans cette partie. Dans la littérature relative aux HAP, on peut trouver d'autres dénominations: aromatiques polynucléaires (APN), composés aromatiques polycycliques (CAP), substances organiques polycycliques (SOP). Cette dernière dénomination englobe souvent des composés hétéroaromatiques. Les HAP représentent plusieurs centaines de composés auxquels on s'est beaucoup intéressé, étant donné que nombre d'entre eux sont cancérigènes, en particulier les HAP contenant quatre à six noyaux aromatiques.



*Figure I.1 : Quelques molécule HAP.*

## I.2. Nomenclature

La nomenclature utilisée dans la littérature n'est pas homogène; par conséquent, elle peut provoquer une confusion lorsqu'on lit des articles de différents pays et de différentes époques. L'Union internationale de chimie pure et appliquée (UICPA) (International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)) a adopté une nomenclature dont l'utilisation s'est généralisée et qui est résumée brièvement ci-après. Pour certains HAP, le nom trivial a été conservé. On aligne horizontalement autant de cycles que possible et on place le plus grand nombre de cycles restants dans le quadrant supérieur droit. La numérotation débute avec le premier atome de carbone qui n'est pas commun à deux cycles dans le cycle de droite de la ligne supérieure. Les atomes de carbone suivants porteurs d'hydrogène sont numérotés dans le sens des aiguilles d'une montre. Aux côtés extérieurs des cycles sont attribuées des lettres dans l'ordre alphabétique, en commençant par le côté compris entre C 1 et C 2 [1,2].

Pour clarifier les choses, on prendra comme exemple le benzo(a)pyrène. Benzo (a) signifie qu'un cycle aromatique est condensé avec le pyrène en position a. Un autre cycle peut également être condensé en position *b*, *e*, et ainsi de suite. Toutefois, les positions *a*, *b*, *h* et *i* sont équivalentes, de même que les positions *e* et *l*. Par conséquent, il n'existe que deux isomères, le benzo(a)pyrène et le benzo(e)pyrène. Seule la première lettre est utilisée, et les formules sont présentées conformément aux règles énoncées ci-dessus. Un cycle peut aussi être condensé aux positions *cd*, *fg*, etc. du pyrène; on obtient alors un composé, le 2H-benzo(*cd*)pyrène, qui est saturé en position 2, ce qui est noté par la lettre H, appelée «hydrogène indiqué». (Figure 2) [2].

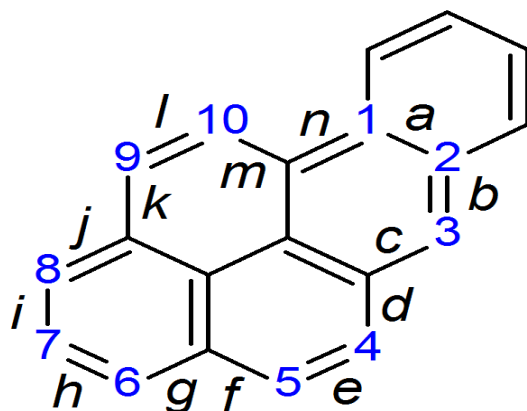


Figure I.2. : La molécule de Benzo(a)pyrène

### I.3. Propriétés physico-chimiques des HAP

La stabilité chimique des HAP est due à la présence de systèmes d'électrons  $\pi$  conjugués. Ces composés sont solides aux températures ordinaires et très faiblement volatiles. En fonction de leur caractère aromatique, les HAP absorbent les ultraviolets (UV) et donnent des spectres de fluorescence caractéristiques. Ils sont solubles dans de nombreux solvants organiques, mais très peu dans l'eau, leur solubilité étant inversement proportionnelle à leur masse moléculaire. Cependant, en présence de détergents et de composés émulsifiants, ou encore par adsorption sur des particules en suspension, des HAP peuvent être présents à concentration élevée dans les eaux usées ou les eaux naturelles. Du point de vue chimique, les HAP donnent lieu à des réactions de substitution de l'hydrogène ou à des réactions d'addition au niveau des sites d'insaturation. Généralement, le système cyclique est conservé. La plupart des HAP subissent une photo-oxydation, une réaction qui joue un rôle important dans leur élimination de l'atmosphère. La réaction de photo- oxydation la plus courante conduit à la formation d'endoperoxydes, qui peuvent être transformés en quinones. Pour des raisons stériques, un endoperoxyde ne peut pas être formé par photo- oxydation du benzo(a)pyrène; dans ce cas, il y a formation de 1,6-, 3,6- et 6,12-dione. On a découvert que la photo-oxydation est plus importante lorsque les HAP sont adsorbés que lorsqu'ils sont en solution. C'est un phénomène à prendre en compte dans l'analyse des HAP par chromatographie en couche mince, en particulier sur couche de gel de silice, où de nombreux HAP subissent une photo-oxydation rapide sous l'effet du rayonnement ultraviolet. Dans l'environnement professionnel, les réactions de photo-oxydation n'ont aucune incidence sur l'élimination des HAP. Ces derniers réagissent rapidement avec les oxydes d'azote ou l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ). L'anthracène peut, par exemple, être oxydé en anthraquinone par le  $\text{HNO}_3$ , ou en présence de  $\text{NO}_2$ , un dérivé nitré par substitution de l'hydrogène. Les HAP peuvent réagir avec  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pour former des acides sulfoniques ou sulfoniques. Le fait que les HAP cancérigènes réagissent avec d'autres substances ne signifie pas nécessairement qu'il en résulte une inactivation de leur cancérigénicité; au contraire, de nombreux HAP substitués sont de plus puissants cancérigènes que les composés correspondants dont ils sont issus. Quelques HAP importants sont traités ici séparément. [2,3].



### I.4 .Synthèse et formation de HAP

Les HAP se forment par pyrolyse ou combustion incomplète de matières organiques contenant du carbone et de l'hydrogène. A température élevée, la pyrolyse des composés organiques produit des fragments moléculaires et des radicaux qui se combinent pour donner des HAP. La composition des produits issus de la pyrosynthèse dépend du combustible, de la température et du temps de séjour dans la zone chauffée. Parmi les combustibles dégageant des HAP, il faut mentionner le méthane et autres hydrocarbures, les glucides, les lignines, les peptides, les lipides, etc. Par ailleurs, les composés contenant des structures ramifiées, insaturées ou cycliques ont généralement un meilleur rendement en HAP. Evidemment, les HAP se dégagent de la zone de combustion sous forme de vapeurs. En raison de leur faible tension de vapeur, la plupart d'entre eux se condensent immédiatement sur les particules de suie ou s'assemblent eux-mêmes en très petites particules. Les HAP pénétrant dans l'atmosphère sous forme de vapeurs sont adsorbés sur les particules présentes. Des aérosols contenant des HAP se propagent ainsi dans l'atmosphère et peuvent être transportés sur de grandes distances [4].

### I.5. Présence et Application

De nombreux HAP peuvent être préparés à partir du goudron de houille. Les composés purs n'ont pas d'applications industrielles importantes, sauf dans le cas du naphthalène et de l'anthracène. Néanmoins, on les utilise indirectement dans le goudron de houille et le pétrole, qui contiennent des mélanges de divers HAP. Qu'ils soient d'origine naturelle ou anthropogénique, les HAP peuvent être présents pratiquement partout, dans l'air, la terre et l'eau. La contribution de sources naturelles telles que les feux de forêt et les volcans est minime par rapport aux émissions dues aux activités humaines. La combustion des combustibles fossiles est la principale cause d'émission des HAP. S'y ajoutent la combustion des déchets et du bois, ou les déversements de pétrole brut ou raffiné qui contiennent déjà des HAP. Ces derniers sont également présents dans la fumée de tabac et les aliments grillés. La plus importante source de HAP dans l'air des lieux de travail est le goudron de houille. Il se forme par pyrolyse de la houille dans les usines à gaz et les cokeries qui émettent des vapeurs issues du goudron chauffé. Les travailleurs se trouvant à proximité des fours sont fortement exposés à ces HAP. La plupart des études concernant ces composés ont été réalisées dans le milieu de travail d'usines à gaz et de cokeries. Le plus souvent, l'analyse n'a porté que sur le

benzo(a)pyrène, mais il existe également quelques études relatives à un certain nombre d'autres HAP. Généralement, c'est au-dessus des fours que la teneur de l'air en benzo(a)pyrène est la plus élevée. L'air qui se trouve au-dessus des carneaux et du ballon séparateur de goudron est extrêmement riche en benzo(a)pyrène, la teneur pouvant atteindre 500 mg/m<sup>3</sup>. Un échantillonnage individuel de l'air a montré que les travailleurs les plus exposés étaient les camionneurs, les dockers, les ramoneurs et les personnes employées à l'épandage d'enrobés bitumeux. Le naphthalène, le phénanthrène, le fluoranthène, le pyrène et l'anthracène sont les principaux HAP isolés des échantillons d'air prélevés au-dessus des batteries. Il est clair que certains des travailleurs employés dans les industries du gaz et du coke sont exposés à de fortes concentrations de HAP, même dans les installations modernes. Dans ces industries, il n'est pas rare que nombre de travailleurs exposés le soient pendant de longues années. Des études épidémiologiques ont montré que ces travailleurs étaient particulièrement exposés au risque de cancer du poumon. Le goudron de houille est utilisé dans d'autres procédés industriels comportant un chauffage, d'où libération de HAP dans l'air ambiant [4,5].

Les hydrocarbures polyarylés sont utilisés principalement dans la fabrication des colorants et en synthèse chimique. L'anthracène est employé pour préparer l'anthraquinone, un produit de départ important pour la fabrication de colorants grand teint. Il est également utilisé comme diluant pour les agents de traitement du bois et dans la production des fibres synthétiques, des matières plastiques et des monocristaux. Le phénanthrène intervient dans la fabrication de colorants et d'explosifs, dans la recherche biologique et dans la synthèse de produits pharmaceutiques.

L'aluminium est produit par un procédé électrolytique à une température d'environ 970 °C. Il existe deux types d'anodes: l'anode de Söderberg et l'anode en graphite («précuite»). Le premier type, le plus couramment utilisé, est la principale cause d'exposition aux HAP dans les usines d'aluminium.

L'anode est constituée d'un mélange de brai et de coke. Pendant l'électrolyse, sa partie inférieure, la plus chaude, se transforme en graphite (elle «cuit») et, enfin, elle se consume par oxydation électrolytique en oxydes de carbone. On ajoute de la pâte d'anode fraîche par le haut pour que l'électrode puisse fonctionner en continu. Les HAP présents dans le brai sont

libérés du fait de la température élevée et ils s'échappent dans l'atmosphère du lieu de travail malgré la ventilation.

Lors des nombreuses opérations auxquelles il est procédé dans une usine d'aluminium (extraction des goujons, levage des électrodes, addition de pâte d'anode, etc.), l'exposition peut être considérable. Il y a également risque d'exposition aux HAP dans la mesure où l'on utilise du brai pour le brasage des cuves et lors du scellement des cathodes.

Des électrodes de graphite sont employées non seulement dans les usines de production d'aluminium par réduction électrolytique, mais encore dans les fours électriques pour la fabrication de l'acier ou d'autres produits sidérurgiques. Le matériau de base de ces électrodes est généralement du coke de pétrole additionné de goudron ou de brai servant de liants. La cuisson des anodes crues consiste à chauffer ce mélange dans un four, à une température supérieure à 1 000 °C [6]

## II. Généralité sur les propriétés Optique Non Lineaires

### II.1.Généralités

L'apparition de l'optique comme discipline des sciences non linéaires ne date que de 1962. Cela faisait déjà longtemps que les phénomènes non linéaires étaient étudiés dans d'autres domaines de la physique, mécanique, acoustique, dynamique des fluides, électronique, ou de la chimie. En règle générale les non-linéarités optiques sont faibles et nécessitent des champs optiques importants pour être mis en évidence. Rapidement l'optique n'a pas été qu'une nouvelle discipline non linéaire mais a constitué un nouveau champ d'investigation qui a permis de mettre en évidence de nouvelles manifestations non linéaires. La possibilité du mélange d'ondes par une non-linéarité du deuxième ordre est tout à fait générale. Par contre, le renforcement considérable de cet effet lorsque les différentes ondes en présence se propagent en synchronisme est une spécificité de l'optique. L'autofocalisation d'une onde grâce à son interaction avec le milieu non linéaire ou l'émergence d'une onde avec une phase renversée par rapport à l'onde incidente sont des manifestations non linéaires qui étaient inconnues avant l'étude des non-linéarités en optique.

À partir des années 1970, les cristaux moléculaires organiques ont suscité un vif intérêt, principalement à cause de leur efficacité, qui peut être, dans certains cas, plus de cent fois supérieure à celle des meilleurs matériaux minéraux connus [1]. De plus, de par leur variété et leur flexibilité chimique, les molécules organiques constituent un support de choix pour

l'optimisation des caractéristiques non-linéaires et l'élaboration de composés performants. Les années 80 ont vu émerger de nouveaux thèmes de recherche particulièrement fascinants en optique non linéaire comme le développement de sources cohérentes largement accordables par oscillation paramétrique ou celui des impulsions ultracourtes. C'est aussi de cette période que date l'intérêt pour les non-linéarités dans des guides d'ondes optiques ou des fibres optiques.

Du fait de leur origine purement électronique, les réponses non linéaires sont quasiment instantanées. Or, l'optique non linéaire (ONL) étant constituée de l'ensemble des phénomènes qui résultent de la non-linéarité de la réponse d'un milieu matériel à l'action d'une onde électromagnétique du domaine optique, l'objectif aujourd'hui visé est d'augmenter la fréquence de coupure du signal ou de diminuer le temps de réponse du système de traitement, et cela avec des coefficients de réponse non-linéaire les plus élevés possibles[2].

Les phénomènes optiques que nous percevons dans notre vie quotidienne, relèvent d'interactions entre la lumière et la matière. Les interactions classiques comme la diffusion, la réfraction, la réflexion s'effectue dans le domaine de l'optique linéaire. Dans ce cas, l'intensité lumineuse transmise est proportionnelle à l'intensité lumineuse incidente. Cela n'est plus vérifié pour de fortes intensités lumineuses comme celles produites par les lasers. Les propriétés optiques peuvent alors varier en fonction du carré, du cube ou des puissances supérieures de l'intensité de l'onde incidente: il s'agit du domaine de l'optique non linéaire (ONL). Dans ce chapitre, nous allons décrire quelques généralités sur l'ONL nécessaires à la suite de la lecture de ce mémoire et présenter une description des propriétés ONL.

### **II.2. Ondes électromagnétiques**

Les ondes lumineuses sont des ondes électromagnétiques. Dans le vide, une telle onde est classiquement représentée par un couple de champs de vecteurs : le champ électrique  $E$  (exprimé en  $V.m^{-1}$ ) et le champ magnétique  $H$  (exprimé en  $A.m^{-1}$ ). La direction définie par le champ électrique s'appelle la direction de polarisation de l'onde électromagnétique. Lorsqu'une onde électromagnétique se propage dans un milieu matériel homogène, les champs lumineux ont pour effets possibles d'induire dans la matière une polarisation  $P$ , une aimantation  $M$  et une densité de courant  $J$  [2]. Ce nouveau champ de polarisation  $P$  est localisé dans le milieu diélectrique et peut avoir plusieurs origines dont les principales sont les suivantes :

la polarisation électronique traduit la modification de la répartition des charges internes à chaque atome ; sous l'effet du champ électrique, les barycentres des charges positives du noyau et négatives du nuage électronique se dissocient, donnant naissance à un moment dipolaire induit,

la polarisation ionique correspond, sous l'effet du champ électrique, au déplacement des ions au sein de l'édifice auquel ils appartiennent,

la polarisation d'orientation apparaît lorsque le milieu comporte des entités polaires dont le moment dipolaire est susceptible d'être réorienté sous l'action du champ électrique.

### II.3. L'optique non linéaire

L'optique non linéaire (ONL) concerne les phénomènes qui découlent de la modification des propriétés optiques d'un matériau diélectrique soumis à une onde électromagnétique de forte intensité. Ces phénomènes proviennent de la modification de la distribution des charges à l'équilibre dans le milieu considéré sous l'effet du champ électrique associé à une onde électromagnétique. Le développement de l'optique non linéaire est lié à celui des lasers.

Les effets non linéaires majeurs ont en effet été découverts dans les années qui suivirent la découverte de l'effet laser par Maiman et Collins en 1960 [3,4]. La première observation d'effet optique non-linéaire remonte à 1961 où Franken et coll. ont réalisé une expérience de génération de second harmonique à l'aide d'une lame de quartz éclairée par un laser à rubis à une longueur d'onde de 694.3 nm [5]. Ensuite, en 1962 la génération de troisième harmonique fut mise en évidence [6]. Enfin, en 1963 les premières expériences sur la modulation d'indice de réfraction par effet électro-optique furent réalisées [7, 8].

#### II.3.1. L'optique non linéaire à l'échelle microscopique et macroscopique

Lorsqu'une onde lumineuse traverse un milieu, le champ électrique oscillant  $E$  qui lui est associé modifie la distribution des charges des atomes ou des molécules et fait apparaître des dipôles induits. Suivant l'échelle, la modification de distribution des charges ne porte pas le même nom.

A l'échelle microscopique:<sup>2</sup>

On parle de déformation du nuage électronique d'une molécule ou d'un atome soumis à un champ électrique et il en résulte l'apparition d'un moment dipolaire induit  $\mu$ , comme le décrit l'équation suivante :

$$\mu = \epsilon_0 (\alpha \cdot E_1 + \beta \cdot E_1 \cdot E_1 + \gamma \cdot E_1 \cdot E_1 \cdot E_1 + \dots) \quad \text{I.1}$$

Où  $\epsilon_0$  est la permittivité diélectrique du vide,  $E_l$  est le champ électrique local,  $\alpha$  est le tenseur de polarisabilité linéaire,  $\beta$  et  $\gamma$  sont respectivement les tenseurs d'hyperpolarisabilités Quadratique et cubique. Ces tenseurs sont liés à la nature des liaisons entre les atomes ou dans les molécules du milieu.

A l'échelle macroscopique:

C'est le champ extérieur  $E$  et la somme des moments dipolaires induits que l'on considère, appelée polarisation induite  $P$ . Cette polarisation s'écrit par analogie :

$$P = \epsilon_0 (\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E.E + \chi^{(3)} E.E.E + \dots) \quad \mathbf{I.2}$$

Où les  $\chi^{(i)}$ , caractéristiques de l'interaction entre l'onde électromagnétique et le milieu, sont les tenseurs de susceptibilité d'ordre  $i$ . Le terme  $\chi^{(1)}$  est appelé tenseur de susceptibilité linéaire.  $\chi^{(2)}$  et  $\chi^{(3)}$  sont respectivement les tenseurs de susceptibilité quadratique et cubique.

Dans le cas d'une onde lumineuse de faible intensité, seul le tenseur linéaire est significatif et rend compte des phénomènes d'optique linéaire (indice de réfraction linéaire, absorption linéaire). Par contre, nous parlons d'optique non-linéaire dans le cas de phénomènes optiques pour lesquels la relation entre la polarisation volumique  $P$  et le champ électrique  $E$  n'est plus linéaire.

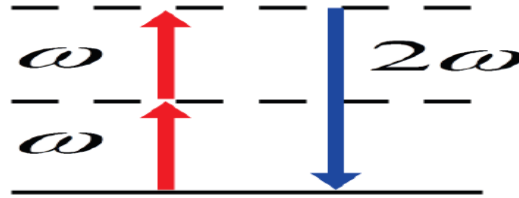
Dans le cas d'une onde lumineuse intense (faisceau laser), l'approximation linéaire n'est plus vérifiée car l'énergie appliquée par unité de surface est de l'ordre de grandeur des forces de cohésion des charges du milieu ( $\sim 10^{11} \text{ V.m}^{-1}$ ). Les tenseurs d'hyperpolarisabilité et de susceptibilité (quadratique et cubique) qui expriment le lien entre le champ électrique et la polarisation non linéaire du matériau ne sont alors plus négligeables.

Ces tenseurs sont caractérisés par des composantes liées à la symétrie du milieu. Pour les matériaux dont la structure présente un centre de symétrie ou pour des matériaux amorphes, les termes d'ordre pair  $\chi^{(2)}$ ,  $\chi^{(4)}$  ... sont nuls.

## II.4. Phénomènes d'optique non linéaire du second ordre

Le tenseur  $\chi^{(2)}$  décrit les processus optiques non linéaires du deuxième ordre dits paramétriques. Les niveaux d'énergie impliqués dans un processus paramétrique ne sont pas nécessairement réels et aucune énergie n'est déposée dans le système.

La génération de second harmonique est un processus paramétrique au cours duquel, d'un point de vue quantique, deux photons à la fréquence fondamentale sont annihilés et un photon à la fréquence de second harmonique est émis, conservant ainsi l'énergie.



*Figure I.3 : Schéma représentant la génération de second Harmonique.*

Le doublage de fréquence, ou beaucoup plus connue en tant que la génération de seconde harmonique (GSH), est un phénomène non linéaire du second ordre qui fait intervenir la susceptibilité non linéaire d'ordre 2 [8]. Il consiste à générer une onde de pulsation double  $2\omega$  à partir d'un rayonnement incident à la pulsation  $\omega$ . Son principe est schématisé sur la figure Figure II.1.

Lorsque deux ondes de fréquence  $\omega_1$  et  $\omega_2$  traversent un milieu non linéaire, il peut se former une onde de fréquence  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$  à la sortie de ce milieu. Si  $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3$  l'onde émise a une fréquence de  $2\omega$  et est dite seconde harmonique. Ce processus ne peut avoir lieu que dans des matériaux non centrosymétriques.

### II.5. Principe de génération de second harmonique

Nous rappelons que, sous l'influence d'un champ électromagnétique  $E(\omega)$ , la polarisation  $P(\omega)$  d'un échantillon s'écrit :

$$P = \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E.E + \chi^{(3)} E.E.E + \dots \quad \text{I.3}$$

Où  $\chi^{(1)}$  est la polarisabilité  $\chi^{(2)}, \chi^{(3)}, \dots$  sont des termes d'hyperpolarisabilité dépendant de la fréquence.

Lorsque le champ électromagnétique n'est pas très intense, seul le premier terme est important et seule la fréquence  $\omega$  est observée dans le rayonnement émanant de l'échantillon. C'est le domaine de l'optique linéaire. En revanche lorsque ce champ devient intense, le terme en  $E^2$  peut donner naissance à une fréquence  $2\omega$  (c'est -à-dire au deuxième harmonique

## Généralité sur Les Propriétés Optiques Non Linéaires

optique), le terme en  $E^3$  donne naissance à une fréquence  $3\omega$  (c'est -à-dire au troisième harmonique optique), etc.

Ces effets non linéaires sont plus ou moins selon la nature chimique de l'échantillon et son organisation, quel que soit le milieu, le troisième harmonique est toujours présent tandis que le second harmonique n'est observable que si le milieu étudié anisotrope .cette particularité, liée aux propriétés se symétrie du milieu est à l'origine de son utilisation pour la caractérisation d'interfaces, en particulier entre milieux isotropes.

### II.5.1. Applications : GSH, modulateur électro-optique

Les phénomènes d'optique linéaires et non linéaires sont à l'origine de nombreuses applications dans le domaine des télécommunications optiques, ainsi que pour le traitement et le stockage de l'information. Un aperçu de ces différents effets et quelques applications sont présentées dans le Tableau I-1.

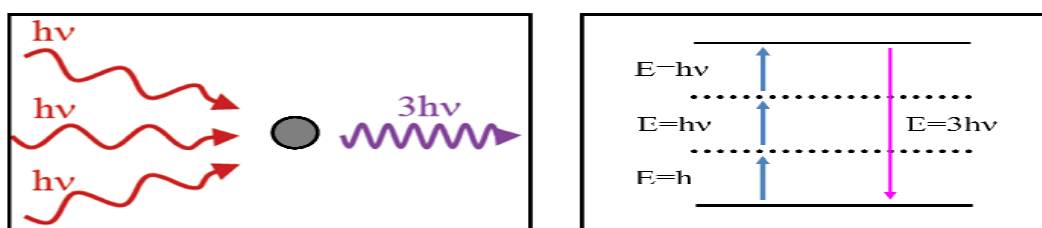
**Tableau I.1:** Différents termes linéaires et non-linéaires décrivant les propriétés diélectriques de la matière et quelques applications liées à ces termes.

Origines	Effets	Exemples d'applications
$X^{(1)}$	Réfraction	Optique classique (fibres optiques)
$X^{(2)}$	Génération de deuxième harmonique : $\omega + \omega \rightarrow 2\omega$	Doubleurs de fréquences
	Transposition de fréquences : $\omega_1 \pm \omega_2 \rightarrow \omega_3$	Mélangeurs optiques de fréquences
	Amplification paramétrique : $\omega_3 \rightarrow \omega_1 + \omega_2$	Oscillateurs paramétriques optiques
	Effet Pockels : $\omega + 0 \rightarrow \omega$	Modulateurs électrooptiques photoréfractifs
$X^{(3)}$	Mélangeurs à quatre ondes : $2\omega_1 \pm \omega_2 \rightarrow \omega_3$	Spectroscopie Raman cohérente
	Effet Kehr : $\omega + \omega - \omega \rightarrow \omega$	Portes optiques ultrarapides
	Conjugaison de phase : $\omega_1 + \omega_2 - \omega_2 \rightarrow \omega_1$	Holographie en temps réel



## II.6. Phénomènes d'optique non linéaires du troisième ordre

Les processus du troisième ordre, liés au tenseur  $\chi^3$ , sont plus nombreux. Parmi les plus utilisés, nous citerons la génération de troisième harmonique, processus au cours duquel une onde à la fréquence  $\omega$  génère une onde à la fréquence  $3\omega$  [6,7], le mélange à 4 ondes ou encore l'effet Kerr optique. Les processus du troisième ordre ont un avantage par rapport à ceux du deuxième ordre, à savoir qu'ils ne sont pas interdits dans les milieux centrosymétriques et peuvent donc être d'origine volumique même dans le cadre de l'approximation dipolaire.



*Figure I.4: Schéma représentant la génération de troisième Harmonique.*

On peut décrire le triplage de fréquence ou aussi la génération de la troisième harmonique (THG) comme un événement de diffusion non linéaire combinant trois photons d'énergie  $\omega$  pour donner un photon d'énergie  $3\omega$ . L'expression "troisième harmonique" vient du fait que Pour une longueur d'onde initiale (fondamentale). On génère la longueur d'onde trois fois plus petite. On obtient donc une fréquence trois fois plus importante. Ce phénomène n'a lieu que lorsque les trois photons arrivent sur la molécule dans un intervalle de temps très court, c'est-à-dire si l'intensité instantanée du faisceau excitateur est très importante.

## II.7. Ingénierie moléculaire des matériaux pour l'optique non linéaire d'ordre deux

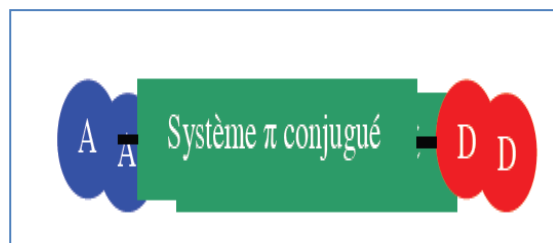
### II.7.1- Les Matériaux organique

Les matériaux organiques pour l'optique non linéaire sont constitués de molécules actives appelées chromophores, qui confèrent au matériau ses propriétés non linéaires à l'échelle macroscopique (susceptibilité non linéaire, biréfringence et coefficient électrooptique).

Les chromophores sont des molécules à transfert de charge intramoléculaire, composées de groupements moléculaires donneur et accepteur d'électrons reliés par un pont  $\pi$  conjugué,

## Généralité sur Les Propriétés Optiques Non Linéaires

illustré dans la (figure I-3). Ces molécules pouvant être purement organiques ou organométalliques, les propriétés non linéaires macroscopiques du matériau dépendent au niveau moléculaire de la capacité de polarisation propre à chaque chromophore. Dans le cas de l'ONL du second ordre, cette capacité est liée au tenseur d'hyperpolarisabilité quadratique  $\beta_{jkl}$ . En effet Davydov [9]. a montré que les propriétés ONL moléculaires provenaient des interactions donneur-accepteur.



**Figure I-5 :** Représentation schématique d'un chromophore, constitué d'un Accepteur et D'un Donneur d'électrons reliés par un système  $\pi$  conjugué.

Dans le (Tableau II.2) sont listées les valeurs des premières hyperpolarisabilités  $\beta$  de quelques chromophores organiques représentatifs, résultantes d'une radiation dont la longueur d'onde de la lumière laser appliquée est de 1.19  $\mu\text{m}$ . De plus, l'effet de la variation subtile dans l'architecture moléculaire peut conduire à d'énormes changements dans les réponses ONL [9,10].

**Tableau II.2 :** Classification de quelques matériaux selon la valeur de leur première hyperpolarisabilité.

$\beta$ (X 10-30 esu)	Catégorie	Molécule représentative
0.0001 - 0.1	Négligeable	Diatomique, triatomique. Ex.: HCl
0.1 – 1.0	Petite	Petites molécules organiques. Ex.: urée
1.0 - 10	Modeste	Push-pull benzène
10 – 100	Large	Push-pull stilbène (DANS)
100 - 1000	Très large	$\pi$ - organiques étendues, molécules de colorants

### II.7.2. Les matériaux inorganiques

Ce sont des matériaux covalents ou ioniques dans lesquels le caractère non linéaire joue un grand rôle. Ils ont été les premiers étudiés dans le cadre de l'optique non-linéaire. Il s'agit principalement de cristaux qui offrent beaucoup d'avantages comme par exemple leur grand domaine de transparence et haute absorbance, leur forte résistance aux dommages optiques, leur très grande qualité cristalline ou bien encore leur bonne stabilité thermique et chimique.

Néanmoins, dans ces matériaux, les électrons responsables des phénomènes non-linéaires, sont très peu polarisables car déjà engagés dans de fortes liaisons chimiques. Leurs coefficients non-linéaires sont donc relativement faibles.

### II.7.3. Les Matériaux organique et Inorganiques : Déffirance & Avantages

De nombreuses études ont montré que les matériaux organiques possèdent des réponses non linéaires plus efficaces que les cristaux inorganiques couramment utilisés. En plus, les effets non linéaires dans les matériaux moléculaires ne concernent que les déplacements des électrons dans les orbitales  $\pi$  et ne mettent pas en jeu, contrairement au cas des cristaux inorganiques, les vibrations du réseau cristallin qui ont lieu dans une gamme de fréquence allant typiquement de 1 MHz à 350 GHz. Les matériaux organiques conviennent donc bien aux applications rapides (impulsions ultra-courtes, modulation électro-optique à haut débit). Les modulateurs électro-optiques sont utilisés dans les télécommunications pour transmettre les informations à travers les fibres optiques à des débits de plus en plus élevés. Par ailleurs, les matériaux inorganiques, présentent une forte dispersion de constante diélectrique entre les fréquences micro-ondes et optique. Dans les matériaux organiques, en revanche, la permittivité diélectrique reste constante (et faible) sur toute cette gamme de fréquence car la polarisabilité est uniquement d'origine électronique. On bénéficie donc d'une bande passante intrinsèque très large.

De plus, l'utilisation de matériaux organiques pour les modulateurs représente un dernier avantage: les faibles constantes diélectriques assurent une faible consommation électrique puisque celle-ci dépend de la capacité du modulateur  $C$  qui est proportionnelle à  $\epsilon$ .

Les matériaux organiques présentent certains avantages par rapport aux inorganiques. En effet, la propagation des charges, qui détermine la polarisation des mécanismes est très différentes.

Pour les composés inorganiques, essentiellement ioniques, cette polarisation est surtout due à des déplacements d'ions relativement massiques. Les polarisations électroniques ne peuvent contribuer que faiblement aux effets non linéaires.

Les matériaux organiques, sont quant à eux, basés sur des systèmes à électrons  $\pi$  conjugués, les électrons étant moins fortement liés dans les liaisons  $\pi$  que dans les liaisons  $\sigma$ . Les charges ne sont pas confinées dans des limites de l'espace et peuvent se déplacer sur de grandes distances, ce qui augmente leurs polarisabilités.

Les matériaux organiques présentent des non linéarités non résonnantes plus importantes ces non linéarités sont dues à des excitations ultra-rapides d'états qui permettent des réponses extrêmement rapides de plus, leur résistances aux contraintes et aux tensions locales provoquées par les champs électromagnétiques de forte intensité est généralement meilleure.

### III. Molécules pour l'optique non linéaire

Les molécules actives en optique non linéaire d'ordre deux sont des molécules organiques à fort transfert de charge intramoléculaire entre un groupement donneur et un groupement accepteur d'électrons, séparés par un système d'électrons  $\pi$  délocalisables (système conjugué). Dans la plupart des cas, elles sont unidimensionnelles et appelées "push-pull". Elles possèdent, dans leur état fondamental, un moment dipolaire  $\mu_0$  permanent non nul. Sous excitation par champ électrique ou optique,  $\mu_0$  change de valeur via une délocalisation du nuage électronique, ceci lorsque la molécule passe dans un état excité où la délocalisation est encore plus amplifiée. Il y a une forte différence  $\Delta\mu$  entre le moment dipolaire à l'état fondamental et à l'état excité.

L'ingénierie moléculaire des composés possédant de fortes hyperpolarisabilités quadratiques  $\beta$  est régie par les règles suivantes :

la longueur de conjugaison doit être la plus grande possible, tout en sachant que des phénomènes de saturation peuvent intervenir,

Les groupements substituant à ses extrémités doivent avoir le caractère donneur ou accepteur le plus fort possible. Là aussi, les effets de saturation dus à la force de ces groupements sont possibles et il faut trouver le compromis entre les deux.

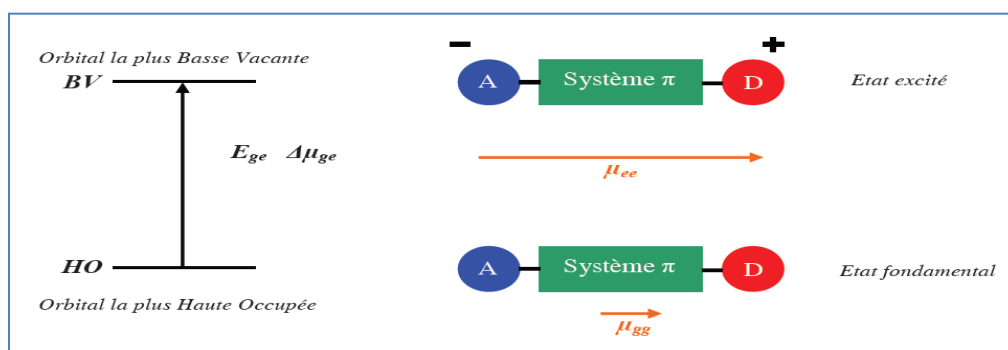
Les substituants les plus communs sont, rangés par leur force croissante :

–pour les accepteurs d'électrons :  $\text{SO}_2\text{CH}_3 < \text{CN} < \text{CHO} < \text{COCF}_3 < \text{NO} < \text{NO}_2 \dots\dots\dots$

–pour les donneurs d'électrons : OCH<sub>3</sub> < OH < Br < OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> < OCH<sub>3</sub> < SCH<sub>3</sub> < N<sub>2</sub>H<sub>3</sub> < NH<sub>2</sub> .....

La structure du chromophore doit être la plus planaire possible, du fait que la conformation de la molécule joue aussi sur l'efficacité de la conjugaison.

La description des propriétés ONL d'une molécule peut s'appréhender sur la base des transitions électroniques entre les orbitales moléculaires de l'état fondamental et de l'état excité [10,11]. Le modèle simplifié proposé par Oudar et Chemla [12,13]. (Figure I-6), permet de relier l'hyperpolarisabilité quadratique à quelques propriétés moléculaires du chromophore que sont les moments dipolaires, l'énergie de transition de transfert de charge et le module du moment de transition dipolaire. Ce modèle à deux niveaux ne prend en compte que la composante dipolaire du transfert de charge et ne considère que la transition électronique de l'orbitale la plus haute occupée vers la plus basse vacante (transition HO/BV), comme illustré sur la figure suivante :



**Figure I-6** : Illustration du modèle à deux niveaux d'Oudar et Chemla

Dans la majorité des cas, on peut alors analyser le phénomène en ne considérant qu'un état excité et l'état fondamental de la molécule et écrire l'expression suivante :

$$\beta = \frac{3e^2 \hbar f \Delta\mu}{2m(\Delta E)^3} \times \frac{(\Delta E)^4}{((\Delta E)^2 - (2\hbar\omega)^2)((\Delta E)^2 - (\hbar\omega)^2)} \quad \text{I.4}$$

Où  $f$  est la force d'oscillateur de la transition (intensité de la transition).

$\Delta\mu$  : est la différence entre le moment dipolaire de l'état excité  $\mu_{ee}$  et celui de l'état fondamental  $\mu_{gg}$ .

$\Delta E$  : est l'énergie de la transition.

$\hbar\omega$  : est l'énergie du laser.

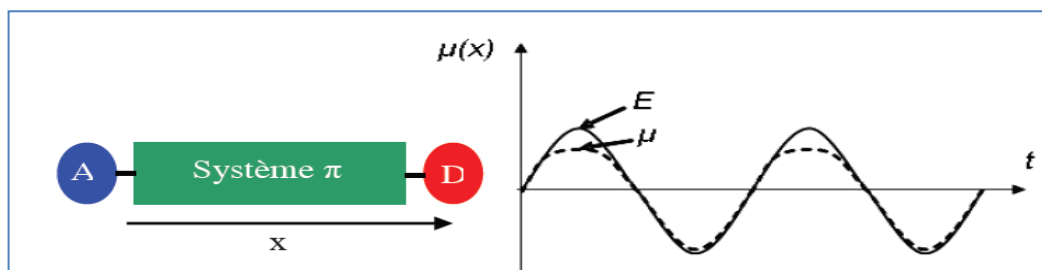
$m$  : est la masse de l'électron.

$e$ : est la charge d'un électron.

Le facteur  $\frac{3e^2\hbar f\Delta\mu}{2m(\Delta E)^3}$  représente l'hyperpolarisabilité statique  $\beta_0$

et le facteur  $\frac{(\Delta E)^4}{((\Delta E)^2 - (2\hbar\omega)^2)((\Delta E)^2 - (\hbar\omega)^2)}$  est un terme de dispersion qui rend compte du phénomène de résonance qui intervient quand la fréquence du laser ou sa fréquence double est proche de celle de la transition.

Ainsi, un chromophore est d'autant plus performant qu'il est constitué de groupements donneurs et accepteurs d'électrons aux caractères forts, liés par un système fortement conjugué. Dans ces conditions, les molécules sont fortement asymétriques et possèdent un moment dipolaire permanent. Ainsi, lors de l'application d'un champ électrique sur ces molécules, le transfert de charge, et donc le moment dipolaire induit, n'est pas le même suivant l'orientation du champ. Dans le cas d'un champ électrique intense, oscillant à une pulsation  $\omega$  (cas d'un laser), nous observons alors une oscillation également dissymétrique du moment dipolaire induit en fonction du temps, comme illustré dans la figure I-5. On parle alors d'une molécule à réponse non linéaire. C'est cette réponse non linéaire qui est à l'origine de l'hyperpolarisabilité moléculaire.



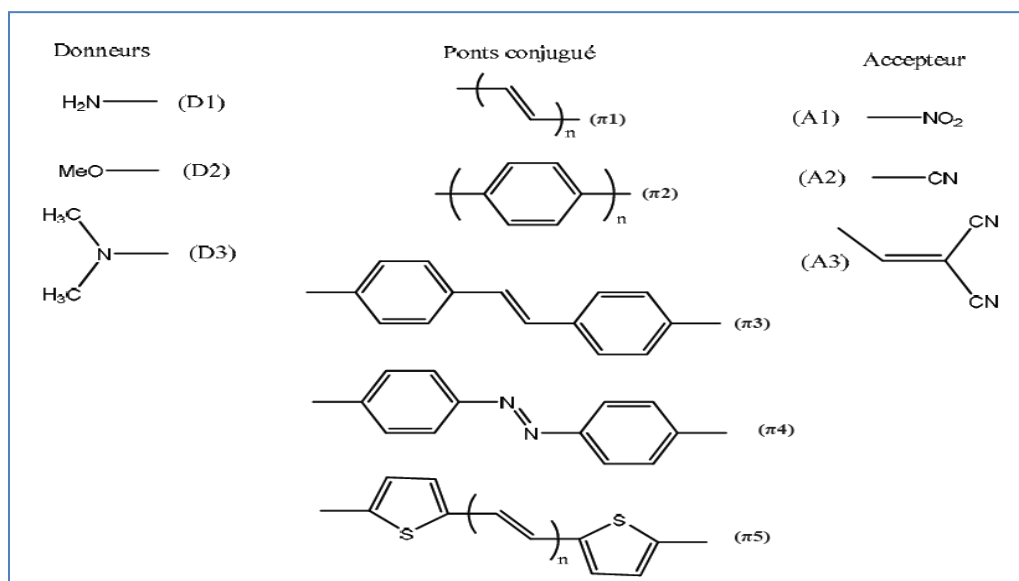
**Figure I-7** : Réponse non linéaire de la polarisation d'un chromophore dans la direction  $x$  en fonction du temps pour un champ électrique de fréquence  $\omega$ .

### III.1. Molécule dipolaire (ou molécule push-pull)

En tenant compte des effets décrits précédemment, nous comprenons aisément qu'une succession de liaisons simples et doubles dans une molécule est très favorable à la délocalisation des charges. De nombreuses études ont été menées pour optimiser la conception de molécules pour l'ONL. Par exemple [14,15], il a été montré que dans la

majorité des cas la double liaison C=C est un groupement plus efficace que la triple liaison C≡C pour transmettre les effets électroniques dans un pont conjugué. Les thiophènes sont aussi apparus meilleurs que leurs homologues benzéniques [16]. D'autre part, les molécules aromatiques possédant un pont azoïque (N=N) sont largement utilisées dans la formulation des systèmes conjugués  $\pi$ . Les substituant sont eux le plus souvent composés de molécules azotées [17]. Les groupements attracteurs d'électrons les plus utilisés sont par exemple les fonctions nitro (NO<sub>2</sub>) [18]. Cyano(CN) [19], et les groupements donneurs d'électrons sont le plus souvent des fonctions amines (NR<sub>2</sub>) [20]. Le ferrocenyl peut aussi être utilisé comme groupe donneur [21].

Des exemples des molécules typiques pour l'optique non linéaire quadratique sont illustrés dans la (figure I-8).



**Figure I-8:** Molécules typiques pour l'optique non linéaire de second ordre.

Nous donnons des exemples de groupements donneurs (amino (D1), methoxy (D2), dimethylamino (D3)), de groupements accepteurs (nitro (A1), cyano (A2), dicyanoéthényl (A3)), et de ponts conjugués (polyènes ( $\pi$ 1), benzènes ( $\pi$ 2), stilbènes ( $\pi$ 3), azobenzènes ( $\pi$ 4), thiophènes ( $\pi$ 5)).

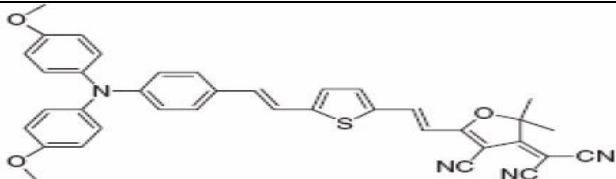
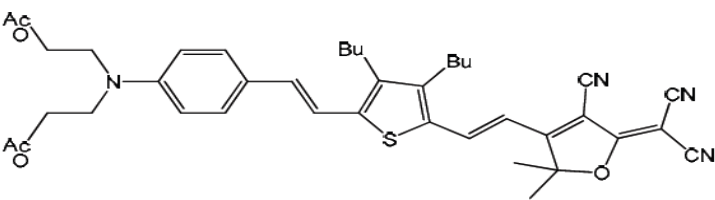
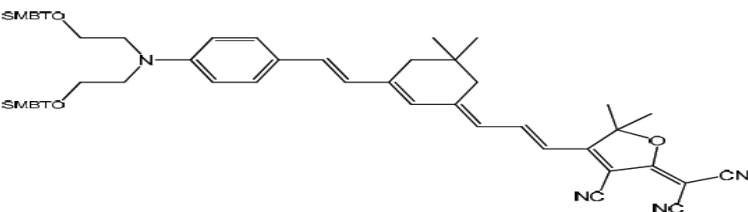
Les chromophores commerciaux les plus courants sont de type azoïque [22]. Parmi ceux-ci, le Disperse Red One (DR1) est probablement celui qui a été le plus étudié pour la réalisation de dispositifs de modulation [23,24], du fait de sa grande disponibilité. Durant la dernière

## Généralité sur Les Propriétés Optiques Non Linéaires

décennie, les progrès réalisés dans le domaine de la synthèse organique ont permis de développer de nombreux chromophores présentant une forte hyperpolarisabilité quadratique [11,25,26]. Cependant, du fait des contraintes liées aux procédés de fabrication des composants optoélectroniques, seul un certain nombre d'entre eux a pu être intégré au sein de dispositifs.

Actuellement, les modulateurs électro-optiques intégrés à base de matériaux organiques les plus performants, présentant des coefficients électro-optiques  $r_{33}$  élevés (70 pm/V à 1550 nm [27]), sont généralement obtenus à partir de chromophores de type thiophène [28-30], et isophorone [31,32]. La structure chimique et l'hyperpolarisabilité quadratique de ces chromophores ainsi que celle du DR1 sont présentées dans le (tableau I.3).

**Tableau I.3:** Structure chimique et hyperpolarisabilité quadratique des quelques chromophore très performants.

Nom	Structure	$\mu\beta(10^{-48} \text{ esu})$	Référence
Ph-DFMN		20000*	34
FTC		18000\$	35
CLD		30000\$	36

\*Mesure effectuée à 1064 nm & \$ Mesure effectuée à 1907 nm.



## III.2. Composés moléculaires octupolaires

Zyss [33], a montré que des molécules apolaires et noncentrosymétriques pouvaient présenter des propriétés ONL de second ordre, (tableau I.4). Ces composés présentent de nombreux avantages. L'absence de moment dipolaire devrait favoriser une cristallisation dans un groupe d'espace non centrosymétrique.

Il apparaît des termes extra-diagonaux de valeur élevée dans le tenseur  $\beta$  qui peuvent apporter une contribution supplémentaire à l'hyperpolarisabilité, ce qui n'est pas possible dans le cas des composés « push-pull ».

Pour une même valeur de  $\beta$ , un composé octupolaire peut avoir une plus grande plage de transparence qu'un composé dipolaire. Cependant, leur absence de moment dipolaire limite leur utilisation dans les polymères.

**Tableau I.4.** Propriétés ONL quadratiques de quelques molécules octupolaires efficaces.

Structure de molécule	$\beta_0$ ( $10^{-30}$ esu)	Réf.
	13	38
	20	39

## IV. Les techniques expérimentales pour la détermination de $\beta$

### IV.1. Technique de la poudre de Kurtz

Plusieurs expérimentateurs ont employé la technique de la poudre pour l'évaluation des matériaux en ONL [40]. Plus particulièrement, Kurtz et Perry [41] ont développé cette technique expérimentale en étudiant une large gamme de substances organiques et inorganiques et ont reporté leurs coefficients non linéaires.

Cette technique repose sur un laser qui est dirigé sur un échantillon en poudre, puis la radiation émise est ensuite collectée, filtrée et détectée à l'aide d'un tube photomultiplicateur (Figure I.9).

Du fait que les résultats obtenus par cette technique dépendent de la taille de la particule, une attention particulière devrait être prise en considération en l'employant d'un point de vue qualitatif seulement.

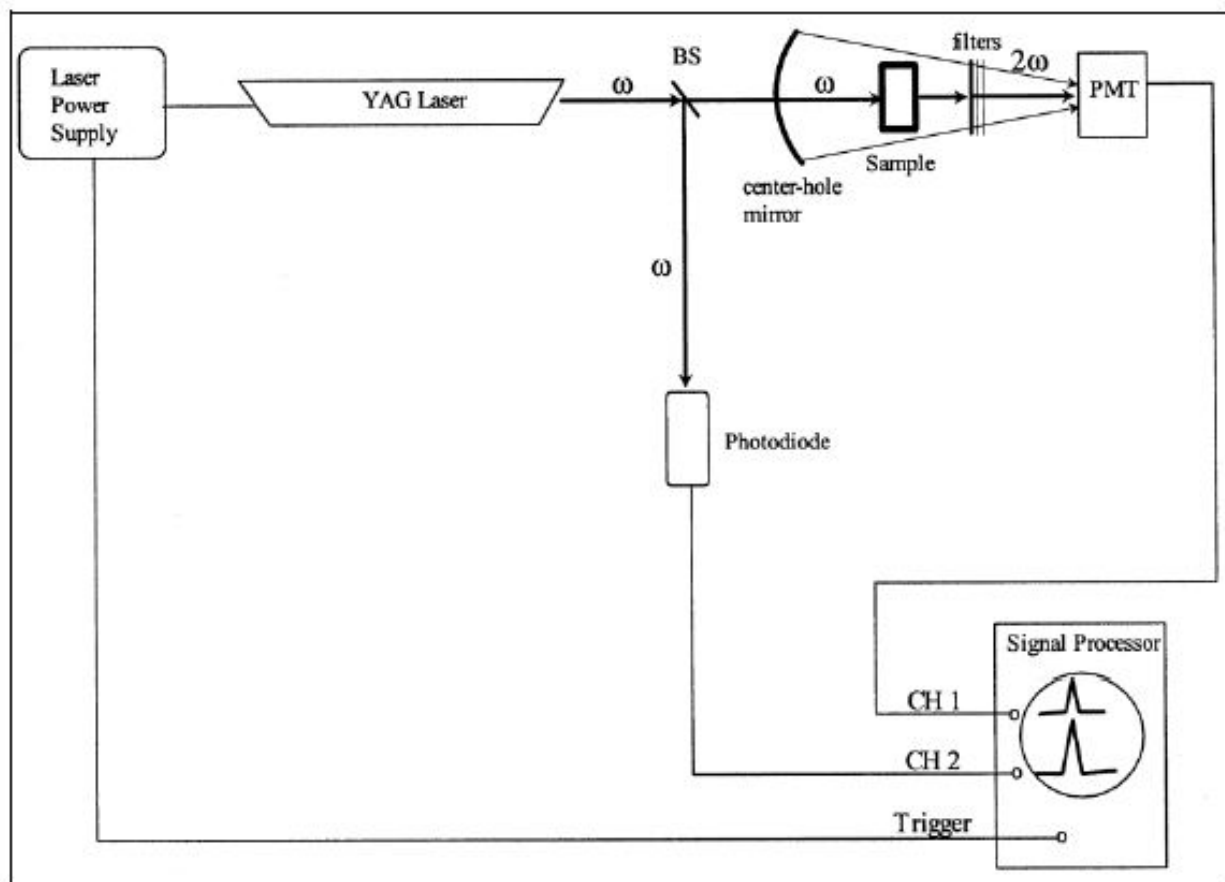


Figure I.9: Schéma de la technique de la poudre de Kurtz.

### VI.2. Génération de second harmonique (Electric Field Induced Second Harmonic Generation (EFISH)).

Dans la technique EFISH [42,43], il y a projection du vecteur  $\beta$  le long de la direction du dipôle. Un champ électrique statique fort est appliqué à la solution contenant les chromophores ONL. Par conséquent, l'interaction entre le champ électrique et les dipôles permanents des molécules cause une tension dans l'orientation des molécules [44]. La disparition partielle de l'isotropie permet la réalisation de la SHG dans le milieu.

A partir de l'intensité de la lumière du second harmonique, la quantité  $\mu\beta$  est ainsi déterminée; elle représente en effet le produit scalaire de  $\mu$  et la partie vectorielle de  $\beta$  (Figure I-10).

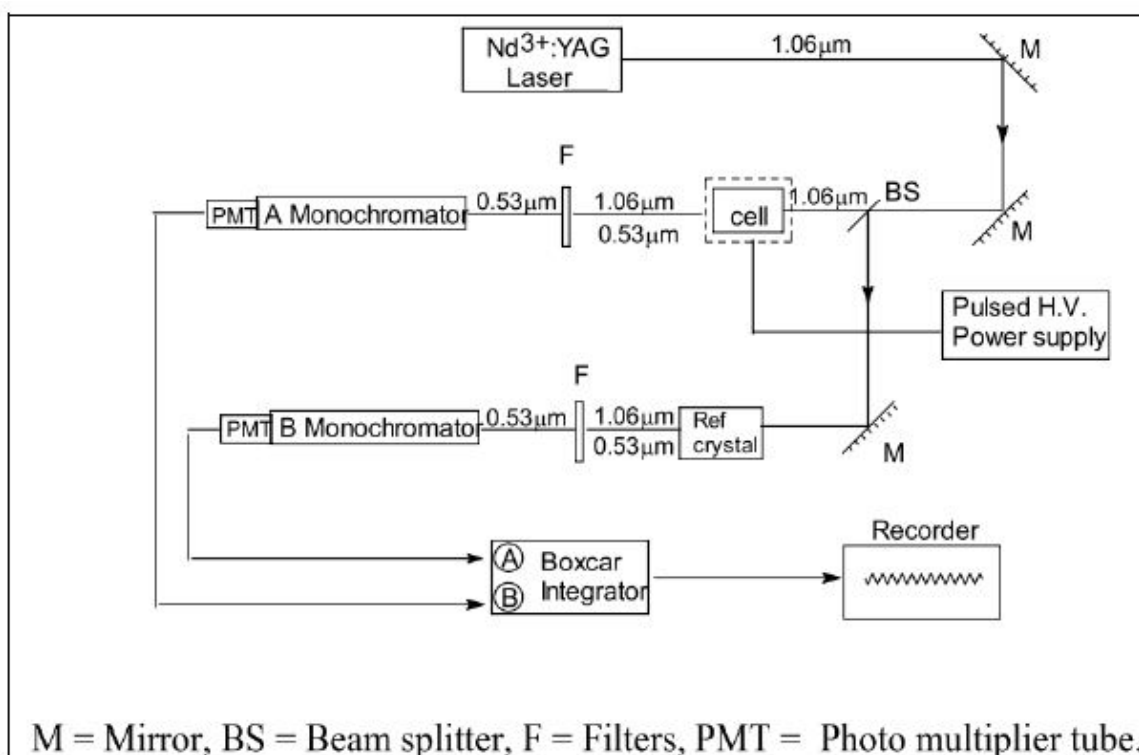


Figure I.10: Schéma d'un dispositif expérimental de la technique EFISH.

Pour calculer la valeur exacte de  $\beta$ , il faut connaître au préalable  $\mu$  et  $\gamma$  (déterminée à partir de la génération de troisième harmonique THG). Dans le cas de matériaux exhibant un transfert

de charge important, la quantité  $\gamma$  est négligée devant celle de  $\mu\beta$  qui devient beaucoup plus significative.

Dans la mesure EFISH, les matériaux sont ordinairement dissous dans des solvants appropriés. Des méthodes ont été élaborées pour distinguer entre les contributions apportées par les solvants et les solutés [45].

Si la molécule ne possède pas un axe de transfert de charge assez clair le long de la direction du dipôle, il y aurait difficulté dans l'interprétation des résultats EFISH [46,47].

Toutefois, cette méthode représente un inconvénient, c'est celui de l'application d'un champ électrique DC (Direct Current) qui réduit la marge de manœuvre de cette technique aux molécules polaires et non ioniques.

### **IV.3. Diffusion Hyper Rayleigh (Hyper Rayleigh scattering (HRS) ou Harmonic Light Scattering (HLS))**

Cette méthode a été développée dans les années 90 afin de mesurer les propriétés ONL de certaines molécules non conventionnelles (ex.: composés ioniques et apolaires) dans une solution [48].

L'avantage de cette technique sur la méthode EFISH, est que la valeur de  $\beta$  est obtenue sans avoir recours à la détermination de  $\mu$  et  $\gamma$ . Contrairement à la méthode EFISH, la technique HRS n'exige pas l'application d'un champ électrique fort.

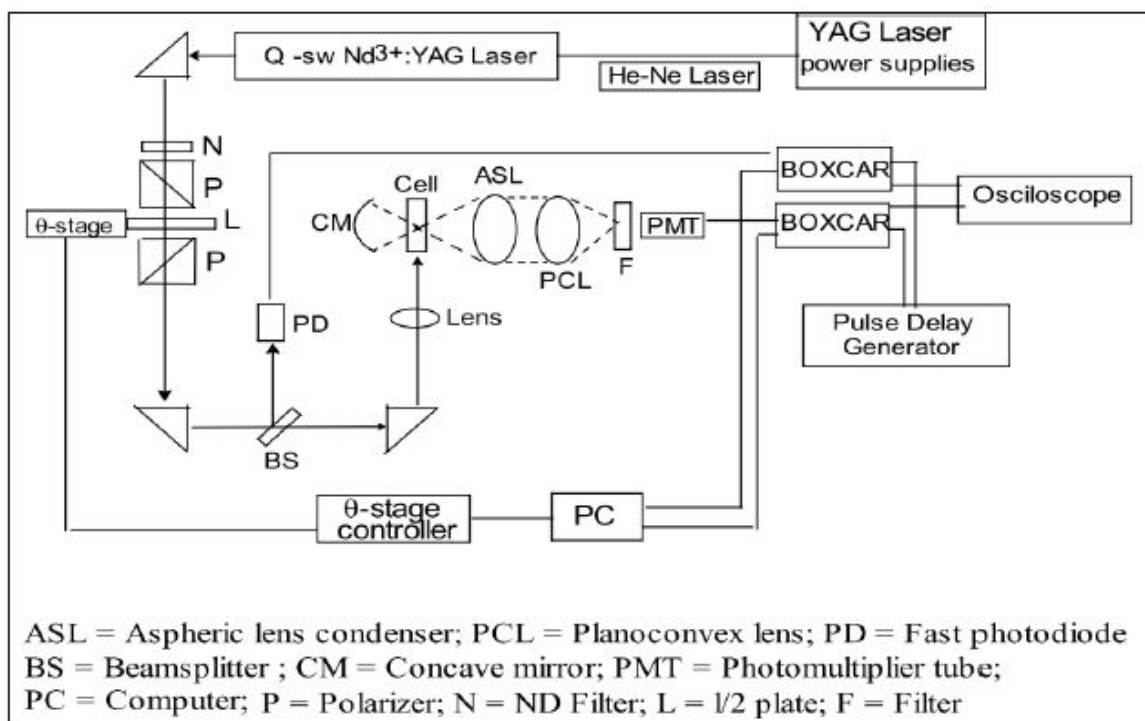
Le mécanisme implique l'orientation d'une pulsation intense de radiation d'un faisceau de laser sur une solution isotropique contenant des molécules non linéaires, et par la suite la mesure de l'intensité de la fréquence dispersée à lumière doublée (Figure I-11).

Le processus optique du second ordre peut se produire dans une solution centrosymétrique isotropique, ceci est dû aux fluctuations dans les orientations moléculaires qui instantanément détruisent la centrosymétrie de la solution.

Cette technique représente la seule façon de mesurer les facteurs  $\beta$  des composés apolaires et/ou ioniques. Par contre, l'inconvénient de la méthode HRS est que la fluorescence multi-photons souvent interfère avec le signal hyper Rayleigh provoquant de sérieux problèmes au niveau de l'exactitude expérimentale [49].

Quelques approches ont été, cependant, mises en œuvre pour pallier au désagrément d'interférences [50]. La méthode HRS est la seule capable de reproduire les facteurs  $\beta$  de sels dans les solutions, ainsi que certains complexes métalliques [51]. Ces dernières années, les

expériences de diffusion non linéaire SHG ou HRS ont porté sur des objets plus gros que les petites molécules qui sont traditionnellement la cible de ces études dans le cadre de l'ingénierie moléculaire. Ainsi, des protéines [52], des liposomes [52,53], des micelles [54] ont fait l'objet d'études similaires ainsi que les nano-objets métalliques tels que les particules d'or et d'argent et des alliages métalliques [55].



*Figure I-11: Schéma d'un dispositif expérimental de la technique HRS.*

### V. Détermination théorique de la première hyperpolarisabilité $\beta$

#### V.1. Le modèle « Equivalent Field » (EIF)

Oudar et Chemla [60] ont développé ce modèle pour interpréter les réponses du second ordre. Dans le modèle EIF, il est proposé qu'une partie majeure de la réponse du second ordre dans les chromophores  $\pi$  organiques puisse être prédite de la déformation de l'état fondamental de la distribution des électrons  $\pi$  des substituants annexés.

La perturbation du nuage  $\pi$  est causée par un substituant particulier qui est défini comme un moment mesomérique  $\mu_R$ . La relation entre la distorsion  $\pi$  et  $\beta$  est donnée comme suit:

$$\beta_{\pi} = \frac{3\gamma\Delta\mu_R}{\alpha}$$

Où  $\alpha$  est la polarisabilité,  $\gamma$  est l'hyperpolarisabilité du premier ordre et  $\beta_{\pi}$  est l'hyperpolarisabilité statique à  $\hbar\omega = 0$ . Ainsi, dans ce modèle, déterminer  $\mu_R$  demeure la complication dans la prédiction de  $\beta_{\pi}$ . Pour les benzènes mono-substitués et les stilbènes, la déformation  $\pi$  causée par le substituant  $R$  est définie comme étant la différence entre  $\mu$  de l'état fondamental de la dérivée de l'aromatique mono-substitué, et celle de la molécule aliphatique mono-substituée analogue. En utilisant  $\mu_R$  [61], on a pu prédire  $\beta_{\pi}$  d'un nombre considérable de systèmes  $\pi$ -conjugués mono-substitués, où une importante corrélation de la réponse du second-ordre a été trouvée avec les travaux expérimentaux. Ce modèle tient également compte du signe négatif de la réponse du second-ordre [61,62], lorsque le groupement ajouté est un accepteur d'électrons, et d'un  $\beta$  positif lorsque le fragment joint est un donneur d'électrons

### V.2. Le modèle « Additivity »

Ce modèle n'est qu'une extension du modèle EIF, établi pour la prédiction de la réponse du second-ordre des dérivées disubstituées, ex.: les phényles substitués push/pull. Il est proposé que la non linéarité moléculaire pour une molécule complexe (benzène substitué push/pull) est la somme des contributions de chacun des éléments structurels importants de cette molécule [63].

Un tel modèle est satisfaisant pour la prédiction des portions scalaires des polarisabilités moléculaires dans les systèmes compliqués [64]. Plus tard, ce modèle a utilisé l'addition vectorielle pour les réponses ONL expérimentales des petites molécules pour prédire les réponses de structures plus complexes [64,65]. Zyss *et al.* ont montré que ce modèle fonctionne bien pour les systèmes faiblement couplés [65]; par contre, il échoue pour les systèmes disubstitués fortement couplés [66].

Ce modèle ne peut pas prendre en compte les valeurs élevées de  $\beta$  observées pour les réseaux  $\pi$  hautement asymétriques.

Les deux difficultés liées à la fois aux deux modèles précédents, sont l'hypothèse que  $\beta$  soit régi par les distributions électroniques de l'état fondamental, et que les substituants agissent indépendamment les uns des autres.

### V.3. Le modèle « Two-State »

Pour expliquer les valeurs élevées de  $\beta$  des chromophores organiques  $\pi$ , Oudar et Chemla [67] ont proposé ce modèle. Ils suggèrent que la large réponse ONL de ces systèmes augmente à cause du transfert de charge (CT) entre D et A; autrement dit, les états excités dictent les réponses ONL.

Le facteur  $\beta$  est donné comme la somme de deux contributions,  $\beta_{add}$  qui compte pour les interactions entre les substituants individuels et le réseau  $\pi$  conjugué, et  $\beta_{CT}$  qui est la contribution résultante des interactions des entités D et A.

$$\beta = \beta_{CT} + \beta_{add}$$

Le terme d'interaction du transfert de charge  $\beta_{CT}$  est décrit en termes d'interaction de deux niveaux (Two-Level) entre l'état fondamental ( $g$ ) et le premier état excité ( $n$ ) comme suit:

$$\beta = \frac{3e^2 \hbar f \Delta\mu}{2m(\Delta E)^3} \times \frac{(\Delta E)^4}{((\Delta E)^2 - (2\hbar\omega)^2)((\Delta E)^2 - (\hbar\omega)^2)} \quad \text{I.5}$$

Où  $f$  est la force d'oscillateur de la transition (intensité de la transition).

$\Delta\mu$  : est la différence entre le moment dipolaire de l'état excité  $\mu_{ee}$  et celui de l'état fondamental  $\mu_{gg}$ .

$\Delta E$  : est l'énergie de la transition.

$\hbar\omega$  : est l'énergie du laser.

$m$  : est la masse de l'électron.  $e$  : est la charge d'un électron.

Le facteur  $\frac{3e^2 \hbar f \Delta\mu}{2m(\Delta E)^3}$  représente l'hyperpolarisabilité statique  $\beta_0$

et le facteur  $\frac{(\Delta E)^4}{((\Delta E)^2 - (2\hbar\omega)^2)((\Delta E)^2 - (\hbar\omega)^2)}$  est un terme de dispersion qui rend compte du phénomène de résonance qui intervient quand la fréquence du laser ou sa fréquence double est proche de celle de la transition.

Théoriquement, Zyss [68] a confirmé les conclusions d'Oudar et Chemla. Ainsi, les valeurs élevées de  $\beta$  dans les molécules chromophores organiques  $\pi$  du type push/pull sont intrinsèquement reliées au transfert de charge des états excités, et par conséquent, toute méthode qui cherche à prédire  $\beta$  avec précision doit représenter adéquatement l'excitation de ces états.

## VI. Méthodes servant aux calculs des réponses ONL

### VI.1. Les méthodes « Sum Over States » (SOS)

Dans ces méthodes, les calculs sont réalisés sur des molécules indépendamment du champ appliqué, et la réponse ONL implique le couplage des états excités.

Le principe de ces méthodes consiste à calculer la réponse ONL par application de la théorie des perturbations à une molécule imperturbable [68,69], ce qui rend ces méthodes adaptées à étudier l'interaction entre les orbitales individuelles.

Dans la formulation découplée, les états excités créés par le champ laser perturbant sont traités comme une somme infinie sur les états des particules non perturbées

### VI.2. Les méthodes « Coupled Perturbed Hartree Fock » (CPHF)

Dans ces méthodes, le champ est explicitement inclus dans l'hamiltonien. Dans ces formulations, l'hamiltonien moléculaire comprend explicitement un terme  $(-r.F)$ , qui décrit l'interaction entre le champ statique uniforme externe et la structure électronique.

A n'importe quelle force de champ donnée, la fonction d'onde moléculaire est trouvée, à partir de laquelle les valeurs appropriées de l'énergie moléculaire en présence du champ dépendant ( $E(F)$ ) et le moment dipolaire en présence du champ ( $\mu(F)$ )

Généralement, dans les méthodes CPHF, ces techniques de gradient sont un moyen de calculer les réponses ONL ainsi que d'autres propriétés; tandis que dans la méthode FF, ce sont les méthodes numériques qui sont employées pour calculer ces dérivées.

### VI.3. Les méthodes « Finite Field » (FF)

Cette théorie a été établie par Cohen et Roothaan [70] et Schweig [71,72] qui l'ont développée pour le calcul des polarisabilités des atomes à couches fermées. Reprise plus tard par Pople *et al.* [73], elle est, actuellement, souvent utilisée pour le calcul des polarisabilités et des hyperpolarisabilités.

Cette méthode consiste à faire le calcul de l'énergie en donnant une valeur numérique au champ électrique appliqué; les polarisabilités sont alors obtenues par dérivation numérique. Quelques problèmes de convergence peuvent survenir lors du calcul Hartree-Fock (HF) perturbé par un champ électrique, comme l'a démontré Bishop et Solunac [74].

Afin de palier à cette difficulté, une modification a été introduite dans cette méthode. Le champ électrique homogène est simulé par un ensemble de charges ponctuelles disposées



autour de la molécule. Le calcul HF, sans perturbation du système, est alors effectué; les polarisabilités et les hyperpolarisabilités sont déduites par dérivation de l'énergie totale.

Cette technique fut employée pour la première fois, d'une part, par Mclean et Yoshimine [75] en méthode *ab initio*, et d'autre part, par Dewar et Stewart [76] en méthode semi-empirique. Cependant, le champ électrique simulé par les charges ponctuelles, n'est ni constant, ni homogène sur l'ensemble de la molécule dans cette technique. L'approximation dipolaire est alors mise à défaut et nécessite de tenir compte des termes d'ordre supérieur (quadripolaires, octopolaires,...etc.) dans le développement de l'énergie. Finalement, un champ électrique externe, homogène et constant a été introduit dans l'expression de l'hamiltonien monoélectronique de cœur, du système perturbé, et les équations de Roothaan sont alors résolues en donnant une valeur numérique au champ électrique appliqué. Pour ce qui est du calcul des tenseurs des polarisabilités et des hyperpolarisabilités, deux approches sont possibles: soit par dérivation du moment dipolaire, soit par dérivation de l'énergie totale du système perturbé par rapport au champ électrique externe appliqué.

### VII. Approche de la chimie quantique pour le calcul de $\beta$

Les prédictions théoriques fiables visant les grandeurs des propriétés microscopiques non linéaires sont reconnues comme étant une aide appréciable pour les chimistes qui font de la synthèse, car elles les orientent dans leurs travaux d'expérimentation et les guident vers la réalisation de nouvelles espèces jusque-là inexplorées.

#### VII.1. Géométrie moléculaire initiale

Plusieurs travaux ont démontré que indépendamment de l'algorithme computationnel utilisé pour le calcul de  $\beta$ , les résultats sont dépendants du choix de la géométrie de la molécule isolée [77] introduite au départ. Pour cela, trois options différentes peuvent être employées pour définir la géométrie moléculaire:

- ❖ Utilisation de structures expérimentales.
- ❖ Utilisation de géométries obtenues à partir des algorithmes de minimisation de l'énergie.
- ❖ Utilisation de géométries moléculaires idéalisées obtenues à partir des bases de données CSD (Cambridge Structural Database).

## VII.2. Le modèle Hamiltonien

Les calculs de chimie quantique de  $\beta$  ont été établis à différents niveaux de sophistication, utilisant les hamiltoniens *ab initio* et semi-empiriques. En règle générale, les méthodes *ab initio* [78] ont l'avantage de réduire le paramétrage, alors que les méthodes semi-empiriques [79] produisent des résultats qui sont plus facilement interprétés dans un contexte chimique. Généralement, la structure électronique de l'hamiltonien [131-133] est utilisée pour presque tous les calculs des réponses ONL.

### VII.2.1. Méthodes *ab initio*

Dans ces méthodes, les intégrales présentes dans la structure électronique de l'hamiltonien, sont explicitement calculées comme des intégrales à trois et à six dimensions sans aucune approximation, ex. : les programmes ACES II [80], Gaussian [81], HONDO, GAMESS-US et GAMESS-UK [82] effectuent ce genre de calculs des structures électroniques. L'utilisation d'un jeu de base réduit, où les orbitales atomiques sont occupées dans le plus simple modèle Aufbau (1s pour l'hydrogène, 1s, 2s, 2p pour le carbone), est considérée comme insuffisante pour le traitement des calculs ONL. Divers ensembles de bases plus étendues, comprenant des fonctions de polarisation et des fonctions diffuses sont, habituellement, exigés pour les calculs ONL [83].

### VII.2.2. Méthodes semi-empiriques

Les méthodes semi-empiriques limitent les bases à des orbitales de valence de type Slater. La base sur chaque atome est limitée à seulement une orbitale atomique du type (n, l, m), qui est l'orbitale 2s, l'orbitale 2p<sub>z</sub>, et l'orbitale 3d<sub>z</sub><sup>2</sup>. Ainsi, la base des méthodes semi-empiriques est bien plus petite que ce que la norme des calculs *ab initio* demande. Dans les méthodes semi-empiriques, les intégrales présentes dans l'hamiltonien ne sont pas établies par les calculs des intégrales à trois et à six dimensions, mais elles sont plutôt définies par l'établissement des valeurs moyennant des approximations raisonnables ou d'un raccord à des ensembles de données expérimentales particulières. Les types des modèles semi-empiriques les plus communs déjà utilisés pour le calcul de  $\beta$  sont extensivement décrits dans la littérature [83,84]; ex.: le modèle Hückel [84], le modèle Hückel étendu [85], les modèles de libre échange de Pariser-Parr-Pople (PPP) [85], le modèle Complete Neglect of Differential Overlap (CNDO), et les modèles qui incluent des intégrales d'échange à un centre tels que: Intermediate Neglect of Differential Overlap (INDO) et ZINDO.

### VII.2.3. La corrélation électronique

L'énergie de corrélation désigne la différence existante entre l'énergie de l'état fondamental calculée au niveau HF avec une certaine base, et l'énergie électronique exacte calculée avec cette même base. Ceci fournit le niveau de la corrélation de l'état fondamental inclus dans les calculs *ab initio*.

Dans les calculs des réponses ONL, l'intérêt est porté sur les effets de la correction électronique, non pas dans la valeur moyenne de l'énergie, mais dans une réponse dynamique, c.à.d.  $\beta$ . La majorité des programmes *ab initio*, utilisent la Many-Body Perturbation Theory (MBPT) de Rayleigh-Schrödinger telle qu'elle est appliquée aux systèmes moléculaires suivant Møller et Plesset [86] pour prendre en compte la corrélation électronique. Ce traitement peut être déterminé au second ordre (MP2). Au troisième (MP3) et au quatrième ordre (MP4), on prend en considération la corrélation en mixant les excitations aux orbitales virtuelles de la fonction d'onde SCF au sein de l'état fondamental SCF. Les approches Coupled Cluster (CC) incluent également la corrélation dans les calculs de la structure. Les effets de la corrélation électronique tendent à être plus prononcés pour les plus petits systèmes et pour les plus petites composantes de  $\beta$  en matière de magnitude [87]. Les investigations ayant déjà cerné les petites molécules [88, 89], ont suggéré que le traitement MP2 est le plus approprié pour décrire les effets de la corrélation électronique sur  $\beta$  statique électronique.

### VIII. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons introduit les propriétés ONL en décrivant le phénomène de polarisation d'un milieu. Soumis à des champs électriques de grandes intensités, les atomes ou les molécules changent de propriétés et la polarisation du milieu correspond alors à la somme de deux composantes (l'une linéaire et l'autre non linéaire). La polarisation est la clé de toute description des phénomènes ONL car la variation de la polarisation au cours du temps peut être la source de nouvelles composantes du champ électromagnétique. Après avoir détaillé les principaux effets optiques qui apparaissent lors de l'interaction entre un rayonnement électromagnétique et la matière, nous avons décrit les paramètres ONL du deuxième et troisième ordre avec différente approche théorique et expérimentales.

### IX. Références

- 1- G. F. Lipscomb, A. F. Garito, R. S. Narang, *J. Chem. Phys.*, 1981, 75, 1509.
- 2- M. Blanchard-Desce, *La Recherche*, 1994, 25, 580.
- 3- T.H. Maiman; *Nature*; 187(1), pp 493, 1960.
- 4- R.J. Collins, D.F. Nelson, A.L. Schawlow, W. Bond, C.G.B. Garrett, W; *Physical Review Letters*; 5(7), pp 303, 1960.
- 5- P. Franken, A. Hill, C. Peters, G. Weinreic; *Physical Review Letters*; 7, pp 118, 1961.
- 6- R.W. Terhune, P.D. Maker, C.M. Savage ; *Physical Review Letters*; 8(10), pp 404, 1962.
- 7- J.E. Geusic, S.K. Kurtz, T.J. Nelson, S.H. Wemple; *Applied Physics Letters*, 2(10), pp 185, 1963.
- 8- J.E. Geusic, S.K. Kurtz, L.G. Van Uitert, S.H. Wemple ; *Applied Physics Letters*, 24(8), pp141, 1964
- 9-42- B.L. Davydov, L.D. Derkacheva, V.V. Dunina; M.E. Zhabotinskii, V.K. Zolin, L.V. Kreneva, M.A. Samokhina; *JEPT Lett.*; 16, pp 9-12, 1970.
- 10- C. Bosshard, M. Florsheimer, J. Hulliger, R. Bonnett, C.B. Bosshard, P. Kaatz, P. Pretre; Taylor & Francis, 1995.
- 11- M.G. Kuzyk and C.W. Dir; *Marcel Dekker*, 1998.
- 12- J.L. Oudar, D.S. Chemla; *The Journal of Chemical Physics*, 66, 2664, 1977.
- 13- J.L. Oudar; *J. Chem. Phys.*; 67, 446, 1977.
- 14- R.A. Huijts, G.L.J. Hesselink; *Chem. Phys. Lett*; 156, 209, 1989.
- 15- L.T. Cheng, W. Tam, S.R. Marder, A.E. Stiegman, G. Rikken, C.W. Sprangler; *J. Phys. Chem*; 95, 10643, 1991.
- 16- A.K. Jen, V.P. Rao, K.Y. Wong, K.J. Drost; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; 1993, 90, 1993.
- 17- A. Moliton; *Springer*, 2003.
- 18- Y. Qian, B. Lin, G. Xiao, H. Li, C. Yuan; *Optical Materials*; 27, 125–130, 2004.
- 19- M. Manuela, M. Raposo, Ana M. R. C. Sousa, G. Kirsch, F. Ferreira, M. Belsley, E. de Matos Gomes, A. Mauricio, C. Fonseca ; *Tetrahedron*; 61, 11991–11998, 2005.
- 20- F. Cariati, U. Caruso, R. Centore, A. De Maria, M. Fusco, B. Panunzi, A. Roviello, A. Tuzi; *Optical Materials*; 27, 91–97, 2004.

- 21- I. Janowska, J. Zakrzewski, K. Nakatani, M. Palusiak, M. Walak, H; *Journal of Organometallic Chemistry*; 691, 323–330, 2006.
- 22- I. Zadrozna, E. Kaczorowska; *Dyes and Pigments*; 71, 207-211, 2006.
- 23- T. Watanabe, M. Hikita, M. Amano, Y. Shuto, and S. Tomaru; *Journal of Applied Physics*, 83, 639, 1998.
- 24- D. Bosc, A. Rousseau, A. Morand, P. Benech, and S. Tedjini. *Optical Materials*, 13(2), 205–209, 1999.
- 25- R.G. Denning, *J. Mater. Chem*, 5, 365–378, 1995.
- 26- C. Samyn, T. Verbiest, and A. Persoons. *Communications*, 21(1), 1–15, 2000.
- 27- M. He, T.M. Leslie, J.A. Sinicropi, S.M. Garner, and L.D. Reed; *Chem. Mater*, 14(11), 4669– 4675, 2002.
- 28- W.H. Steier, A. Chen, S.S. Lee, S. Garner, H. Zhang, V. Chuyanov, L.R. Dalton, F. Wang, A.S. Ren, C. Zhang, G. Todorova, A. Harper, H.R. Fetterman, D. Chen, A. Udupa, D. Bhattacharya, B. Tsap; *Chemical Physics*; 245, pp 487-506, 1999.
- 29- B.H. Robinson, L.R. Dalton, A.W. Harper, A. Ren, F. Wang, C. Zhang, G. Todorova, M. Lee, R. Aniszfeld, S. Garner, et al.. *Chemical Physics*, 245(1), 35–50, 1999.
- 30- M. Bösch, C. Fischer, C. Cai, I. Liakatas, Ch. Bosshard, P; *Synthetic Metals*, 124, 241-243, 2001
- 31- C. Zhang, L.R. Dalton, M.C. Oh, H. Zhang, and W.H; *Chem. Mater*, 13(9), 3043–3050, 2001.
- 32- Y. Shi et al.; *Applied Physics Letters*, 77(1), 1, 2000.
- 33- Zyss, J., *Nonlinear Opt*, 1, 3, 1991.
- 34- B.K. Spraul, S. Suresh, T. Sassa, M. Angeles Herranz, L. Echegoyen, T. Wada, D. Perahia, D.W. Smith Jr.; *Tetrahedron Letters*, 45, 3253–3256, 2004.
- 35- L.R. Dalton. *Springer*, 2002.
- 36- M. He, T.M. Leslie, and J.A. Sinicropi; *Chem. Mater*, 14(11), 4662–4668, 2002.
- 37- C.R. Moylan, B.J. Mcnelis, L.C. Nathan, M.A. Marques, E.L. Hermsted, B.A. Brichler; *J. Org. Chem*, 2004, 69, 8239- 8243.
- 38- G. Hennrich, I. Asselberghs, K. Clays, A. Persoons; *Journal of organic chemistry*; 69, pp 5077-5081, 2004.

- 39- C. Andraud, T. Zabulon, A. Collet, J. Zyss; *Chemical Physics*; 245(1-3), p 243-261, 1999.
- 40- B. J. Coe, J. A. Harris, I. Asselberghs, K. Clays, G. Olbrechts, A. Persoons, J. T. Hupp, R. C. Johnson, S. J. Coles, M. B. Hursthouse and K. Nakatani, *Adv. Funct. Mater.*, 12, (2002) 110.
- 41- A. M. Guloy, Z. Tang, P. B. Miranda and V. I. Srdanov, *Adv. Mater.*, 13, (2001) 833.
- 42- B. R. Cho, S. B. Park, S. J. Lee, K. H. Son, S. H. Lee, M. J. Lee, J. Yoo, Y. K. Lee, G. J. Lee, T. I. Kang, M. Cho and S. J. Jeon, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, (2001) 6421.
- 43- G. J. Lee, S. W. Cha, S. J. Jeon and J. I. Jin, *J. Korean Phys. Soc.*, 39, (2001) 912.
- P. Gangopadhyay, S. V. Rao, D. N. Rao and T. P. Radhakrishnan, *J. Mater. Chem.*, 9, (1999) 1699.
- 44- M. Myake, M. Yoshino, M. Matsuda, M. Kighchi, Y. Taniguchi, H. Uehara and Sato, *J. Mat. Sci.*, 34, (1999) 5509.
- 45- C. B. Yoon and H. K. Shim, *J. Mater. Chem.*, 9, (1999) 2339.
- 46- B. B. Bednarz, A. V. Bree, B. O. Batrick, J. R. Scheffer and J. Trotter, *Can. J. Chem.*, 76, (1998) 1616.
- 47- W. Kaminsky, A. J. Fitzmaurice and A. M. Glazer, *J. Phys. D : App. Phys.*, 31, (1998) 767.
- 48- M. A. Noginov, S. U. Egarievwe, N. Noginova, J. C. Wang and H. J. Caulfield, *J. Opt. Soc. Am. B*, 15, (1998) 2845.
- 49- W. Wenseleers, A. W. Gerbrandij, E. Goovaerts, M. H. Garcia, M. P. Robalo, P. Mendes, J. C. Rodrigues and A. R. Dias, *J. Mater. Chem.*, 8, (1998) 925.
- 40- B. R. Cho, S. J. Lee, S. H. Lee, K. H. Son, Y. H. Kim, J. Y. Doo, G. J. Lee, T. I. Kang, Y. K. Lee, M. Cho and S. J. Jeon, *Chem. Mater.*, 13, (2001) 1438.
- 51- B. R. Cho, K. Chajara, H. J. Oh, K. H. Son and S. J. Jeon, *Org. Lett.*, 4, (2002) 1703.
- 52- G. Rojo, A. Hierro, M. A. Diaz-Garcia, F. Agullo-Lopez, B. Del Rey, A. Sastre and T. Torres, *Appl. Phys. Lett.*, 70, (1997) 1802.
- 53- H. C. Song, R. J. Jin, X. L. Zheng and B. N. Ying, *Spectrochim. Acta. Part A*, 57, (2001) 2729.
- 54- S. K. Kurtz and T. T. Perry, *J. Appl. Phys.*, 39, (1968) 3798.
- 55- H. M. Abdel-Halim, *Indian. J. Eng. Mater. Sci.*, (2004) 207.

- 56- K. D. Singer and A. F. Garito, *J. Chem. Phys.*, 75, (1981) 3572.
- 57- J. L. Oudar and H. Le Person, *Opt. Commun.*, 15, (1975) 258.
- 58- B. F. Levin and C. G. Bethea, *Appl. Phys. Lett.*, 24, (1974) 445.
- 59- J. C. Calabrese, L. –T. Cheng, J. C. Green, S. R. Marder and W. Tam, *J. Amer. Chem. Soc.*, 113, (1991) 7227.
- 60- B. G. Tiemann, L. –T. Cheng and S. R. Marder, *JSC Chem. Commun.*, (1993) 735.
- 61- K. Clays and A. Persoons, *Phys. Rev. Lett.*, 66, (1991) 2980.
- 62- K. Clays and A. Persoons, *Rev. Sci. Instrum.*, 63, (1992) 3285.
- 63- G. J. Heesink, A. G. T. Ruiter, N. F. Van Hulst and B. Bolger, *Phys. Rev. Lett.*, 71, (1993), 999.
- 64- I. D. Morrison, R. G. Denning, W. M. Laidlaw and M. A. Stammers, *Rev. Sci. Instrum.*, 67, (1996) 1445.
- 65- T. Verbiest, M. Kauranen and A. Persoons, *J. Chem. Phys.*, 101, (1994) 1745.
- 66- M. Kauranen and A. Persoons, *J. Chem. Phys.*, 104, (1996) 3445.
- 67- M. C. Flipse, R. de Jonge, R. H. Woudenberg, A. W. Marsman, C. A. Van Walree and L. W. Jennekens, *Chem. Phys. Lett.*, 245, (1995) 297.
- 68- O. F. J. Noordman and N. F. van Hulst, *Chem. Phys. Lett.*, 258, (1996) 145.
- 69- N. W. Song, T. –I. Kang, S. C. Jeoung, S. –J. Jeon, B. R. Cho and D. Kim, *Chem. Phys. Lett.*, 281, (1996) 307.
- 70- W. M. Laidlaw, R. G. Denning, T. Verbiest, E. Chauchard and A. Persoons, *Nature* (London), 363, (1993) 59.
- 71- E. H. K. Clays, M. Triest, T. Verbiest, A. Persoons, C. Dehu and J. –L. Bredas, *Science*, 262, (1993) 5138.
- 72- J. S. Salafsky, *J. Chem. Phys.*, 125, (2006) 074701.
- 73- A. Srivastava and K. B. Eisenthal, *J. Phys. Lett.*, 292, (1998) 345.
- 74- E. C. Y. Yan, Y. Liu and K. B. Eisenthal, *J. Phys. Chem. B*, 102, (1998) 6331.
- 75- E. C. Y. Yan and K. B. Eisenthal, *Biophys. J.*, 79, (2000) 898.
- 76- S. Ghosh, A. Krishnan, P. K. Das and S. Ramakrishnan, *J. Am. Chem. Soc.*, 125(6), (2003) 1602.
- 77- G. Revillod, I. Russier-Antoine, E. Benichou, C. Jonin and P. –F. Brevet, *J. Phys. Chem. B.*, 109, (2005) 5383.

- 78- E. C. Hao, G. C. Schatz, R. C. Johnson and J. T. Hupp, *J. Chem. Phys.*, 117, (2002) 5963.
- 79- I. Russier-Antoine, C. Jonin, J. Nappa, E. Benichou and P. F. Brevet, *J. Chem. Phys.*, 120, (2004) 10748.
- 80- J. Nappa, G. Revillod, I. Russier-Antoine, E. Benichou, C. Jonin and P. F. Brevet, *Phys. Rev. B.*, 71, (2005) 165407
- 81- J. Nappa, I. Russier-Antoine, E. Benichou, C. Jonin and P. F. Brevet, *J. Chem. Phys.*, 125, (2006).
- 82- J. I. Dadap, J. Shan, K. B. Eisenthal and T. F. Heinz, *Phys. Rev. Lett.*, 83, (1999) 4045.
- 83- I. Russier-Antoine, G. Bachelier, V. Sabloniere, J. Duboisset, E. Benichou, C. Jonin, F. Bertorelle and P. F. Brevet, *Phys. Rev. B*, 78, (2008) 35436.
- 84- V. Alain, M. Blanchard-Desce, I. Ledoux-Rak and J. Zyss, *Chem. Commun.*, 5, (2000) 353.
- 85- D. A. Kleinman, *Phys. Rev.*, 26, (1962) 1977.
- 86- J. L. Oudar and D. S. Chemla, *Opt. Commun.*, 13, (1975) 164.
- 87- D. S. Chemla, J. L. Oudar and J. Jerphagnon, *Phys. Rev. B*, 12, (1975) 4534.
- 88- C. Møller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, 46, (1934) 618.
- 89- J. W. Hehre; L. Radom, P. V. R. Schleyer and J. A. Pople, *Ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley: New York, Chap. 2 (1986).
- 89- R. J. Bartlett, A, *Rev. Phys. Chem.*, 32, (1981) 359.



**Chapitre II**  
**CONCEPTS ET MÉTHODES**  
**DE LA CHIMIE**  
**THÉORIQUE**

---

## Introduction

Au début du XXI<sup>ème</sup> siècle, les lois de la mécanique classique ne permettaient pas de décrire le comportement de petites particules telles que les électrons [1], les noyaux ou les molécules. Ces propriétés trouvent leur origine dans le comportement des électrons présents au sein de tels systèmes et peuvent être évaluées à l'aide de calculs de dynamique moléculaire, des calculs de mécanique statistique et des calculs de structures électroniques. Ces derniers utilisent divers formalismes mathématiques afin de résoudre les équations fondamentales de la mécanique quantique établies dans ce nouveau cadre. Au cours de ce chapitre, nous présenterons tout d'abord des généralités quant au traitement quantique non relativiste d'un système composé de plusieurs particules puis nous aborderons les deux grandes familles de calculs quantiques : l'approximation de Hartree-Fock et le traitement de la corrélation électronique d'une part, et la théorie de la fonctionnelle de la densité d'autre part.

Parmi les méthodes capables de décrire les états excités des molécules, la TDDFT est très probablement celle la plus utilisée actuellement pour l'étude des molécules de taille moyenne et grande. Dans ce domaine, le nombre de travaux basés sur les calculs TDDFT a véritablement explosé du fait de la disponibilité de la méthode dans la majorité des logiciels de chimie ou physique quantique, ainsi que du bon accord expérience-théorie auquel on peut aboutir. En fait, pour ce qui est de l'application de la TDDFT à l'étude des molécules à couches fermées, la TDDFT connaît des limitations. Ainsi, la caractérisation des états excités hauts en énergie (états de Rydberg) requiert l'utilisation de fonctionnelles avec un comportement asymptotique correct. De même, des difficultés existent lorsqu'il s'agit de décrire les états excités ayant un caractère de transfert de charge à longue distance ou mettant en jeu des excitations électroniques multiples. La TDDFT est également appliquée à l'étude des propriétés optiques d'espèces à couche ouverte.

## I. Généralités

### I.1. Hamiltonien Moléculaire

L'état d'un système à  $M$  noyaux et  $N$  électrons est décrit en mécanique quantique par une fonction d'onde  $\varphi$  satisfaisant à l'équation de Schrödinger [2] :

$$H\varphi = i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} \quad (1)$$

Dans un grand nombre de cas, l'hamiltonien  $H$  n'a pas de dépendance explicite en temps et la fonction d'onde peut alors s'écrire comme le produit de deux fonctions : l'une dépend des coordonnées  $\vec{R}$  des noyaux et  $\vec{r}$  des électrons et l'autre dépend uniquement du temps :

$$\varphi = \psi(\vec{R}_A, \vec{R}_B, \dots, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Theta(t) \quad (2)$$

On est, dans ce cas, amené à résoudre une équation stationnaire :

$$H\Psi = E.\Psi \quad (3)$$

L'évolution temporelle de la fonction d'onde du système introduit uniquement une phase :

$$\Theta(t) = \left\{ -i \frac{E}{\hbar} t \right\} \quad (4)$$

Le terme défini en (4) ne joue aucun rôle dans le calcul des quantités physiques et n'est en général pas considéré.

Le passage d'une approche classique à une approche quantique amène à définir un hamiltonien (ici non relativiste). Dans le cas d'un agrégat isolé, on écrit celui-ci, en unités atomiques ( $\hbar = e^2 m_e = 1$ ), comme suit :

$$H = - \sum_{A=1}^M \frac{\Delta_A}{2M_A} - \sum_{i=1}^N \frac{\Delta}{2} + \sum_{A=1}^M \sum_{B < A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} - \sum_{i=1}^N \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (5)$$

Où A, B, ..., désignent les noyaux et i, j, ..., les électrons.

Les deux premiers termes de l'équation sont les opérateurs d'énergie cinétique des noyaux  $T_{\text{Noy}}$  et des électrons  $T_{\text{el}}$  ; les autres termes sont des termes d'interaction de Coulomb pour chaque paire de particules chargées : terme de répulsion noyau-noyau  $V_{\text{noy-noy}}$ , terme d'attraction électron-noyau  $V_{\text{el-noy}}$  et terme de répulsion électron-électron  $V_{\text{el-el}}$

Une solution exacte de l'équation (3) est impossible dans le cas de systèmes poly électroniques. Il est donc nécessaire de mettre en oeuvre des procédures simplificatrices associées à quelques astuces mathématiques afin de rendre possible l'obtention d'une solution approchée.

### I.2.L'Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approche est aujourd'hui à la base de beaucoup de calculs en physique de la matière [3]. Partant du simple constat que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux, on peut dire classiquement que leur mouvement est bien plus rapide. Par conséquent, on considère que les électrons évoluent dans un potentiel créé par des atomes fixes. La fonction d'onde électronique  $\psi_{\text{el}}(\vec{r}, \vec{R})$  dépend explicitement alors des coordonnées  $\vec{r}$  et

paramétriquement des  $\vec{R}$ . L'équation de Schrödinger est résolue en deux étapes : tout d'abord, on résout l'équation électronique en posant les noyaux fixes puis on résout l'équation nucléaire dans le potentiel créé par les électrons.

L'approximation de Born-Oppenheimer n'est valable que lorsque les couplages des mouvements électroniques et nucléaires sont négligeables, c'est-à-dire quand la fonction d'onde  $\psi_{el}$  ne subit pas de variations brusques lorsque les noyaux varient. Elle atteint ses limites lorsque l'on traite par exemple des problèmes de collisions ou bien des problèmes de croisements de surfaces d'énergie potentielle [3].

### II. La méthode de Hartree-Fock :

Cette approximation est très importante car elle est à la base de presque toutes les méthodes *ab initio* (basées sur la fonction d'onde). Il n'existe de solutions exactes à l'équation (3) que pour des systèmes triviaux tel que l'atome d'hydrogène. Ceci est lié à la complexité intrinsèque des systèmes polyélectroniques et notamment à la présence de termes de répulsion coulombienne – termes de la forme  $(1/r_{ij})$  – qui couplent le mouvement des électrons entre eux. Afin de contourner cette difficulté, une première approximation consiste à ramener le problème à une seule particule se déplaçant au sein d'un potentiel moyen causé par la présence de ses autres partenaires. La répulsion électron-électron se voit donc incluse comme un effet moyen. Cette approximation est nommée principe du champ moyen. La méthode Hartree-Fock (HF) tire avantage de cette simplification en l'appliquant aux électrons d'une molécule.

Afin de tenir compte du principe d'antisymétrie imposant à la fonction d'onde  $\psi$  de changer de signe au cours de la permutation de deux électrons, une bonne approximation de celle-ci est obtenue sous la forme d'un déterminant de Slater [4].

Ce déterminant est constitué de fonctions monoélectroniques nommées spin-orbitales et s'applique aux systèmes à couches dites "fermées" – correspondant au cas où tous les électrons sont appariés. Chaque spin-orbitale est le produit d'une fonction d'espace  $\Phi_i$  (orbitale) dépendant des coordonnées spatiales de l'électron et d'une fonction de spin pouvant prendre deux valeurs opposées :  $\alpha(s) = 1/2$  et  $\beta(s) = -1/2$ . La densité de spin étant nulle pour un système à couches fermées, le système est ainsi symétrique par rapport à ces deux valeurs ce qui rend possible la description d'une paire d'électrons en fonction d'une même orbitale  $\Phi_i$ . De cette manière, le déterminant polyélectronique associé au système à  $N$  électrons est constitué de  $N/2$  orbitales  $\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3, \dots, \Phi_{N/2}$  sachant que deux spin-orbitales du déterminant comportant la même fonction spatiale possèdent des fonctions de spins différentes. Ceci

permet donc de vérifier le principe de Pauli [5] qui postule que deux électrons de même état de spin ne peuvent se trouver dans une même région de l'espace.

La fonction d'onde polyélectronique s'écrit donc :

$$\psi(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \Phi_1 \alpha(1) & \Phi_1 \beta(1) & \dots & \dots & \Phi_{\frac{N}{2}} \alpha(1) \Phi_{\frac{N}{2}} \beta(1) \\ \Phi_1 \alpha(2) & \Phi_1 \beta(2) & \dots & \dots & \Phi_{\frac{N}{2}} \alpha(2) \Phi_{\frac{N}{2}} \beta(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Phi_1 \alpha(n) & \Phi_1 \beta(n) & \dots & \dots & \Phi_{\frac{N}{2}} \alpha(n) \Phi_{\frac{N}{2}} \beta(n) \end{bmatrix} \quad (6)$$

Le formalisme basé sur une telle fonction d'onde  $\psi$  est appelé Hartree-Fock Restreint [6,7]. Le modèle HF fournit un point de départ, soit pour faire des approximations supplémentaires comme dans le cas des méthodes semi-empiriques, soit pour ajouter des déterminants supplémentaires générant des solutions qui convergent vers une solution aussi proche que possible de la solution exacte de l'équation de Schrödinger électronique.

La théorie Hartree-Fock utilise le principe variationnel [8]. Permettant d'affirmer que, pour l'état fondamental, la valeur de l'énergie associée à n'importe quelle fonction d'onde normalisée et antisymétrique  $\psi$  sera toujours supérieure ou égale à l'énergie associée à la fonction d'onde exacte  $\psi_0$  d'où  $\langle \psi | H | \psi \rangle \geq E_0$ ,  $E_0$  représentant la plus basse valeur propre associée à la fonction propre exacte.

Pour un système non dégénéré, l'égalité n'est atteinte que lorsque  $\psi$  est identique à  $\psi_0$ . L'énergie de la fonction d'onde exacte peut ainsi servir de borne limite inférieure à l'énergie calculée pour n'importe quelle autre fonction d'onde antisymétrique normalisée. Ainsi, le déterminant de Slater optimal est obtenu en cherchant le minimum énergétique et en minimisant le terme  $\langle \psi | H | \psi \rangle$ .

A partir de la fonction d'onde définie en (6), on aboutit pour les orbitales à des équations monoélectroniques de la forme :

$$\left\{ \begin{array}{l} f(1)\Phi_i(1) = \epsilon_i \Phi_i(1) \\ f(1) = h(1) + V_{\text{eff}} = h(1) + \sum_a^{N/2} 2J_a(1) - K_a(1) \end{array} \right\} \quad (7)$$

L'index 1 renvoie à la position d'un électron et insiste sur le caractère monoélectronique des différents opérateurs. Le terme  $V_{\text{eff}}$  représente le potentiel moyen dans lequel se déplacent les électrons. Il est constitué d'une somme d'opérateurs de Coulomb  $J_a$  et d'échange  $K_a$  définis comme suit :

$$\left\{ \begin{array}{l} J_a(1) = \int \frac{\Phi_a^*(2) \Phi_a(2)}{r_{12}} dr_2 \\ K_a(1) \Phi_i(1) = \left[ \int \frac{\Phi_a^*(2) \Phi_i(2)}{r_{12}} dr_2 \right] \Phi_a(1) \end{array} \right\} \quad (8)$$

L'opérateur de Coulomb  $J_a(i)$  représente le potentiel lié à la distribution de charge moyenne des électrons. L'opérateur d'échange  $K_a(i)$  n'a pas d'interprétation physique au sens classique du terme mais il est présent car les particules élémentaires, telles que les électrons, ne sont pas discernables. De plus, une partie importante de l'opérateur d'échange sera une correction à l'erreur d'auto-interaction présente dans le terme de Coulomb.

Il sera donc possible d'écrire l'expression de l'énergie électronique en fonction de  $h$ ,  $J$  et  $K$  :

$$E^{\text{RHF}} = \langle \psi_{\text{HF}} | H | \psi_{\text{HF}} \rangle = 2 \sum_{i=1}^{N/2} h_{ii} + \sum_{i,j}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (9)$$

Les équations de Hartree-Fock (9) sont trop complexes pour permettre une résolution directe par des techniques d'analyse numérique. Il est donc nécessaire d'effectuer une transformation supplémentaire qui sera plus adaptée. Pour ce faire, une nouvelle approximation consiste à exprimer les orbitales moléculaires (OM) comme des combinaisons linéaires de jeux prédéfinis de fonctions monoélectroniques  $\chi_\mu$  : c'est l'approximation LCAO de l'anglais *Linear Combination of Atomic Orbitals*.

Ces fonctions de base sont en général centrées sur les noyaux des différents atomes de la molécule. Ainsi, les orbitales peuvent s'écrire sous la forme :

$$\Phi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \cdot \chi_\mu \quad i=1,2,\dots,K \quad (10)$$

Le calcul des OM se ramène donc à la détermination des coefficients  $C_{\mu i}$ . Le déterminant de Slater, solution de l'équation à  $N$  électrons, est construit à partir des  $N/2$  orbitales de plus basses énergies.

A partir de l'équation précédente, il est possible de réécrire l'égalité (7) sous la forme :

$$\sum_v C_{vi} \int \chi_\mu^*(1) f(1) \chi_v(1) dr_1 = \varepsilon_i \sum_v C_{vi} \int \chi_\mu^*(1) \chi_v(1) dr_1 \quad (11)$$

On aboutit ainsi aux équations de Roothaan et Hall [9,10] qui s'écrivent comme suit :

$$\sum_{\nu=1}^K (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i D_{\mu\nu}) C_{\nu i} = 0 \quad \mu=1,2,\dots,K \quad (12)$$

Avec comme définition de  $F_{\mu\nu}$  et  $S_{\mu\nu}$  :

$$\begin{cases} F_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^*(1) f(1) \chi_{\nu}(1) dr_1 \\ S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^*(1) \chi_{\nu}(1) dr_1 \end{cases} \quad (13)$$

La forme matricielle de l'expression (13) devient donc :

$$FC = SC\varepsilon \quad (14)$$

où chaque élément est une matrice :

- ❖  $\varepsilon$  est une matrice diagonale des énergies orbitales : chacun de ces éléments  $\varepsilon_i$  représente l'énergie orbitale d'un électron de l'OM  $\Phi_i$ .
- ❖  $F$  est la matrice de Fock représentant l'effet moyen du champ créé par tous les électrons sur chaque orbitale.
- ❖  $S$  est la matrice recouvrement représentant le recouvrement entre chaque orbitale.
- ❖  $C$  est la matrice constituée des coefficients des orbitales moléculaires sur les fonctions de base.

Etant donné que la matrice de Fock  $F$  dépend des coefficients de la matrice  $C$ , l'équation (14) n'est pas linéaire et doit être résolue de manière itérative à l'aide de la procédure nommée champ auto-cohérent ou Méthode SCF de l'anglais *Self-Consistent Field*. Lorsque cette procédure converge, l'énergie est à son minimum et les orbitales génèrent un champ produisant les mêmes orbitales d'où le nom de la technique. Les solutions produisent un ensemble d'orbitales qui sont, soit occupées, soient vides et le nombre total d'orbitales est égal au nombre de fonctions de base utilisées.

La méthode HF possède deux variantes : l'approche Hartree-Fock restreint ou RHF de l'anglais *Restricted Hartee-Fock* et l'approche Hartree-Fock non restreint ou UHF de l'anglais *Unrestricted Hartee-Fock* [11,12]. Le premier formalisme qui concerne les systèmes à couches dites "fermées" contraint les spin-orbitales appariées de spins différents à avoir la même partie spatiale. Le second formalisme concerne les systèmes à couches dites « ouvertes » et consiste à traiter indépendamment les orbitales de spin  $\alpha$  et  $\beta$ . Cette approche est plus coûteuse en temps de calcul car elle double le nombre d'intégrales à calculer, les orbitales n'étant plus doublement occupées.

Il faut également remarquer que, dans le cadre de la méthode HF, les électrons sont considérés comme indépendants les uns des autres et se déplacent chacun dans un potentiel moyen créé

par l'ensemble des noyaux et des autres électrons. Il n'y a donc pas d'interaction instantanée électron-électron d'où le développement de certaines méthodes pour tenter de remédier à ce problème de manque de corrélation.

### II.1. Fonctions de base

Les méthodes *ab initio* permettent d'obtenir des informations à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger sans paramètre de lissage ou de données expérimentales.

Cependant, une des approximations inhérentes à ces méthodes consiste en l'introduction d'un ensemble de fonctions de base.

Les orbitales moléculaires Hartree-Fock sont définies d'après l'équation (8) comme des combinaisons linéaires de fonctions monoélectroniques prédéfinies. Le choix de ces fonctions est issu d'un compromis entre la qualité des résultats et la rapidité des calculs.

Il y a quatre types de fonctions de base (également nommées orbitales atomiques) communément utilisées pour le calcul de structure électronique :

Les orbitales de type Slater ou STO de l'anglais *Slater Type Orbitals* [13].

- Les orbitales de type Gaussienne ou GTO de l'anglais *Gaussian Type Orbitals* [14].
- Les fonctions de base numérique
- Les ondes planes

Les orbitales de type Slater, en coordonnées sphériques, sont de la forme :

$$\chi_{\xi,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}\exp\{-\xi r\} \quad (15)$$

Où N est un facteur de normalisation est l'exposant orbitales, n,l,m sont les nombres quantiques et  $Y_{l,m}$  est une fonction harmonique sphérique usuelle.

Il est à noter qu'une STO ne possède pas de noeuds radiaux comme on pourrait s'y attendre pour la description d'une orbitale atomique. Ces noeuds seront donc introduits par le biais de combinaisons linéaires de STO. Ces fonctions présentent une décroissance correcte, de type exponentielle avec r et ont un bon comportement près du noyau : elles présentent des effets de pointe traduisant une annulation de leur dérivée à l'origine.

Les orbitales de type Gaussienne peuvent être formulées comme suit :

$$\chi_{\mu}(r - R_A) = P(r - R_A) \sum_n d_{p\mu} g_p(\alpha_{p\mu}|r - R_A|) \quad (16)$$

où  $g_p$  et  $P(r)_p$  sont définies par :



$$\begin{cases} g_p(\alpha, r) = \exp\{-\alpha r^2\} \\ P(r) = C \cdot x^n \cdot y^m \cdot z^l \end{cases} \quad (17)$$

Chaque fonction est centrée sur un atome défini par sa position  $R_A$ . Elle possède une certaine ressemblance avec les orbitaux atomiques correspondants aux solutions des équations HF pour les atomes isolés. La partie angulaire  $P(r)$  de la fonction est constituée d'un polynôme de degré variable. En fonction du degré de ce polynôme (0,1,2, etc.), il sera possible de définir des gaussiennes de type s, p, d, etc. La partie radiale de la fonction est définie, pour sa part, comme une combinaison linéaire de gaussiennes primitives,  $g_p$ . Les différents paramètres nécessaires à l'expression des GTO (les coefficients et exposants du polynôme, les coefficients  $d_{p\mu}$  et les exposants  $\alpha_{p\mu}$  de la contraction) sont fixés et définissent la base de travail.

Les bases qualifiées de minimales comportent un nombre de fonctions suffisant pour décrire tous les électrons d'un atome. De manière générale, les primitives à petit exposant - qui sont diffuses - ne sont pas contractées tandis que les autres sont réparties dans des contractions, initialement groupées pour reproduire les STO [15].

On peut ainsi définir les bases suivantes :

- ✓ La base single- $\xi$  ou SZ dans le cas d'une seule contraction
- ✓ La base double- $\xi$  ou DZ dans le cas de 2 contractions
- ✓ La base triple- $\xi$  ou TZ dans le cas de 3 contractions
- ✓ etc....

Par exemple, une base DZ est construite en doublant le nombre de fonctions de base minimale pour décrire la fonction d'onde avec plus de souplesse et de précision.

On peut également privilégier les orbitales de valence avec des bases Split-Valence - SV - qui sont construites en augmentant uniquement le nombre de fonctions de la couche de valence et en ne conservant qu'une seule fonction de chaque type de symétrie pour les niveaux de cœur.

Au final, l'ajout de fonctions de polarisation permettra d'accroître la qualité des résultats ; ces fonctions décrivant la distorsion du nuage électronique par rapport à la symétrie sphérique de l'atome

A partir de là, les bases dites de Pople [16,17]. sont de type Split Valence et définies par :

- ❖ n-ijG pour les bases DZ (pour la valence),
- ❖ n-ijkG pour les bases TZ (pour la valence),

Où  $n$  est le nombre de primitives pour les orbitales internes et  $i, j, k$  sont les nombres de primitives pour les orbitales de valence. L'adjonction de fonction de polarisation amènera à une notation du type  $n-ijG^{**}$ .

### II.2. Formulation de la Corrélation Electronique

Une fonction d'onde représentée par un seul déterminant de Slater ne sera jamais égale à la fonction d'onde exacte. Cela signifie donc que la quantité  $E_{HF}$  est nécessairement supérieure à l'énergie exacte de l'état fondamental. En effet, la théorie Hartree-Fock ne tient pas compte de tous les effets de corrélation entre les mouvements des électrons au sein d'un système moléculaire. La corrélation entre deux électrons de spins parallèles (dite de Fermi) est en partie décrite dans les méthodes Hartree-Fock. Outre cette corrélation de Fermi, il existe, par ailleurs, la corrélation de Coulomb due à la répulsion électrostatique entre les électrons.

La différence entre les résultats obtenus en HF et ceux issus de la solution exacte de l'équation de Schrödinger est appelée énergie de corrélation, définie par :

$$E_{corr} = E_0 - E_{HF} < 0$$

$E_{corr}$  est une mesure de l'erreur introduite par l'approximation HF et elle est principalement due à la répulsion quasi instantanée des électrons dont ne tient pas compte le potentiel effectif HF,  $V_{eff}$ . Dans un schéma de ce type, on peut considérer que les électrons sont souvent proches les uns des autres car l'interaction électrostatique n'est traitée que par des termes moyennés. Le terme de répulsion interélectronique est donc trop grand et l'énergie  $E_{HF}$  est plus grande que l'énergie exacte  $E_0$ .

Cet écart pouvant être d'une grande importance, il est nécessaire de pouvoir le prendre en compte pour le calculs des propriétés d'un système moléculaire – contenant, en particulier, des ions métalliques - et de pouvoir l'intégrer au sein d'un calcul de structure électronique.

Avant de présenter les différentes approches permettant de tenir compte de ces effets de corrélation électronique, il est utile d'introduire les concepts de corrélation dynamique et de corrélation statique.

Le terme de corrélation dynamique est employé pour évoquer la répulsion entre deux électrons lors de leurs déplacements respectifs. Le terme de corrélation statique est quant à lui relié à l'existence de déterminants de Slater dégénérés en énergie. Cet effet est présent lorsque l'état fondamental d'un système électronique ne peut être décrit par un seul déterminant de Slater, cas rencontré par exemple lors de la séparation dans l'espace d'une paire d'électrons,

notamment lors de processus dissociatifs entre deux atomes. Un exemple typique en est la dissociation de la molécule de H<sub>2</sub>.

### III. Les Méthodes Post-Hartree-Fock

Ces méthodes permettent de traiter les effets de corrélation qui ne sont pas pris en compte dans une approche de type HF. Elles se partagent en deux catégories : les méthodes perturbatives et les méthodes multi-configurationnelles. Selon la méthode, une partie plus ou moins grande de la corrélation pourra être atteinte. Ces méthodes font appel à une fonction d'onde corrélée, solution du problème à N électrons, qui est décrite sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants de Slater.

La méthode Post-HF la plus économique est la théorie perturbative de Møller-Plesset au second ordre (MP2). Cette méthode peut-être également utilisée à des ordres supérieurs (MP3,MP4, etc.) qui requièrent davantage de ressources informatiques. Il n'est, par ailleurs, pas possible d'affirmer que les résultats soient améliorés avec l'augmentation de l'ordre de la perturbation. Parmi les méthodes multi-configurationnelles, nous pouvons citer la méthode d'Interaction de Configurations ou CI de l'anglais Configuration Interaction en anglais et MCSCF de l'anglais Multi-Configuration Self-Consistent Field.

#### III.1. La Méthode Perturbative Møller-Plesset

La théorie des perturbations Møller-Plesset s'exprime dans le cadre du développement de type Raleigh-Schrödinger, souvent appelée Many-Body Perturbation Theory. Cette théorie s'applique lorsque l'hamiltonien H du système peut se décomposer en deux termes : un hamiltonien d'ordre zéro H<sub>0</sub> dont les fonctions propres  $\psi_i^0$  sont connues et dont les valeurs propres  $E_i^0$  ne sont pas trop éloignées des valeurs propres recherchées de H et d'un terme perturbatif  $\lambda.V$  supposé petit devant H<sub>0</sub>.

En mécanique quantique, les méthodes perturbatives peuvent être utilisées dans le but d'ajouter des corrections à des solutions utilisant l'approximation des particules indépendantes.

Nous avons ainsi :

$$\begin{cases} H = H_0 + \lambda V \\ H_0 \Psi_i = E_i^0 \Psi_i \quad i = 1, 2, \dots, \infty \end{cases} \quad (18)$$

Les énergies  $E_i^0$  sont les solutions, choisies orthogonales ou non, de l'hamiltonien non perturbé pour une base complète ;  $\lambda$  est un paramètre déterminant la taille de la perturbation. L'énergie totale corrigée à l'ordre deux est donnée par :

$$E_0 = 2\sum_i^{N/2} h_{ii} + \sum_{i,j}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + \sum_{i,j}^{N/2} \sum_{r,s}^{N/2} \frac{2\langle ir|js\rangle\langle ri|sj\rangle - \langle ir|js\rangle\langle rj|si\rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_r - \varepsilon_s} \quad (19)$$

Les trois termes constitutifs de l'équation (19) sont respectivement les corrections d'ordre 0, d'ordre 1 et d'ordre 2. Les indices  $i$  et  $j$  concernent les orbitales occupées et les indices  $r$  et  $s$  correspondent aux orbitales virtuelles dans  $\psi_{\text{HF}}$ . Suivant la définition de la correction au second ordre, l'énergie totale ainsi calculée sera toujours inférieure à l'énergie HF.

Il faut également noter que ces méthodes ne prennent en compte que la corrélation dynamique et qu'il faut faire appel à des méthodes multi-configurationnelles afin d'inclure la corrélation statique.

### III.2. Les Méthodes Multi-Configurationnelles

La méthode Hartree-Fock détermine, pour une base donnée, une fonction d'onde monodéterminantale. Pour améliorer le résultat HF, il est possible d'utiliser une fonction d'onde contenant plusieurs déterminants. Les méthodes multi-configurationnelles utilisent donc la fonction d'onde HF comme point de départ.

La forme générale de la fonction d'onde multi-configurationnelle est :

$$\Psi = \Psi_0 + \sum_{i \neq 0} a_i \Psi_i \quad (20)$$

Où  $a_0$  est en général proche de 1.

Ces méthodes diffèrent dans leur manière de calculer les coefficients  $a_i$  qui pondèrent les kets  $\Psi_i$ ,  $a_0$  étant déterminé par les conditions de normalisation.

### IV. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

L'étude détaillée des propriétés électroniques d'un système moléculaire nécessite la prise en compte des effets de corrélation électronique et ce, tout particulièrement, si celui-ci contient des métaux. Nous avons vu que les méthodes Post Hartree-Fock permettent d'intégrer ces effets mais sont souvent lourdes et limitantes quant à la taille de systèmes étudiés. C'est pourquoi, au cours de ces trente dernières années, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT de l'anglais Density Functionnal Theory a été considérablement développée pour l'étude des systèmes chimiques et s'est imposée comme une alternative performante aux méthodes Post HF.

Initialement conçue et appliquée aux problèmes de l'état solide, plusieurs raisons ont contribué à sa popularité quant aux applications chimiques :

- ❖ Cette théorie inclut dans son formalisme une grande part de corrélation électronique.
- ❖ La méthode peut-être appliquée à tout type de système : covalent, ionique ou métallique.
- ❖ Les ressources informatiques requises sont moins importantes que pour les calculs de type Post HF, rendant ainsi accessibles les études des systèmes moléculaires de plus grandes tailles.
- ❖ L'aspect monodéterminantal permet une interprétation « chimique » de la fonction d'onde issue de ce type de formalisme.

### IV.1. Cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Alors que les méthodes Hartree-Fock conduisent à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde  $\psi$ , pour les méthodes DFT, l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique ( $\rho$ ) du système. Un des grands attraits des méthodes DFT est de résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que l'observable  $\rho$  définie dans l'espace physique  $R^3$  qui se substitue dès lors à l'espace de configurations à  $3N$  variables dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree-Fock). Toutefois, cette possibilité de se soustraire au problème à  $N$  corps par l'usage de la densité électronique s'effondre lorsqu'il faut donner une expression analytique de l'énergie comme fonctionnelle de la densité.

Avant d'aborder les fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, il paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie : la densité électronique ( $\rho$ ).

### IV.2. La Densité Electronique

Nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisée en tant que particule individuelle [18], par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique ( $\rho$ ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent.

La densité électronique  $\rho(r)$  est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées ( $x, y, z$ ) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut  $N$  (nombre total d'électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\begin{cases} \rho(r \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(r) dr = N \end{cases} \quad (1')$$

$\rho(r)$  représente donc, par définition, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire  $d\tau$  défini par  $r$ .

Ainsi, la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable. Finalement, on peut remarquer que  $\rho(r)$  semble contenir assez d'informations pour décrire le système tandis que  $\psi$  dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires pour la description de la liaison chimique. L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison que plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. Mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons la proposition d'un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncé sous la forme de deux théorèmes.

### IV.2.1. Premier théorème de Hohenberg-Kohn

Rappelons que pour un système électronique décrit par l'hamiltonien  $H_{el}$  l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont déterminées par la minimisation de la fonctionnelle  $E[\psi]$ . Pour un système à  $N$  électrons, le potentiel externe  $v_{ext}(r)$  fixe complètement l'hamiltonien  $H_{el}$ . Ceci signifie que si nous connaissons le nombre d'électrons  $N$  du système ainsi que le potentiel externe, nous pouvons déterminer de façon unique l'hamiltonien et donc accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental.

Le potentiel extérieur reflète donc parfaitement les différentes caractéristiques d'un composé. Qu'en est-il maintenant si nous considérons le point de vue électronique ? Il existe deux façons d'envisager un système atomique, ou bien à travers les noyaux via le potentiel extérieur, ou bien à travers son nuage électronique via la densité électronique. Il apparaît très clairement une étroite relation entre ces deux quantités, l'une semblant être l'image de l'autre. Le premier théorème de Hohenberg et Kohn [19], consiste à donner une justification théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique. Le potentiel  $v_{ext}(r)$  est, en effet, déterminé, à une constante près, par la densité électronique  $\rho(r)$ . Puisque  $\rho$  fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que la densité électronique  $\rho(r)$  détermine également de façon unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques du système. Ainsi pour un système défini par un nombre d'électrons ( $N$ ), des positions ( $R_a$ ) et des charges nucléaires ( $Z$ ), par ajout de la densité électronique ( $\rho$ ), nous pouvons construire l'hamiltonien correspondant et de ce fait accéder à la fonction d'onde  $\psi_{fond}$  et à l'énergie  $E_{fond}$  fondamentale propres de ce système :

$$\rho \Rightarrow \{N, Z_\alpha, R_\alpha\} \Rightarrow H \Rightarrow \psi_{fond} \Rightarrow E_{fond} \quad (2')$$

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité  $\rho(r)$ ,  $E = E[\psi]$ , que nous pouvons réécrire en séparant distinctement les parties qui dépendent du système ( $N, v_{ext}$ ) de celles qui ne le sont pas.

$$\begin{cases} E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r)V_{ext}(r)dr \\ E[\rho(r)] = T_{el}[\rho(r)] + V_{el-el}[\rho(r)] + V_{el-noy}[\rho(r)] \\ F_{HK}[\rho(r)] = T_{el}[\rho(r)] + V_{el-el}[\rho(r)] \end{cases} \quad (3')$$

Les termes indépendants du système sont alors regroupés au sein d'une fonctionnelle dite de Hohenberg-Kohn ( $F_{HK}$ ) Cette nouvelle fonctionnelle contient  $T_{el}[\rho]$ , l'énergie cinétique électronique et  $V_{el-el}[\rho]$ , l'énergie potentielle due à l'interaction entre électrons. Les expressions explicites de ces deux fonctionnelles ne sont pas connues. Par contre, nous pouvons extraire de  $V_{el-el}$  la partie classique, énergie de Hartree  $V_{el-el}^{cla}[\rho]$

$$V_{el-el}^{cla} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' \quad (4')$$

#### IV.2.2. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn

Nous venons d'établir que la densité de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés intéressantes d'un système électronique. Seulement, comment pouvons-nous être sûr qu'une densité donnée est celle de l'état fondamental recherché ?

Hohenberg et Kohn répondent à cette question à travers un second théorème [19], que nous pouvons énoncer de la façon suivante: l'énergie  $E[\rho_{test}]$ , associée à toute densité d'essai, associée à toute densité d'essai, satisfaisant les conditions limites nécessaires  $\rho_{test}(r) \geq 0$  et  $\int \rho_{test}(r) dr = N$  et associée à un potentiel extérieur  $v_{test}$ , est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental  $E[\rho_{fond}]$ .

Ce théorème n'est rien d'autre que le principe variationnel exprimé pour des énergies fonctionnelles d'une densité,  $E[\rho]$  et non d'une fonction d'onde,  $E[\psi]$ [20,21]. Or, d'après le premier théorème, une densité d'essai définit son propre hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai.

A partir de là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \Psi_{test} | H | \Psi_{test} \rangle = E[\rho_{test}] \geq E_{fond} = \langle \Psi_{fond} | H | \Psi_{fond} \rangle \quad (5')$$

En résumé : toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe  $v_{ext}$  peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système  $E(\rho)$  atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. L'utilisation de cette approche variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental et, pour être plus précis, ce raisonnement est limité à l'état fondamental pour une symétrie donnée.

### IV.2.3 .Equations de Kohn-Sham : Approche orbitélares

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn offrent donc un cadre théorique permettant d'envisager la résolution de l'équation de Schrödinger via la densité électronique comme variable principale. L'énergie d'un système de N électrons interagissant est donc une fonctionnelle de la densité et la recherche de l'énergie de l'état fondamental peut-être réalisée de manière itérative en se basant sur une loi variationnelle.

Au cours de ces différents traitements de l'énergie totale du système, nous avons donc introduit une nouvelle fonctionnelle, dite universelle du fait qu'elle ne dépend pas du système électronique, FHK, la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn. Comme nous l'avons vu précédemment, cette fonctionnelle regroupe deux termes ( $T_{el}$  et  $V_{el-el}$ ) eux-mêmes fonctionnelles de la densité. Seulement, leur expression analytique pour le système de N électrons interagissant est inconnue.

Kohn et Sham [22]. Ont envisagé ce problème sous un autre angle. De la même manière que l'expression exacte de l'énergie potentielle classique est connue (énergie de Hartree), ils ont pensé qu'il était primordial d'avoir une expression aussi précise que possible pour le terme d'énergie cinétique. Pour ce faire, ils ont introduit la notion de système fictif d'électrons sans interaction de même densité  $\rho(r)$  que le système d'électrons en interaction. En se basant sur ce système de référence, il est alors possible de donner une expression exacte à l'énergie cinétique d'un système de N électrons non interagissant comme une fonctionnelle de la densité  $\rho(r)$ . Cette correspondance entre systèmes d'électrons en interaction et sans interaction a, en réalité, de nombreuses conséquences :



- ❖ Passage d'une description basée sur la fonction d'onde à N électrons ( $\psi$ ) à N fonctions d'ondes à un électron ( $\Phi_i$ )
- ❖ Détermination de la densité électronique à travers la sommation de  $|\Phi_i|^2$  sur tous les états occupés au lieu de considérer l'intégrale de  $|\Phi_i|^2$  sur toutes les variables de l'espace à l'exception d'une seule, définie par  $r$  ;
- ❖ L'énergie cinétique ( $T_{el}$ ) et l'énergie potentielle  $V_{el-el}$  des N électrons en interaction sont toutes deux scindées en deux parties que nous pouvons dénommer classique et non-classique. L'énergie cinétique classique ( $T_{el}^{ind}$ ) provient du système de référence d'électrons indépendants et l'énergie coulombienne classique ( $V_{ele-ele}^{cla}$ ) n'est autre que l'énergie de Hartree. Le reste (énergies cinétique et potentielle nonclassiques) a été regroupé dans une quantité appelée énergie d'échange-corrélation,  $E_{xc}$  [23,24]. Une manière de définir cette nouvelle fonctionnelle est de dire qu'elle contient tout ce qui n'est pas connu de manière exacte :

$$E_{xc} = (T_{el} - T_{el}^{ind}) + (V_{el-el} - V_{el-el}^{ind}) = T_{el}^{dep} + V_{el-el}^{ncla} \quad (6')$$

Ce terme d'échange-corrélation se retrouve au niveau de l'expression de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn ( $F_{HK}$ ). Nous passons donc d'une expression pour laquelle nous ne connaissons pas la forme mathématique des deux fonctionnelles  $T_{el}[\rho]$  et  $V_{el-el}[\rho]$  à une expression où les fonctionnelles  $T_{el}^{ind}[\rho]$  et  $V_{el-el}^{cla}[\rho]$  sont connues et où le terme  $E_{xc}$  représente ce qui n'est pas connu, c'est-à-dire l'énergie d'échange-corrélation. Ce terme correspond précisément à ce qui nécessitera des approximations. A travers cette approche, Kohn et Sham ont donc transféré ce qui n'est pas connu dans le terme le plus petit,  $E_{xc}$ . De ce fait, l'erreur commise sera faite sur une petite contribution à l'énergie totale du système.

- ❖ L'énergie totale du système passe alors de contributions indépendantes ( $F_{HK}$ ) et dépendantes du potentiel ( $v_{ext}$ ) à la somme de l'énergie cinétique des particules indépendantes  $T_{el}^{ind}$  contient le potentiel externe ( $v_{ext}$ ) la contribution classique à l'énergie potentielle des particules sans interaction et le potentiel d'échange-corrélation ( $v_{xc}$ ) défini comme :

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (7')$$

Le choix de Kohn et Sham de se référer à un système fictif de N électrons sans interaction implique la résolution de N équations de Schrödinger "monoélectroniques". Cela nous amène

à réécrire le problème sous la forme de trois équations indépendantes, les équations de Kohn-Sham:

- ❖ La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons:

$$\rho(r) \rightarrow v_{\text{eff}}[\rho(r)] = v_{\text{ext}}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr + v_{\text{xc}}\rho(r) \quad (8')$$

- ❖ La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger monoélectroniques dans le but d'obtenir les  $\Phi$

$$v_{\text{eff}}(r) \rightarrow \left[ -\frac{1}{2} \Delta + v_{\text{eff}}(r) \right] \varphi_i(r) = \epsilon_i \varphi_i(r) \quad (9')$$

- ❖ La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions d'onde monoélectroniques :

$$\varphi_i(r) \rightarrow \rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (10')$$

Ces trois équations du fait de leur interdépendance doivent être résolues de manière auto cohérente.

### IV.2.4. Traitement de l'échange et de la corrélation

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitalaire de Kohn et Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle  $E[\rho]$  a été réduite à une fonctionnelle universelle  $F_{\text{HK}}[\rho]$  et finalement à une énergie d'échange et corrélation  $E_{\text{xc}}[\rho]$ . A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation, de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système.

### IV.2.5 .Justification de l'approche de Hohenberg et Kohn

L'énergie d'échange-corrélation regroupe les termes cinétiques et électrostatiques non classiques ( $T_{\text{el}}^{\text{dep}}$  et  $V_{\text{el-el}}^{\text{ncla}}$ ). Par non-classique, il faut entendre la considération des corrélations entre les mouvements des électrons du fait de leur nature quantique. En effet, les électrons en tant que fermions (spin demi entier) ont un comportement collectif régi par deux grands principes. D'une part, deux électrons de même état de spin ne peuvent se trouver dans une même région de l'espace : c'est le principe d'exclusion de Pauli - les électrons de même spin se repoussant. D'autre part, deux électrons de moments de spin opposés peuvent s'apparier et donc occuper la même région de l'espace. Ces interactions inter électroniques

d'ordre purement quantiques, car gouvernées par le spin, doivent être prises en compte dans  $E_{xc}$ .

La partie échange rend compte du gain en énergie coulombienne dû au respect du principe de Pauli (exclusion entre deux électrons de même spin), tandis que la corrélation correspond au juste équilibre entre le gain en énergie coulombienne et le coût en énergie cinétique lorsque deux électrons de spins différents sont séparés.

Le choix de Kohn et Sham est d'autant plus judicieux car l'approximation est faite sur la plus petite contribution à l'énergie totale [25,26]. Dans le cas présent, il ne figure que l'échange dont l'effet dominant est dans  $E_{xc}$  ( $E_c \approx 10\% E_x$ ).

Une manière d'illustrer notre propos est de considérer qu'un électron en interaction avec le reste du système peut être représenté comme accompagné d'un trou d'échange et de corrélation. Ce trou, de par sa forme, a pour particularité d'exclure la présence d'électrons de même spin dans la région définie par l'électron et également de définir la position la plus probable d'un électron de spin différent au voisinage de l'électron.

Le trou d'échange-corrélation peut donc être subdivisé en trou de Fermi pour l'échange et en trou de Coulomb pour la corrélation. De manière imagée, la forme du trou peut être vue comme sphérique dans le cas d'une approche locale.

### IV.3. 1.Approximation locale

Il nous faut à présent donner une forme algébrique à  $E_{xc}$  qui permette de prendre en compte de façon satisfaisante les corrélations entre les mouvements des différents électrons. La première approximation qui a été envisagée va dans la continuité de la démarche de Kohn et Sham et consiste à définir une référence pour laquelle nous disposons d'une expression aussi précise que possible de la fonctionnelle en question. L'idée de l'approximation de la densité locale est de considérer le potentiel d'échange-corrélation comme une quantité locale définie en un point  $r$ , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point  $r$ . L'approximation locale de la densité ou LDA de l'anglais *Local Density Approximation* doit donc reproduire au mieux les caractéristiques physiques de la moyenne sphérique du trou d'échange-corrélation plutôt que du trou lui-même. Cette approximation est à la base de toutes les fonctionnelles d'échange-corrélation modernes et peut-être définie comme suit :

$$\begin{cases} E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr \\ E_{XC}^{LSDA}(\rho_\alpha, \rho_\beta) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)) dr \end{cases} \quad (11')$$

C'est la fonctionnelle pour laquelle une forme exacte est presque connue. L'approximation de  $E_{xc}(\rho)$  est basée sur le modèle du gaz d'électron uniforme où le terme  $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$  est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électron uniforme de densité  $\rho(r)$ . De plus,  $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$  peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation:

$$\varepsilon_{xc}(\rho(r)) = \varepsilon_x(\rho(r)) + \varepsilon_c(\rho(r)) \quad (12')$$

Le terme d'échange, communément appelé "échange de Dirac" [28]. (Symbolisé par  $S$  du fait que cette expression fut reprise par Slater) est connu exactement :

$$\varepsilon_x^s(\rho(r)) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{1/3} \quad (13')$$

La partie corrélation  $\varepsilon_c(\rho(r))$  ne peut être exprimée de manière exacte. L'approximation de ce terme établie par Vosko, Wilk et Nussair (VWN) [28] a obtenu le plus de succès. Elle est basée sur une interpolation des résultats de calculs Monte-Carlo quantiques très précis sur le gaz uniforme d'électrons réalisés par Ceperley et Alder [29]. L'idée de base de la LDA est qu'il est possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en utilisant sur des portions infinitésimales les résultats d'un gaz homogène d'électrons de densité égale à la densité locale du système inhomogène. Cette approximation est raisonnable pour un système où la densité varie lentement mais cette condition n'est pas satisfaite en pratique. Cependant, la LDA est étonnamment efficace et son application aux atomes et aux molécules se justifie par le succès de ses applications numériques.

### IV.3.2. L'approximation du gradient généralisé

La plus grande source d'erreur de la LDA provient de l'énergie d'échange qui est souvent sous-estimée tandis que l'énergie de corrélation est souvent surestimée même si, en valeur absolue, sa contribution à l'énergie totale est plus petite. Ces deux erreurs ont tendance à s'annuler. Pour améliorer la précision des calculs DFT, nous avons besoin de meilleures approximations pour la fonctionnelle d'échange-corrélation. Certains auteurs ont eu l'idée de définir une fonctionnelle de la densité qu'ils ont associée à ses dérivées propres dans le but de prendre en compte l'inhomogénéité du système. Dans un premier temps, la LDA fut traitée comme le premier terme d'un développement en série de Taylor :

$$E_{XC}^{GEA}[\rho] = \int \varepsilon_{XC}^{GEA}(\rho(r))\rho(r)dr + \int C_{XC}(\rho(r))\frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho^{\frac{4}{3}}(r)}dr + \dots \quad (14')$$

Cette forme de fonctionnelle est l'approximation du gradient (GEA ou *Gradient Expansion Approximation* en anglais). Malheureusement, ceci donne de plus mauvais résultats que la LDA. En effet, le trou d'échange-corrélation ne satisfait plus les conditions qui assuraient à la LDA un certain sens physique. Afin de corriger ces problèmes, la fonctionnelle ci-dessus a été modifiée pour la forcer à respecter les principales conditions aux limites. Nous obtenons alors l'approximation du gradient généralisé (GGA ou *Generalized Gradient Approximation* en anglais) à l'origine du succès de la DFT :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(r), \nabla\rho(r))dr \quad (15')$$

Souvent les contributions pour l'échange et la corrélation sont développées séparément :

$$E_{XC}^{GGA}(\rho, \nabla\rho) = E_X^{GGA}(\rho, \nabla\rho) + E_C^{GGA}(\rho, \nabla\rho) \quad (16')$$

Le problème majeur de la LDA provenant de l'échange, une attention toute particulière fut portée sur le développement de cette partie :

$$E_X^{GGA}(\rho, \nabla\rho) = E_X^{LDA} - \int F(S(r))\rho^{\frac{4}{3}}(r)dr \quad (17')$$

Où  $F$  est une fonction du gradient de densité réduite (sans dimension) :

$$s(r) = \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho^{\frac{4}{3}}(r)} \quad (18')$$

Nous pouvons ainsi citer les fonctions de Becke (B88) [30]. , celles de Perdew (PW86) [31]. Et celles de Handy et Cohen (OPTX) [33].

### ❖ B88

La fonctionnelle d'échange B88 est basée sur une analyse dimensionnelle et sur un comportement asymptotique correct de la densité d'énergie d'échange

$$F^{B88}(s) = \frac{\beta s^2}{1+6\beta s x \sinh^{-1}(s)} \quad \text{avec } \beta=0.0042 \text{ u.a} \quad (19')$$

$\beta$  est un paramètre empirique déterminé par une analyse des moindres carrés des énergies d'échange des six atomes de gaz rares (de He à Rn).

la fonctionnelle de Perdew et Wang (PW91) [33]. provient d'une modification de cette fonctionnelle pour qu'elle satisfasse à certaines conditions de mise à l'échelle.

### ❖ PW86

Cette fonctionnelle est basée sur une analyse de l'expansion du gradient du trou d'échange corrélation autour de sa forme LSDA.

$$F^{PW86}(s) = \left[ 1 + 1.296 \left(\frac{s}{p}\right)^2 + 14 \left(\frac{s}{p}\right)^4 + 0.2 \left(\frac{s}{p}\right)^6 \right]^{1/15} \quad \text{avec } p=(24\pi^2)^{1/3} \quad (20')$$

La fonctionnelle de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [34]. est une modification de cette fonctionnelle. Il est intéressant de remarquer que ni PW86, ni PBE ne contiennent de paramètres empiriques.

### IV.3.4. Les fonctionnels hybrides :

La contribution de l'échange est nettement plus grande que celle de la corrélation. Il est donc important d'avoir une expression des plus précises pour l'échange. Par ailleurs, le problème de la méthode Hartree-Fock réside juste dans la description de la corrélation électronique. L'énergie d'échange d'un déterminant de Slater peut être calculée de façon exacte. On peut donc se demander pourquoi utiliser des fonctionnelles approchées pour cette contribution alors que l'on peut utiliser l'expression exacte de l'échange Hartree-Fock. On écrirait ainsi l'énergie  $E_{XC}$  :

$$E_{XC} = E_X^{HF} + E_C^{KS} \quad (1'')$$

L'expression de  $E_X^{KS}$  s'obtient simplement en remplaçant les spin-orbitales  $\{X_i\}$  par les orbitales de Kohn-Sham  $\{\varphi_i\}$  Malheureusement, cette approche ne donne pas les résultats escomptés. La dégradation, par rapport au calcul effectués avec des fonctionnelles d'échanges GGA, est même spectaculaire.

Cet échec d'un échange totalement Hartree-Fock est notamment dû à la différence entre les définitions de l'énergie d'échange-corrélation en HF et dans le formalisme de Kohn-Sham.  $E_{xc}[\rho]$  contient  $T_C[\rho]$ , la différence entre l'énergie cinétique du système réel et celle du système fictif sans interactions, et pas uniquement  $E_{ncl}$ . On contourne ce problème en incluant partiellement l'échange Hartree-Fock.

Par analogie avec la thermodynamique et les processus adiabatiques, on peut passer de l'énergie du système fictif à l'énergie du système réel de façon continue à l'aide d'un paramètre  $\lambda$  qui varie de 0 à 1. La densité est considérée invariante par rapport à  $\lambda$ . Ce principe porte le nom de connexion adiabatique. On peut alors écrire :

$$E_{XC} = \int_0^1 E_{ncl}^\lambda d\lambda \quad (2'')$$

Quand  $\lambda=1$ , on est dans le cas du système réel et l'énergie d'échange-corrélation  $E_{XC}$  peut être approchée à l'aide d'une fonctionnelle LDA ou GGA. Quand  $\lambda=0$ , on est dans le Système fictif sans interactions, et l'expression de  $E_{ncl}^{\lambda=0}$  limite à l'échange exact HF. On doit faire une approximation pour aller plus loin. En admettant que  $E_{ncl}^\lambda$  varie linéairement avec  $\lambda$  l'intégrale (2'') mène à :

$$E_{XC}^{HH} = \frac{1}{2} E_{XC}^{\lambda=0} + \frac{1}{2} E_{XC}^{\lambda=1} \quad (3'')$$

En utilisant dans cette relation une fonctionnelle d'échange-corrélation LDA pour  $E_{xc}^{\lambda=1}$  et l'échange Hartree-Fock pour  $E_{xc}^{\lambda=0}$  Becke a établi l'approche connue sous le nom de "Half-and-Half" [35]. Puis, l'étape suivante a été l'intervention de paramètres semi empiriques pour trouver la meilleure proportion d'échange HF. Ces travaux ont donné lieu à l'article [36]. le plus cité en chimie (d'après [37].) et à la fonctionnelle B3 :

$$E_{XC}^{B3} = E_{XC}^{LSD} + a(E_{XC}^{\lambda=0} - E_X^{LSD}) + bE_X^B + cE_C^{PW91} \quad (4'')$$

Les paramètres optimisés pour cette fonctionnelle sont  $a=0.20$ ,  $b=0.72$ ,  $c=0.81$ . La fonctionnelle qui a le plus de succès, B3LYP [38], consiste simplement à remplacer la fonctionnelle de corrélation PW91 par la fonctionnelle LYP. Des variantes de ces fonctionnelles ont été développées, avec des contributions de l'échange HF plus ou moins grandes, en fonction des propriétés que l'on cherche à calculer. Dans le cadre de cette thèse,

nous aurons l'occasion d'utiliser différentes fonctionnelles hybrides, le but, nous le verrons plus loin, étant de voir l'influence de l'échange exact sur nos calculs. La fonctionnelle de Reiher B3LYP\* [39]. est construite sur le même modèle que B3LYP, mais elle contient 15% d'échange Hartree-Fock au lieu de 20%. Pour balayer un domaine plus grand de fraction d'échange HF nous avons eu recours à des fonctionnelles hybrides basées sur des fonctionnelles existantes avec des proportions d'échange local, non local et HF varié. Le logiciel Gaussian permet de personnaliser les fonctionnelles existantes.

### IV.3.5. Au-delà des GGA

La troisième voie, suivie en parallèle des développements des fonctionnelles hybrides, est celle du troisième échelon de l'échelle de Jacob. A savoir, en plus de la dépendance du gradient de la densité  $\rho(r)$  de l'énergie d'échange corrélation, l'introduction de la dépendance du Laplacien de la densité  $\nabla^2\rho(r)$ , et/ou la densité d'énergie cinétique. Ces types de fonctionnelles sont regroupés sous l'appellation méta-GGA (MGGA) dans le sens qu'elles vont au-delà des GGA. On les appelle aussi fonctionnelles -dépendante.

### IV.3.6 .Les Méta-GGA

Les méta-GGA englobent les GGA et forment le troisième échelon de l'échelle de Jacob. On peut considérer que la fonctionnelle BR89X est la première méta-GGA.

La forme générale des méta-GGA peut être représentée par :

$$E_{XC}^{MGGA}[\rho] = d^3\rho(r) M_{XC}^{MGGA}(\rho, \rho, \nabla^2\rho(r)) \quad (5'')$$

A ce niveau il faut faire encore deux observations sur l'utilisation des méta-GGA[40].

- ❖ La présence de  $\nabla^2\rho(r)$  signifie qu'il est nécessaire de calculer les deuxièmes dérivés des fonctions de base. On sait que  $\nabla^2\rho(r)$  montre un comportement beaucoup plus erratique que  $\rho$ . Par conséquent une plus grande grille de quadrature (*quadrature grid*) doit être employée dans les calculs de Kohn- Sham. Ceci s'ajoute au coût de calcul.
- ❖ Dans les fonctionnelles méta-GGA, il y a une dépendance spécifique aux orbitales de Kohn-Sham. Ceci signifie que le potentiel  $v_{xc}(r) = \frac{E_{XC}}{\rho}$  de l'échange-corrélation locale ne peut pas être défini. En effet beaucoup de praticiens considèrent ce potentiel comme le principe fondamental de la DFT, et construisent des expressions paramétrées pour lui qui ne sont pas des dérivées de fonctionnelles [41,42]..Ainsi de telles personnes ne peuvent pas travailler avec les méta-GGAs.



- ❖ Les fonctionnelles méta-GGA les plus importantes et les plus utilisées sont:  
TPSSLYP1W, M06-L, M11-L

### IV.3.7. Les Hybrides Méta-GGA

Un nouveau type de fonctionnelle incorporant une partie de l'énergie exacte d'échange Hartree Fock aux fonctionnelles GGA, a été proposé ; les fonctionnelles hybrides. Elles ont permis d'améliorer significativement les performances des GGA.

En plus elles se sont révélées encore plus performantes que les méta-GGA.

La forme générale des hybrides Méta-GGA s'écrit :

$$E_{xc}^{hyb}(\rho) = a(E_x E_x^{MGA}) + E_{xc}^{MGA} \quad (6'')$$

La première fonctionnelle hybride GGA fut introduite par Becke en 1993 [43]. C'est de nouveau lui qui proposa la première fonctionnelle hybride méta-GGA en 1996 [44]. Avec B1B95, une fonctionnelle avec 28% de HF. Dès lors, la plupart des chercheurs ayant développé une fonctionnelle méta-GGA ont créé une version hybride de leurs fonctionnelles.

Les fonctionnelles Hybrides Méta-GGA les plus importantes et les plus utilisées sont : BB1K, MPW1B95, TPSS1KCIS, MPWKCIS1K, MPW1KCIS, PBE1KCIS, PW6B95, PWB6K, M05, M05-2X, M06-HF, M06, M06-2X, M08-HX, M08-SO.

Les fonctionnelles hybrides HF-DFT estiment l'énergie d'échange à partir d'une expression qui fait intervenir l'échange exact Hartree-Fock et l'échange DFT alors que l'énergie de corrélation reste purement DFT. En général, elles conduisent à des résultats plus précis.

Nous citons quelques fonctionnelles utilisées couramment dans les calculs théoriques concernant les propriétés géométriques ou bien électroniques à titre d'exemple :

**BLYP** [45]:  $E_{XC} = E_{XC}^{LSDA}$  (7'')

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

**TPSSH** [46]:  $E_{XC}^{TPSSH} = aE_X^{Exact} + (1 - a)E_X^{TPSS} + E_C^{TPSS}$  ( $a=0.10$ ) (8'')

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

**O3LYP** [47]

$A * E_X^{LSDA} + (1-A) * E_X^{HF} + B * \Delta E_X^{OPTX} + C * \Delta E_C^{LYP} + (1 - C)E_C^{SVWN}$  ( $1-A=0.1161$ ) (9'')

Cette fonctionnelle contient 11.61% d'échange HF car  $1-A=0.1161$  qui est multiplier 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 fonctionnel), LYP (Lee Young Perdaw) et SVWN (Slater exchange Vosko, Wilk, and Nusair).

$$\mathbf{B3LYP} [48]: E_{XC} = E_{XC}^{LSDA} + a_0(E_X^{Exact} - E_X^{LSDA}) + a_x \Delta E_X^{B88} + a_c \Delta E_C^{PW91} \quad (a_0=0.2)$$

Cette fonctionnelle contient 20% d'échange HF car  $a_0=0.2$  qui est multiplier 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 Perdaw) et PW91 (Perdew/Wang 91).

$$\mathbf{PBE0} [49]: E_{XC}^{ACM0} = E_{XC}^{GGA} + \frac{1}{4} (E_X^{HF} - E_X^{GGA}) \quad (10'')$$

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

$$\mathbf{BMK} [50]: E_{XC} = E_{X,l} + E_{X,n-l} + E_C + a E_{HF} \quad (a=0.42) \quad (11'')$$

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

$$\mathbf{M06-2X} [51]: E_{XC}^{Hyb} = 0.54 E_X^{HF} + 0.46 E_X^{DFT} + E_C^{DFT} \quad (12'')$$

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

$$\mathbf{CAM-B3LYP} [52]: E_X^{B3} = (1-\alpha)E_\alpha + \alpha E_X^{HF} + C^{B88} \Delta E_\alpha^{B88} \quad (13'')$$

Cette fonctionnelle contient 19-65% d'échange HF car  $\alpha=0.19-0.62$  qui est multiplier 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 attribué pour des calculs à courte porté, par contre Les taux d'échanges HF 65% et CAM-B88 35% sont attribué pour des calculs à longue porté.

$$\mathbf{M06-HF} [53]: E_{XC}^{Hyb} = E_X^{HF} + E_C^{DFT} \quad (14'')$$

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

### V. La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps

La méthode de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps TD-DFT (Time-Dependent Density Functional Theory) est basée sur le théorème de Runge-Gross [54], et sa généralisation aux systèmes moléculaires par van Leeuwen [56]. Le théorème de Runge-Gross représente la version dépendante du temps du premier théorème d'HK. Il constitue la base des équations de KS dépendantes du temps.

### V.1 Premier théorème de Runge et de Gross

Au temps  $t_0$ , l'état d'un système à  $N$ -électrons est décrit par une fonction d'onde  $\psi_0$   
**Théorème.** Si  $v_{ext}$  s'exprime par un développement de Taylor dans le temps, alors  $v_{ext}$  est déterminé à une fonction additive de temps près par la densité dépendante du temps.

$$v_{ext}(1, t) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k(1)(t - t_0)^k \quad (1''')$$

$$c_k(1) = \frac{1}{k!} \frac{\partial^k}{\partial t^k} v_{ext}(1, t) \Big|_{t=t_0}$$

La plus part des potentiels raisonnables satisfont ce critère ou' au moins l'approche arbitrairement bien.

**Corollaire.** La fonction d'onde est une bifonctionnelle de la densité dépendante du temps et de la fonction d'onde au temps  $t_0$  jusqu'à un facteur de phase près,

$$\psi(t) = \psi[\rho, \psi_0](t) e^{i\phi(t)} \quad (2''')$$

Si notre système est dans son état fondamental à  $t_0$  nous pouvons enlever la dépendance sur  $\psi_0$  pour obtenir,

$$\psi(t) = \psi[\rho](t) e^{i\phi(t)} \quad (3''')$$

#### V.1.1. Formulation Kohn-Sham

Grace au premier théorème nous avons que le potentiel externe dans le vrai système est une fonctionnelle de la densité. Ceci est également vrai pour le système qui n'interagit pas. Il suit que nous pouvons écrire une équation de Kohn-Sham,

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ext}(1, t) + \int \frac{\rho(2, t)}{r_{12}} d2 + v_{xc}[\rho](1, t) \right] \psi_i(1, t) = i\hbar \frac{\partial \psi_i(1, t)}{\partial t} \quad (4''')$$

Pour certaines personnes, ce argument suffit. Donc nous n'avons pas besoin de voir le potentiel d'échange-corrélation dans la TDDFT comme une dérivée de quoi qu'il soit. Par contre, il faut toujours l'approximer. Une première approximation suppose que le potentiel xc

réagit de manière instantanée et sans mémoire à toute changement temporelle de la densité. Il s'agit de l'approximation adiabatique et nous allons alors que

$$v_{xc}[\rho](1, t) = \frac{\delta E_{xc}[\rho_t]}{\delta \rho_t(1)} \quad (5''')$$

Où  $\rho_t(1)$  est  $\rho_t(1, t)$  évalué à un  $t$  fixe. L'approximation adiabatique est locale dans le temps.

### V.2 .Deuxième théorème Runge-Gross

Nous serons assez brief sur ce sujet à cause de sa complexité. Une des façons d'aborder le problème dépendant du temps en Chimie Quantique est à travers le principe variationnel de Dirac et de Frenkel. Il s'agit de trouver les points stationnaires de l'action,

$$A = \int_{t_0}^{t_1} \left\langle \psi(t') \left| i \frac{\partial}{\partial t'} - \hat{H}(t') \right| \psi(t') \right\rangle dt' \quad (6''')$$

Runge et Gross ont proposé que cette action, qui est une fonctionnelle de  $\rho$  selon le premier théorème, peut servir comme la base de la TDDFT. Or, il est vrai que la fonction d'onde exacte est un extremum,

$$0 = i \frac{\partial \psi(t)}{\partial t} - \hat{H}(t) \psi(t) \quad (7''')$$

Mais on peut également trouver des extremum pour des fonctions d'onde moins généraux comme un déterminant de Slater. Dans la Chimie Quantique traditionnelle, il s'agit d'une force du principe variationnel de Dirac et de Frenkel. Mais il s'agit d'une faiblesse si on compte l'utiliser dans un formalisme exacte. En particulier la contrainte que la densité soit  $v$ -représentable, limite les variations possibles avec le résultat inattendu que  $A = 0$  a d'autres solutions que  $\rho(t)$  exacte. Robert van Leeuwen [57]. a montré comment contourner ces problèmes en remplaçant l'action de Dirac et de Frenkel avec l'action de Keldysh,

$$\tilde{A}[v_{ext}] = i \ln Tr [e^{\beta \mu \hat{N}} \hat{U}(-i\beta, 0)] \quad (8''')$$

Où l'opérateur d'évolution de temps,  $U(t, t')$ , est définie sur le contour de Keldysh montré dans la Fig. 1. Sur le contour de Keldysh,

$$\frac{\delta \tilde{A}}{\delta v_{ext}(1,t)} = \rho(1,t) \quad (9''')$$

Une transformation de Legendre,

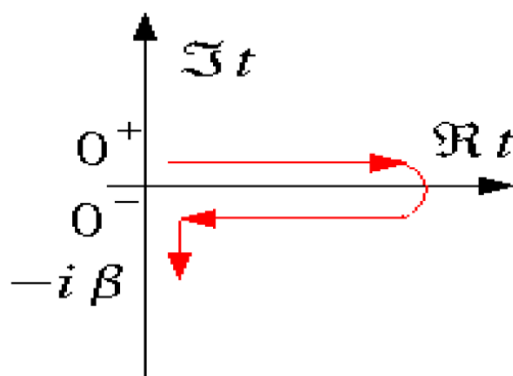
$$A[\rho] = -\tilde{A}[v_{ext}] + \int \rho(1)v_{ext}(1)d1 \quad (10''')$$

Mène à

$$v_{ext}(1t) = \frac{\partial A}{\partial \rho(1t)} \quad (11''')$$

Aussi sur le contour de Keldysh.

Comme ces techniques s'appliquent également au système non interagissant, on arrive à la conclusion que  $v_{xc}(1,t)$  et ses dérivées sont bien définies comme des dérivées d'une action. Une étude des propriétés de cette action d'échange-corrélation pourrait mener à une meilleure compréhension des approximations d'échange-corrélation dans la TDDFT au delà de l'approximation adiabatique.



*Figure II.1: Le contour de Keldysh.*

En termes de description de la liaison chimique la DFT souffre des mêmes lacunes que toutes les méthodes de calculs d'orbitales. Les fonctions d'ondes définies dans l'espace de Hilbert nous donnent peu d'informations locales. Il existe des méthodes complémentaires - une fois la fonction d'onde déterminée pour étudier la structure d'une molécule. L'analyse NBO (Natural

Bond Orbital) consiste à utiliser une base d'orbitales qui permet de mettre en valeur les liaisons et les paires libres selon le schéma de Lewis.

### VI.L'analyse NBO (Natural Bond Orbital)

L'hybridation d'orbitales est une façon de se servir de la fonction d'onde pour avoir une interprétation directionnelle des liaisons de chaque atome et conforter le chimiste en donnant une cohérence physique à la théorie de Lewis. On peut résumer le principe en une transformation de base avec des critères d'énergies, de recouvrements, ou de populations pour que les orbitales ainsi obtenues aillent dans les directions données par la théorie VSEPR. Les orbitales naturelles de liaison (NBO) sont, soit des orbitales hybrides seules - on parle alors de paires libres - soit des combinaisons linéaires d'orbitales hybrides centrées sur deux ou trois atomes - les liaisons bi et tri centriques. La procédure (Reed, Foster et Weinhold [58,59].) qu'utilise le programme NBO s'inspire de McWeeny et Del Re [60]. qui avaient défini les orbitales hybrides comme les vecteurs propres de chaque bloc atomique de la matrice densité  $P$  :

$$P = \begin{bmatrix} P_{AA} & P_{AB} & \dots & P_{AL} & \dots \\ P_{BA} & P_{BB} & \dots & P_{BL} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ P_{LA} & P_{LB} & \dots & P_{LL} & \dots \end{bmatrix}$$

$P_{AA}$  est le bloc correspondant aux orbitales de l'atome A. En fait,  $P_{AA}$  est diagonalisée en tenant compte de la matrice de recouvrement associée SAA. Les blocs bicentriques permettent de décrire les liaisons comme des combinaisons linéaires d'orbitaux hybrides, et de connaître les paramètres d'hybridation.

$$\sigma_{AB} = C_A h_A^{(i)} + C_B h_B^{(j)}$$

Où le rapport entre les coefficients  $C_A$  et  $C_B$  est considéré comme une mesure de la polarité de la liaison A-B. Une molécule n'est pas figée dans une structure de Lewis et NBO donne par défaut la forme limite qui a le plus grand poids. La population des orbitales naturelles de liaison est très importante car elle renseigne sur la pertinence de cette structure. On peut distinguer les orbitales de type Lewis pour lesquelles la population est proche de 2, et celles de type non-Lewis pour lesquelles elle est proche de 0. Plus ces populations sont proches de 2 et 0, plus la structure de Lewis est favorisée.

En plus de la structure de Lewis d'une molécule à partir de la fonction d'onde, NBO permet d'avoir une distribution des charges moins arbitraire que celle donnée par Mulliken. Il est aussi possible de connaître la contribution de chaque liaison ou paire libre au moment dipolaire total.

Pour les systèmes à couche ouverte [61], le calcul est réalisé sur la base des spin-orbitales. La limite de population pour une orbitale de type Lewis est alors proche de 1. Le concept de paires pourrait alors être remis en cause. En fait, les deux systèmes  $\alpha$  et  $\beta$  sont étudiés séparément et on regroupe les couples d'orbitales de même type.

L'aspect local de la NBO repose uniquement sur un choix d'orbitales, mais on reste dans l'espace de Hilbert. L'étude topologique des fonctions locales permet de travailler directement dans notre espace euclidien, une fois ces fonctions déduites de  $\Psi$ .

### VII. Effet de solvant

Lorsqu'une molécule est placée dans un solvant, son environnement se trouve modifié et celui-ci agit sur les différentes propriétés de la molécule. Le solvant a une influence sur:

- ✓ la structure de la molécule, sa géométrie
- ✓ les différentes énergies de la molécule
  - ❖ l'énergie de réaction
  - ❖ l'énergie d'activation
  - ❖ les énergies de liaison
- ✓ les différents spectres de la molécule
  - ❖ le spectre de rotation
  - ❖ le spectre de vibration
  - ❖ le spectre électronique

Il est donc nécessaire de tenir compte de ses variations lorsqu'on souhaite étudier la réactivité des molécules par exemple. Le modèle PCM est un modèle continu de solvant qui permet de traiter les effets de solvant de façon efficace. Les méthodes utilisées pour évaluer l'effet du solvant peuvent être divisées en deux parties [62-64]. Les méthodes qui décrivent les molécules du solvant individuelles (modèle explicite).

1- Celles qui traitent le solvant comme un milieu continu (modèle implicite).

#### VII. 1. Modèles implicites de solvant :

Le modèle du continuum a été développé à partir des travaux de Born [65], Onsager [66], et Kirkwood [67]. Dans ces modèles, le solvant est traité comme un milieu continu diélectrique,

généralement supposé homogène et isotrope et caractérisé seulement par sa constante diélectrique statique  $\epsilon$ . Le soluté est placé à l'intérieur d'une cavité créée dans le continuum, polarise le milieu, qui à son tour, crée un champ électrique sur le soluté (le champ de réaction). Le calcul de l'énergie d'interaction doit se faire de manière auto-cohérente (Self-Consistent Reaction Field). Il existe différentes approches qui, partant de ce principe, permettent de traiter le soluté quantiquement. Les différences principales entre ces méthodes concernent la façon de définir la forme de la cavité, l'algorithme utilisé pour calculer le champ de réaction et celui employé pour évaluer les contributions non-électrostatiques, nécessaires au calcul de l'énergie libre de solvation. Une de ces versions est le modèle de Pise[68,69].ou modèle PCM (Polarized Continuum Model). Celui-ci représente la réponse du diélectrique (le champ de réaction) par un ensemble de densités de charges distribuées sur la surface de la cavité. Une deuxième méthode est celle développée par Cramer et Truhlar[70,71] appelée SMx. Celle-ci utilise l'approximation de Born généralisée (GB), qui a besoin de charges partielles atomiques sur les atomes du soluté pour calculer le terme électrostatique. Outre l'énergie électrostatique, l'énergie libre de solvation comporte des termes de répulsion, de dispersion et de cavitation. Ce dernier représente la variation d'énergie libre nécessaire pour créer une cavité dans le solvant. Différents travaux ont été faits pour calculer l'énergie libre de cavitation [72,73].et l'énergie libre de dispersion-répulsion. [74,75].Plusieurs auteurs ont calculé la contribution non-électrostatique à l'énergie libre à l'aide de formules basées sur l'utilisation de paramètres atomiques et des surfaces atomiques du soluté accessibles au solvant. [76].Les paramètres atomiques ont été obtenus en ajustant l'énergie libre totale calculée pour quelques molécules de référence aux valeurs expérimentales correspondantes. Dans ce travail, pour les termes non-électrostatiques, nous utiliserons les paramètres proposés dans la méthode PCM.

### VII.1.1. Théorie d'Onsager

La Théorie de Onsager est le modèle le plus simple permettant de calculer  $\Delta G_{elec}$ . Elle se place dans le modèle de solvant continu en définissant une cavité sphérique de rayon  $d$  autour du soluté. Lorsqu'on place le solvant dans le soluté il se produit plusieurs interactions mutuelles qui ont pour effet de déformer les orbitales moléculaires du soluté. En effet, le moment dipolaire permanent du soluté (s'il possède un moment dipolaire) crée un moment dipolaire induit dans le solvant. Réciproquement, la polarisation du solvant provoquée par l'apparition de ce moment dipolaire induit une polarisation du soluté. C'est cette polarisation du soluté qui modifie la géométrie des orbitales moléculaires. Au final, le solvant crée un champ de réaction (reaction field RF) sur le soluté qui s'exprime sous la forme:



$$\vec{R}_{RF} = \frac{2(\epsilon - 1)}{(2\epsilon + 1)d^3} \vec{\mu}$$

La méthode SCRF (Self-Consistent Reaction Field) fait le choix de traiter ce champ de réaction comme une perturbation du solvant sur le soluté. On peut donc écrire l'Hamiltonien du système:

$$\hat{H} = \hat{H}_{vide} + \hat{H}_{RF}$$

Finalement l'énergie de solvation est calculée comme:

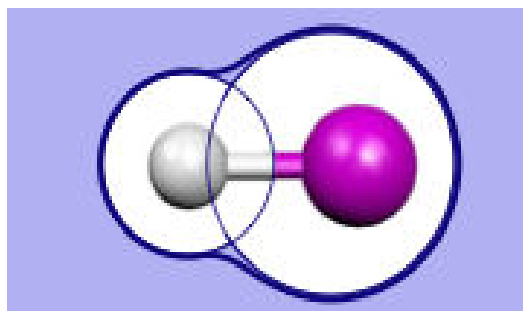
$$\Delta G_{elec} = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle - \langle \psi_{vide} | \hat{H}_{vide} | \psi_{vide} \rangle + \frac{1}{2} \frac{2(\epsilon - 1)}{(2\epsilon + 1)d^3} |\vec{\mu}|^2$$

Le modèle décrit par cette théorie d'Onsager est un modèle purement électrostatique reposant sur les mêmes hypothèses que le modèle de Born. Un tel modèle présente plusieurs limites évidentes:

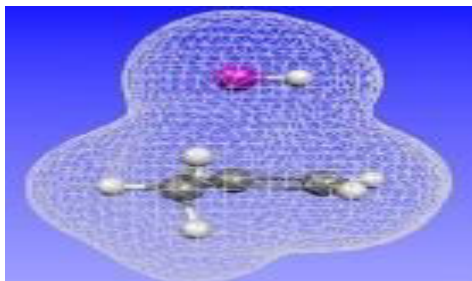
- ❖ La forme sphérique de la cavité n'est pas réaliste pour décrire le soluté.
- ❖ Lorsque le soluté est un ion de charge très concentré, il peut se produire un phénomène de saturation diélectrique non considéré par ce modèle. En effet, une charge très concentrée induira une importante variation locale du champ ce qui implique une variation de  $\epsilon_r$ .
- ❖ La nature chimique du soluté et du solvant ne peuvent être prises en compte par la seule interaction électrostatique.

### VII.1.2. Description de la cavité

Le modèle PCM permet une description beaucoup plus réaliste de la cavité du soluté.



En effet, la cavité est maintenant définie par des sphères de van der Waals centrée sur chaque atome du soluté. Dans le souci de modéliser au plus juste les interactions soluté-solvant, la surface de la cavité est divisée en une mosaïque de polygones appelés tessera (tuile).



Au centre de chaque tessera, on place des charges ponctuelles polarisables qui vont nous permettre de calculer  $\Delta G_{elec}$ .

### VII.2. Modèles explicites de solvant

Traiter le solvant de manière explicite, c'est-à-dire ajouter les molécules de solvant au système étudié, est très certainement la manière la plus rigoureuse d'appréhender le comportement d'une molécule. Cependant le coût calculatoire est extrêmement important puisqu'il faut tenir compte dans le calcul de la fonction d'énergie potentielle, non seulement des termes qui concernent le soluté, mais aussi de ceux qui concernent le solvant, entraînant ainsi des temps de calcul autrement plus longs que ceux résultant d'un simple traitement implicite du solvant. De plus, il est nécessaire d'avoir les paramètres physico-chimiques de la molécule de solvant calculés spécifiquement pour le champ de forces que l'on utilise [77].

### VIII. Conclusion :

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-Hartree-Fock. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, que les calculs post-Hartree-Fock ne peuvent pas traiter. Ceci explique que la DFT soit aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés des systèmes moléculaires ou même biologiques. Les nombreux travaux effectués ces dernières années montrent que les calculs DFT donnent de bons résultats sur des systèmes très divers (métalliques, ioniques, organométalliques, ...) pour de nombreuses propriétés (les structures moléculaires, les fréquences de vibration, les potentiels d'ionisation, ...) .Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Et par ailleurs, on ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats de la DFT sur certains systèmes, et il n'existe aucun véritable critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Il est en outre difficile de trouver des critères

permettant d'améliorer un fonctionnelle donné, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate. De plus, les états excités ne sont pas accessibles dans le formalisme développé. Cependant, des développements récents en utilisant un formalisme dépendant du temps pour une description des états excités ont été faits.

Finalement, on peut dire que ces calculs dans le modèle PCM mettent bien en évidence les avantages et inconvénients de chacune des méthodes de calcul. En effet, la méthode Hartree Fock (HF) contrairement à la DFT ne prend pas en compte la corrélation électronique ce qui implique que les énergies obtenues par des calculs HF seront plus élevées et donc moins proches de la valeur réelle (théorème des variations). Cependant, la DFT qui est une méthode où les orbitales moléculaires sont réintroduites par le formalisme de Kohn et Sham est moins bien adaptée pour décrire la géométrie de ces mêmes orbitales moléculaires. Parmi les méthodes capables de décrire les états excités des molécules, la TDDFT est très probablement celle la plus utilisée actuellement pour l'étude des molécules de taille moyenne et grande.

### IX. Références :

- 1- L. de Broglie, *Ann. Physik* 3, 22 (1925).
- 2- E. Schrödinger, *Ann. Physik* 84, 361 (1926).
- 3- M. Born et J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik* 84 (1927).
- 4- J. C. Slater, *Phys. Rev.* 34, 1293 (1929).
- 5- W. Pauli, *Z. Physik.* 31, 765 (1925).
- 6- D. R. Hartree, *Proc. Cam. Phil. Soc.* 24, 89 (1928).
- 7- V. Z. Fock, *Z. Physik.* 61, 126 (1930).
- 8- A. Szabo et N. S. Ostlund, "Modern Quantum Chemistry". McGraw-Hill, New York (1982).
- 9- C. C. J. Roothan, *Rev. Mod. Phys* 23, 69 (1951).
- 10- G. G. Hall, *Proc. Roy. Soc. (London)* A205, 541 (1951).
- 11- G. Berthier, *J. Chem. Phys.* 51, 363 (1954).
- 12- J. A. Pople et R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* 22, 571 (1954).
- 13- J. C. Slater, *Phys. Rev.* 57, 57 (1930).
- 14- S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc. (London)* A200, 542 (1950).
- 15- E. Clementi, *IBM J. Res et Dev.* 9, 2 (1965).
- 16- J. A. Pople, R. Ditchfield, et W. J. Hehre, *J. Chem. Phys.* 54, 724 (1971).
- 17- J. A. Pople, R. Ditchfield, et W. J. Hehre, *J. Chem. Phys.* 56, 2257 (1972).
- 18- W. Heisenberg, *Z. Physik* 43, 172 (1927).
- 19- P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, 864 (1964).
- 20- M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 76, 6062 (1979).
- 21- M. Levy, *Phys. Rev. A* 26, 1200 (1982).
- 22- W. Kohn et L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 137, 1697 (1965).
- 23- J. Harris et R. O. Jones, *J. Phys. F* 4, 1170 (1974).
- 24- O. Gunnarson et B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* 13, 4274 (1976).
- 25- C. O. Almbladh et A. C. Pedroza, *Phys. Rev. A* 29, 2322 (1984).
- 26- A. Savin, H. Stoll, et H. Preuss, *Theor. Chim. Acta.* 70, 407 (1986).
- 27- J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81, 385 (1951).
- 28- S. J. Vosko, L. Wilk, et M. Nussair, *Can. J. Phys.* 58, 1200 (1980).
- 29- D. M. Ceperley et B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980).
- 30- A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38, 3098 (1988).
- 31- J. P. Perdew et Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33, 8800 (1986).
- 32- N. C. Handy et A. J. Cohen, *Mol. Phys.* 99, 403 (2001).

- 33- J. P. Perdew et Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 244 (1992).
- 34- J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- 35- A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, vol. 98, 1372, 1993.
- 36- Most Cited Journal Articles 2004 - Chemistry - CAS Science Spotlight "
- 37- P. J. Stevens, J. F. Devlin, C. F. Chabalowski et M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, vol. 98, 11 623, 1994.
- 38- M. Reiher, O. Salomon et B. A. Hess, *Theor. Chim. Acta.*, vol. 107, 48, 2001
- 39- Boese, A. D.; Handy, N. C. *Journal of Chemical Physics*, 116 [22], 9559-9569, (2002).
- 40- Tozer, D. J.; Handy, N. C. *Journal of Chemical Physics*, 109 [23], 10180-10189, (1998).
- 41- Gruening, M.; van Gisbergen, S. J. A.; Baerends, E. J. *Journal of Chemical Physics*, 114 [2], 652-660, (2005).
- 42- Becke, A. D. *Journal of Chemical Physics*, 98 [7], 5648-5652, (1993).
- 43- Becke, A. D. *Journal of Chemical Physics*, 104 [3], 1040-1046, (1996)
- 44- E. Runge and E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.*, 1984, 52, 997.
- 45- Lee C, Yang W, Parr Rg, *Phys Rev, B*, 37, 1988, 785.
- 46- V.N. Staroverov, G.E. Scuseria, J. Tao, J.P. Perdew, *Physical Review. B* 69, 2004, 075102.
- 47- A. J. Cohen and N. C. Handy, *Mol. Phys*, 99, 2001, 607-15.
- 48- A. D. Becke, *J. Chem. Phys*, 98, 1993, 5648.
- 49- C. Adamo, M. Cossi, V. Barone, *Theo. Chem.* 493, 1999, 145.
- 50- A.D. Boese And J. M. L. Martin, *J. Chem. Phys.*, 121, 2004, 3405-16.
- 51- Y. Zhao, D. G. Truhlar. *Acc. Chem. Res.* 2008, 41, 157.
- 52- T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* 393, 2004, 51.
- 53- Y. Zhao, R. Peverati, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* 110, 2006, 13126.
- 54- R. van Leeuwen, *Phys. Rev. Lett.*, 1999, 82, 3863.
- 55- R. van Leeuwen, Key concepts in time-dependent density-functional theory, *Int. J. Mod. Phys. B* 15, 1969 (2001).
- 56- R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford Univ. Press, Oxford, 1994.
- 57- J. P. Foster et F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 102, 7211, 1980.
- 58- R. McWeeny et G. Del Re, *Theor. Chim. Acta.*, vol. 10, 13, 1968.
- 59- J. E. Carpenter et F. Weinhold, *J. Mol. Struct.*, vol. 169, 41, 1988.
- 60- K. V. Mikkelsen, H. Ågren, *J. Mol. Struct. (Theochem)*. (1991), 234, 425.
- 61- C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *Chem. Rev.* (1999), 99, 2161.
- 62- P. E. Smith, B. M. Pettitt, *J. Phys. Chem.* (1994), 98, 9700

- 63- M. Z. Born, *Z. Phys.* 1920, *1*, 45-48.
- 64- L. Onsager *Electric Moments of Molecules in Liquids*, Vol. 58 1936, pp. 1486-1493.
- 65- J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* 1939, *7*, 911-919.
- 66- S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.* 1981, *55*, 117-129.
- 67- J. L. Pascual-Ahuir, E. Silla, J. Tomasi, R. Bonaccorsi, *J. Comput. Chem.* 1987, *8*, 778-787.
- 68- C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *Elsevier, Amstersam*, 1994.
- 69- C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *Chem. Rev.* 1999, *99*, 2161-2200.
- 70- R. A. Pierotti, *Vol. 67* 1963, pp. 1840-1845.
- 71- R. A. Pierotti, *Chem. Rev.* 1976, *76*, 717-726.
- 72- D. Rinaldi, B. J. Costa Cabral, J.-L. Rivail, *Chem. Phys. Lett.* 1986, *125*, 495-499.
- 73- F. M. Floris, J. Tomasi, J. L. Pascual Ahuir, *J. Comput. Chem.* 1991, *12*, 784-791.
- 74- C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, *113*, 8305-8311.
- 75- C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Comput.-Aid. Mol. Design* 1992, *6*, 629-666.
- 76- F. J. Luque, M. Bachs, M. Orozco, *J. Comput. Chem.* 1994, *15*, 847-857.
- 77- I. Tuñón, M. F. Ruiz-López, D. Rinaldi, J. Bertrán, *J. Comput. Chem.* 1996, *17*, 148-155.

***Chapitre III***  
***INVESTIGATION***  
***THÉORIQUE SUR LES***  
***MOLÉCULES PUSH-PULL***

---

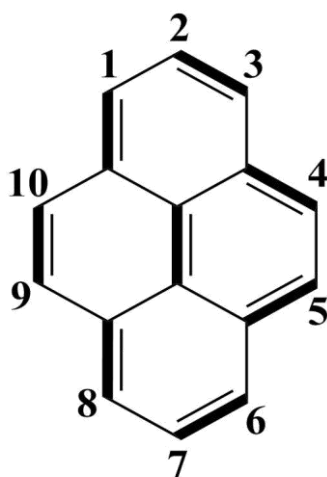
### I. Introduction

Au cours des dernières années récente, les propriétés optiques non linéaires (ONL) des matériaux organiques actifs en ONL [1-2] ont attiré l'attention des chercheurs en raison de leurs utilités dans le domaine de la photonique et l'optoélectronique [3-5] et beaucoup plus sont utilisés dans la sophistication des techniques lasers [6], et le traitement d'image dynamique [7]. Ces matériaux se diffèrent par leurs propriétés telles que les matériaux organiques, inorganiques et organométalliques [8-11]. De nombreuses recherches ont été effectuées sur les matériaux organique a titre d'exemple les hydrocarbures aromatiques polycycliques HAP (également appelés hydrocarbures aromatiques polynucléaires) [12-15].

### II. Les Hydrocarbures Aromatique polynucléaires (HAP)

représente une série d'hydrocarbures dont les atomes de carbone sont disposés en anneaux benzénique fermés unis les uns aux autres sous forme de groupes (4 à 7 noyaux benzéniques), la structure résultante est une molécule où tous les atomes de carbone et d'hydrogène se situent dans un plan, leur caractéristiques physiques et chimiques rendent ces molécules éligibles en tant que pont  $\pi$ -conjugué [16] nommé chromophore dans les molécules push-pull [17], ces dernières sont caractérisés par un pont  $\pi$ -conjugué lié à un groupement donneur et attracteur [18], ce comportement engendre un transfert de charge intramoléculaire TCI [19-21] qui est lié fortement à la réponse ONL.

Dans la gamme de HAP, on distingue le pyrène de formule ( $C_{16}H_{10}$ ), organisé en quatre noyaux benzéniques fusionnés [22-23] (figure 01).



**Pyrène ( $C_{16}H_{10}$ )**

*Figure.01 : Représentation 2D du pyrene.*



Le pyrène et ses dérivés substitués attirent une attention considérable dans le domaine de l'ONL à cause de leurs TCI remarquables, dont ils ont été fréquemment utilisés comme matériaux dans des diodes électroluminescentes organiques (OLED) émettant, transistors organiques à effet de champ (OFET) et cellules organique photovoltaïque (OPV) [24-25].

Par définition la réponse ONL s'articule sur l'échange en terme de charge entre l'attracteur et le donneur, cet échange est lié à plusieurs facteurs sont : le gap énergétique ( $\Delta E = \epsilon_{\text{LUMO}} - \epsilon_{\text{HOMO}}$ ), l'occupation  $\pi^*/\pi$ , la distance de la liaison centrale dans le chromophore, la BLA (bond length alternance),  $E_2$  énergie de stabilisation (délocalisation), les paramètres des transitions électroniques, polarisabilité  $\alpha$ , le paramètre le plus important en valeur d'échange c'est l'hyperpolarisabilité première statique  $\beta_0$  et le moment dipolaire statique  $\mu_0$  [26-29].

### II.1. Au coeur de la bibliographie.

Plusieurs travaux expérimentaux et théoriques ont été faits sur les dérivés de pyrène dans différent domaine dans le but d'avoir des informations utiles sur la concordance entre les propriétés structurales et électroniques.

Nous allons cités quelques travaux sur les dérivés du pyrène, une étude théorique basé sur la théorie de la densité fonctionnelle DFT utilisant la fonctionnelle B3LYP combiné avec la base 6-31g (d, p) a été faite sur le pyrène mono substitué en position -1 par différent groupement ( $R = \text{OH}, \text{NH}_2, \text{CN}, \text{CH}_2\text{NH}_2, \text{C}_6\text{H}_6\text{NH}_2$ ), cette étude montre que la géométrie du pyrène est influençable par la substitution, qui a été prouvé par le paramètre du moment dipolaire [30].

Une autre étude théorique sur la molécule de pyrène tétra substitué en postions 1, 3, 6,8 par (un halogène=fluor, chlore, brome) par la théorie de la densité fonctionnelle DFT utilisant la B3LYP /6-31g (d,p), les résultats ont montré les électronégativités des groupements halogènes étudiés sont proportionnelle aux polarisabilités moyennes correspondantes[31].

En plus il ya plusieurs travaux qui ont été effectué sur le pyrène dans le domaine des cellules solaire (les cellules photovoltaïques) qui montrent que la mobilité des charge dépend fortement par la nature du pont utilisées.

Une étude expérimentale sur les dérivés de pyrène mono substitué par un groupement furyl en position 1 et bi-substitué (1,6), tri-substitué (1, 6 ,8) et tétra-substitué (1, 3, 6, 8), a montré que le transfert de charge dépend du degré de substitution du noyau de pyrène c'est à dire que le gap énergétique est inversement proportionnelle aux nombres des substituant rajoutés [32-34].

Les paramètres thermodynamique sont primordial dans l'étude ONL, ces dernières sont influençables par le nombre des substituant et leurs natures ajoutés au pyrène [35].

Sachant que la diminution du gap énergétique fait augmenter le paramètre TCI, en l'occurrence *Bin-Bin Ma et all* ont montré que la forme trans de la molécule de 2,7-di-tert-butylpyrene-4, 5, 9,10-tetraone donne un écart énergétique  $\Delta E$  plus faible que la forme cis [36]. En plus dans les travaux de *Rong Rujkorakarn et all* ont montré que l'efficacité du TCI entre l'attracteur et le donneur sur l'annaux de pyrène dépend de la distance entre eux. [37]. *Malgorzata Makowska-Janusik et all*, ont montré que l'hyperpolarisabilité  $\beta$  dépend non seulement de la force de donneur et d'accepteur, mais aussi de la nature du pont  $\pi$ -conjugué par lesquels ils interagissent.

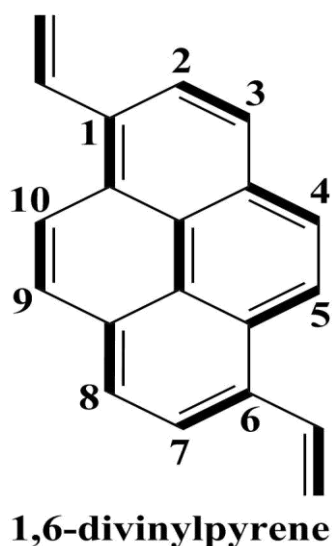
En rassemblant les informations citées ci-dessus, nous pouvons conclure que les recherches impliquant le pyrène sont nombreuses et variées a cause de leurs caractéristiques physico-chimiques qui rendent le pyrène un composé potentiellement attractif pour des dispositifs de transfert de charge, tout cela nous a conduits à mettre le pyrène comme étant un chromophore dans une molécule push-pull.

Notre but dans cette thèse est basé sur la conception d'une nouvelle classe de matériaux organiques actif en optique non lineaire(ONL), en respectant les critères les plus importants de la non linéarité, tels que la planéité des systèmes, leur environnement asymétrique électronique assuré par l'opposition de groupements donneurs et accepteurs assez significants, en plus, la présence d'un moment dipolaire élevé et d'une première hyperpolarisabilité importante. Ces systèmes sont réalisées à la base de la molécule de pyrène allongé par une double liaison dans la position 1.6 borné avec deux groupement accepteur et donneur.

Un de ces systhème c'est le 1,6-divinylpyrene dénomé (1,6 DVP) dans la suite du travail (figure 02).

Notre étude théorique, en premier lieu s'articule sur une analyse de l'influence des différentes méthodes de calcul en particulier la DFT et MP2, HF sur ce genre de chromophores (1,6 DVP). Par la suite, une combinaison d'un jeu de groupements donneurs (D) et accepteurs (A) d'électrons est testée aux extrémités de notre modèle. D'autre part, la multiposition existante dans l'anneau du pyrene attiré extensivement l'attention de les tester, afin d'examiner l'effet de la position de la paire D/A sur la première hyperpolarisabilité.

La seconde partie de cette étude est dévouée sur l'effet du solvant sur notre modèle Push-pull en utilisant l'approche PCM dans différent solvant touchant tous les types polaire, apolaire... , a fin d'avoir déterminé le  $\Delta G$  de solvation, dans le but de repéré le solvant spécifique. Les paramètres des états excités de la molécule choisis dans chaque solvant ont été déterminés par la théorie de la densité fonctionnelle dépendante du temps TD-DFT DFT.



*Figure .02 :1,6-divinylpyrene di-substitué.*

### III. Méthodologie (Computational details):

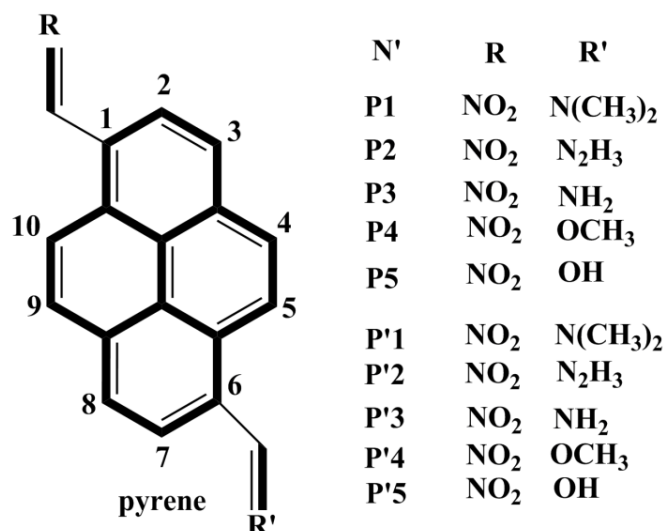
L'ensemble des calculs entrepris dans ce chapitre a été réalisé par le programme Gaussian09 [38] et les résultats ont été analysés avec le programme de visualisation Gaussview5.0 [39].

L'optimisation des géométries moléculaires ont été réalisée dans la phase gazeuse en ignorant les contraintes de la symétrie pour tous les modèles de dérivés du 1,6-divinylpyrene (1,6 DVP) (Figure.2) disubstitué par ungroupement donneur (N<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)) et un groupemet accepteur (NO<sub>2</sub>) avec B3LYP qui a été choisie,car plusieurs investigations l'aient considéré comme assez pratique et raisonnable afin de s'approcher des résultats expérimentaux en term structurale ( distance ,angle,.....)[40-41,43].

Les géometrie de départ ont été réoptimisé avec différente fonctionnelle hybride (échange-corrélation) [ voir leur formule dans la chapitre II] sont comme suit : M06L [42],B3LYP [43], PBE0 [44], BMK [45], BHHLYP [46], M06-2X [47], CAM-B3LYP [48], M06-HF [49], classé par ordre croissant en pourcentage d'échange de Hartree Fock (HF) correspondants classé comme suit :0% , 20%, 25%, 42% ,50%, 54%, 65%, 100% [50-53] combinée avec la base cc-pvdz (Correlation-Consistent Polarized Valence Double Zeta),et les fonctions d'onde Møller Plesset perturbation du second ordre (MP2) [54] utilisé comme référence [55-61] parce qu'elle appartient aux méthodes ab initio(Ab initio quantum chemistry methods) [62] ,sachant que les méthodes de poste Hartree-fock produisent des meilleurs résultats plus proche

de l'expérimentale. Des calculs de fréquence ont été lancés pour vérifier que toutes les géométries optimisées sont réellement des minima.

Une étude comparative a été fait entre la méthode MP2 et les fonctionnelles citées avant en valeurs des paramètres ONL en phase gazeuse. Sur la base du fonctionnelle choisie combiné avec la base cc-pVDZ, nous avons effectué des calculs sur la molécule de 1,6 DVP par différents attracteurs combinés avec différents donneurs pour localisé le meilleur attracteur ainsi que meilleur donneur (figure 03).

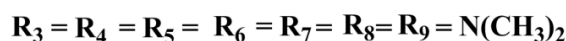
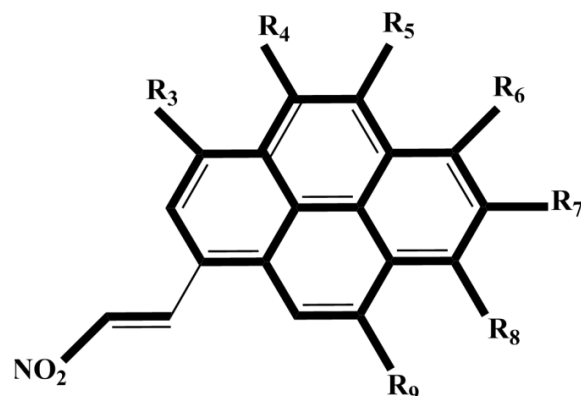


*Figure. 03 : 1,6-divinylpyrene avec différente donneurs et accepteurs.*

En outre le choix de l'attracteur et le donneur était basé sur les travaux de Zuzana Benkovic et all [63], et N.S. Labidi et all [64].

A noter que généralement dans la majorité des travaux, les groupements accepteurs les plus fréquemment rencontrés sont les groupements : nitro, cyano (NO<sub>2</sub>, CN...) [65], Les groupements donneurs les plus couramment utilisés sont (NH<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, OH, N<sub>2</sub>H<sub>3</sub>....) [66].

En suite nous avons effectué des calculs par la même fonctionnelle choisie combiné avec la base cc-pVDZ sur la molécule push-pull sélectionné en plusieurs positions sur l'anneau de pyrène (n=3,4,5,6,7,8,9), de telle sorte que nous avons fixés l'accepteur sur la position -1 et nous avons variés la position du donneur lié avec le doublet sur le tour de l'anneau (figure 04), afin d'avoir l'effet de la position sur l'amélioration des paramètres ONL.



*Figure.4 :1,6-divinylpyrene dans différent position.*

La partie finale a été consacrée sur l'effet du solvant sur la molécule étudiée, dont nous l'avons fait soumettre sous l'influence de plusieurs solvants en tenant compte la nature du chaque solvants polaires ou bien non polaires sont classé comme suit :DMSO (Diméthylsulfoxyd) ,1,4-DIOXANE, THF (Tétrahydrofurane) ,WATER , CHLOROFORME, ACETONE, METHANOL , ACN (Acétonitrile) par la méthode IEFPCM (polarisable Modèle continuum) [67], la fonctionnelle CAM-B3LYP et la base aug-cc-pVDZ [68], cette étude consiste à la détermination du solvant spécifique.

Le choix du solvant a été fait par des calculs de paramètres thermodynamiques excepté l'énergie de Gibbs de solvation ( $\Delta G_{\text{solv}}$ ),ce paramètre a été calculé par la SMD [69], parce que d'après la littérature généralement le choix du solvant s'articule sur les paramètres suivant :constante diélectrique du solvant [70], polarité du solvant [71], l'effet bathochrome [72] et la force d'oscillateur [73],mais ce n'est pas dans tous les cas que ca coïncide avec ces paramètres.

Les paramètres des états excités de la molécule choisis dans chaque solvant ont été déterminés par la théorie de la densité fonctionnelle dépendante du temps TD-DFT [74].

Les paramètres des états excités déterminés sont : les longueurs d'ondes maximales  $\lambda_{\text{max}}$ , les forces d'oscillateurs (f), les pourcentages d'excitations (%), moment dipolaire ( $\mu$ ) et les gaps énergétiques ( $\Delta E$ ).

Les paramètres ONI ( $\mu$ ,  $\alpha$  et  $\beta$ ) cités en dessus sont calculé à l'aide des équations bien définie sont comme suit :

Le moment dipolaire total peut être calculé par l'équation suivante:

$$\mu = \sqrt{(\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)} \quad (1)$$

L'équation correspondante au calcul de la polarisabilité est comme suit:

$$\alpha = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (2)$$

L'hyperpolarisabilité est calculé par le logiciel gaussian 09 suivant la matrice 6x3 réduite à 10 diagonalisée a cause de la symétrie sont comme suit [75]:

$$\beta = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad (3)$$

D'où ;

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

$$\beta_z = \beta_{zxx} + \beta_{zyy} + \beta_{zzz}$$

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

Par définition les paramètres relié au transfert de charge TCI [E(2),  $\Delta E$  (gap)] sont définie par les expressions suivante [76] :

L'énergie de délocalisation E(2) qui représente les interactions donneuses (i) - accepteurs (j),

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

D'où  $q_i$  est l'occupation de l'orbitale donneuse,  $\epsilon_i$  et  $\epsilon_j$  sont les éléments diagonaux (énergies des orbitales) et  $F(i,j)$  est l'élément (off)-diagonal de la matrice Fock.

## IV. Résultats & discussion

### IV.1. Choix de la fonctionnelle

Afin d'identifier la fonctionnelle la plus adapté pour calculer les paramètres ONL sur quelques séries de molécules push/pull dénommées (P1, P2, P3, P4, P5) (figure03), en particulier l'hyperpolarisabilité première statique  $\beta_0$ , pour avoir une meilleur description sur notre chromophore en terme d'échange électronique intramoléculaire.

De nombreuses familles de fonctionnelles ont été testées avec la base cc-pVDZ, Afin de toucher tous les différents pourcentages en termes d'échange de Hartree-Fock entre 0% jusqu'à 100%. Il s'agit des hybrides globales comme M06-L, B3LYP, PBE0, BMK, BHLYP, M06-2X, M06-HF, et des fonctionnelles hybrides comme (Coulomb-attenuated) CAM-B3LYP contenant des quantités d'échanges exact fixes respectivement comme indiqué ci-dessus, pour voir l'effet de l'échange sur les paramètres ONL, et de faire le choix de la fonctionnelle qui pourrait être employée pour réaliser les calculs ultérieurs.

## Investigations théorique sur les molécules push pull

En l'absence de données expérimentales avec lesquelles une comparaison peut avoir lieu avec nos résultats théoriques, nous avons jugé utile de prendre la méthode MP2 (Møller Plesset perturbation du second ordre combiné avec la base cc-pVDZ) comme référence.

La méthode MP2 a été utilisé comme référence pour tirer les pourcentages d'erreurs entres les valeurs des hyperpolarisabilités calculé par ces différents fonctionnelles. Les resultats obtenus sont reportés dans le (Tableau.1).

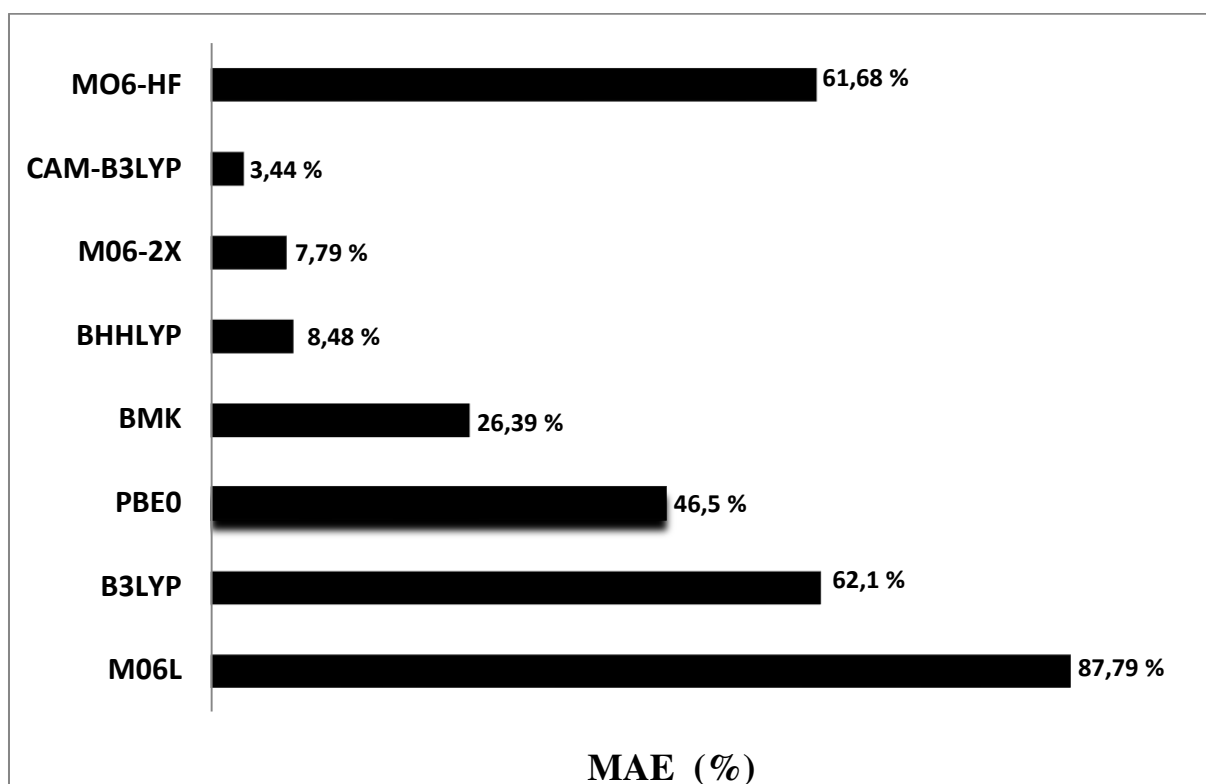
**Tableau III.1** :Les pourcentages d'erreur moyenne absolue (MAE%) del'hyperpolarisabilités Statique (\* 10<sup>-30</sup> esu) calculé par les différentes fonctionnelles sélectionnées(DFT) et la méthode HF. Les valeurs obtenues avec la méthode MP2 sont utilisées comme références.

Méthod	M06-L	B3LYP	PBE0	BMK	BHHLYP	MO6-2X	CAM-B3LYP	MO6-HF	HF	MP2
%XC	0	20	25	42	50	54	(0-65)	100	-	-
P1	217.28	189.20	172.55	148.06	101.37	103.99	107.16	42.87	30.79	105.72
P2	163.17	144.09	131.01	111.70	82.36	83.3	86.96	36.33	26.98	88.91
P3	151.93	136.28	123.39	10.01	78.68	79.46	83.39	34.2	25.65	85.62
P4	139.77	114.54	102.37	88.02	63.89	64.27	67.32	25.74	20.77	71.89
P5	118.68	100.64	90.27	79.22	58.86	57.82	61.69	22.93	20.21	66.65
MAE	87.79	62.10	46.50	26.39	8.48	7.79	3.44	61.68	70.27	-

D'après le **Tableau.1**, on constate que, globalement les fonctionnelles caractérisées par un pourcentage d'échange de Hartree-Fock, respectivement de 0%,20% ,25%,42% et 100%, fournit la (MAE) le plus grand par rapport a la référence (MP2) ,que celle ayant l'échange entre 50% et 65% ,ce qui souligne l'importance de ce facteur dans les calculs des hyperpolarisabilités premières statique concernant notre chromophore, afin de clarifier cette observation nous avons prit à titre d'exemple l'erreur en valeur absolu présenté par les fonctionnelle M06L, B3LYP, PBE0, BMK, M06HF entre 26% et 89%,alors que les fonctionnelle BHHLYP,MO62X et CAM-B3LYP donnent des valeur en pourcentage entre 8,48%,7.79% et 3,44% respectivement. Suite à ces valeurs et à titre de comparaison entre ces pourcentages on constate que les fonctionnelle : BHHLYP, MO6-2X, CAM-B3LYP et adéquat avec la référence (MP2) en particulier la fonctionnelle CAM-B3LYP qui représente l'erreur le plus petit de l'ordre 3.34% par rapport aux autres, autrement dit les valeurs de de la première hyperpolarisabilité calculé par la fonctionnelle CAM-B3LYP à révélée une concordance avec celle calculé par la méthode MP2. On déduit que la fonctionnelle CAM-

B3LYP serait plus recommandée dans ce genre de calculs concernant notre chromophore, et pour mieux éclaircir notre choix nous avons confirmé que la fonctionnelle CAM-B3LYP est la plus performante, dont nous avons tracé une courbe (figure 05) qui représente l'écart moyenne absolue calculé par différent fonctionnelle en fonction des  $\beta_0$  calculé par rapport à la référence (MP2).

En conclusion, la suite du travail sera menée par la fonctionnelle choisie CAM-B3LYP combiné avec la base cc-pVDZ, de part sa fiabilité et sa cohérence dans ce genre de calculs.



*Fig.5 Erreur Moyen Absolu (EMA) pour différent fonctionnelles en  $\beta$  statique par rapport à la MP2.*

### IV.2 Choix de l'accepteur et donneur

Ce titre est consacré à l'étude du choix de groupements donneurs d'électrons et accepteurs par ordre croissant en termes d'hyperpolarisabilité première statique  $\beta_0$  au niveau de notre chromophore 1,6 (DVP), une série de groupements donneurs-accepteurs d'électrons à été proposés, dans le but de parvenir à cibler l'impact de la combinaison entre le groupement accepteur avec différent groupement donneur et vis-versa sur les paramètres ONL, afin d'identifier le couple Donneur/Accepteur donnant la meilleure valeur de  $\beta_0$ , pour déterminé les extrémités D/A du notre chromophore qui répond le mieux en ONL. Sur les composés



## Investigations théorique sur les molécules push pull

proposés plusieurs ensembles de combinaisons ont été sélectionnés ,dans le Dans le (Tableau.2). nous rapportons les hyperpolarisations  $\beta_0$  statiques ainsi que leurs projections sur les trois axes de coordonnées ( $\beta_x$ ,  $\beta_y$ ,  $\beta_z$ ) ainsi que le moment dipolaire  $\mu_{tot}$  et ses trois projections ( $\mu_x$ ,  $\mu_y$ ,  $\mu_z$ ). Toutes ces valeurs sont calculées pour les molécules P1, P2, P3, P4 et P5 et pour une série analogue pour laquelle le groupe accepteur NO2 est remplacé par un groupe cyano CN conduisant aux cinq molécules supplémentaires; P'1, P'2, P'3, P'4 et P'5.

**Tableau III .2 :** L'hyperpolarisabilités statique  $\beta_0$  (\*  $10^{-30}$  esu),  $\mu$  (Debye), et le gap énergétique  $\Delta_{H-L}$  (eV) calculé par les différents groupements attracteur combiné avec différent groupement donneurs.

Molécules	$\beta_x$	$\beta_y$	$\beta_z$	$\beta_0$	$\mu_x$	$\mu_y$	$\mu_z$	$\mu_{tot}$	(gap)
P1	105.62	18.10	0.62	107.16	10.28	1.65	0.39	10.42	4.77
P2	86.14	11.83	1.34	89.96	-8.33	2.03	-0.16	8.58	4.88
P3	82.30	14.89	0.75	83.39	9.52	2.16	0.88	9.80	5.10
P4	66.46	10.70	0.16	67.32	8.33	0.74	0.82	8.41	5.02
P5	60.79	10.53	0.25	61.69	8.16	0.44	1.02	8.24	5.05
P'1	72.51	11.84	0.62	70.73	9.43	1.68	0.26	9.58	4.78
P'2	57.46	7.29	1.17	57.77	-7.56	1.92	-0.06	7.8	4.88
P'3	54.06	7.99	0.77	52.62	8.71	2.23	0.75	9.20	4.88
P'4	40.88	5.99	0.20	39.71	7.60	0.80	0.74	7.68	5.02
P'5	36.76	5.82	0.20	35.83	7.45	0.50	0.93	7.53	5.05

D'après les résultats du tableau.2, si on compare les valeurs de  $\beta_0$  statique calculé pour les différentes séries de composés on constate la hiérarchie suivante:

$\beta_0$  (P1) >  $\beta_0$  (P2) >  $\beta_0$  (P3) >  $\beta_0$  (P4) >  $\beta_0$  (P'1) >  $\beta_0$  (P5) >  $\beta_0$  (P'2) >  $\beta_0$  (P'3) >  $\beta_0$  (P'4) >  $\beta_0$  (P'5), de plus on constate que la réponse en présence du l'accepteur [ NO2] combiné avec le groupement donneur [N(CH3)<sub>2</sub>] et toujours dominante par rapport à l'attracteur CN combiné par même donneur, cette différence est liée a la puissance d'échange électronique entre les deux paire (A/D) , donc en peut considéré [NO2 / N(CH3)<sub>2</sub>] comme un excellent couple dans ce ce genre de molécule push-pull.

Ces résultats indiquent que cette classe de molécules dans laquelle les deux extrémités consistent en des groupements donneurs en particulier N(CH3)<sub>2</sub>, et des groupements

accepteurs (NO<sub>2</sub>) peut être considérée comme très utile dans les applications ONL, car elle reproduit des premières hyperpolarisabilités statique  $\beta_0$  aussi importantes.

Une autre constatation concernant le gap énergétique, pour les accepteurs (NO<sub>2</sub>) et (CN) combiné avec même groupe donneur [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] a donné les meilleures valeurs de  $\beta_0$  résumé par des valeurs du gap les plus faibles.

Les éléments de la matrice de  $\beta$  qui sont  $\beta_x$ ,  $\beta_y$  et  $\beta_z$  mentionnés sur le tableau 2, révèlent une forte réponse sur l'axe x évalué par les valeurs les plus élevées de la première hyperpolarisabilité pour toutes les molécules étudiées, c'est-à-dire que la délocalisation est unidirectionnelle sur l'axe x. la même remarque pour les éléments des moments dipolaires qui correspondent aux molécules citées avant.

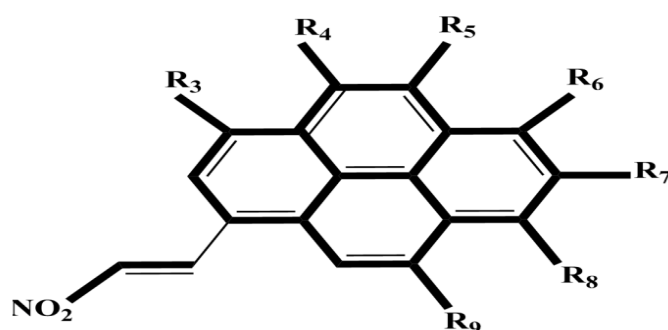
En conclusion seule le groupement accepteur (NO<sub>2</sub>) et le groupement donneur [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] sera pris en compte dans nos investigations complémentaires sur l'effet de la substitution de ces dernières sur le multisite dans l'anneau du pyrène.

### IV.3 .Effet de la substitution multisite sur le système pyréné aromatique

Notre études antérieures sur la molécule de 1.6 (DVP) et ses dérivés à montré que les propriétés ONL sont affectés par les substituant. Puisque la molécule de Pyrène a également des positions possibles, nous pourrions testés ces différents positions dans le but de décrire l'effet du position sur les paramètres ONL. Afin d'avoir tiré la meilleure position.

Dans la présente nous avons étudié théoriquement l'effet du position sur les paramètres ONL par variation du groupement R : Donneur sur l'anneau de pyrène (Fig. 4). Les molécules obtenues sont dénommées comme suit : (1.3 DVP, 1.4DVP, 1.5DVP, 1.6DVP, 1.7DVP, 1.8DVP, 1.9DVP). Dont nous avons utilisé La fonctionnelle CAM-B3LYP combiné avec la base cc-pVDZ comme méthode de calculs.

Les résultats obtenus en phase gazeuse sont reportés dans le Tableau.3 : Les numérotations des molécules reportées sur le tableau.3. sont en accord avec les numérotations reportées sur la (Figure.4).



*Figure.4 : 1,6-divinylpyrene dans différent position.*

**Tableau III.3 :**  $\alpha$  ( $10^{-24}$  esu),  $\beta_0$  ( $10^{-30}$  esu),  $\mu$  (Debye), gap (eV),  $\pi^*/\pi$ , E(2) énergie de délocalisation (Kcal/mol),  $\Delta E$  énergie relative (Kcal/mol), Na-Nd ( $^{\circ}$ ) distance entre accepteur et donneur calculé par CAM-B3LYP/cc-pVDZ pour différent position

Position	$\alpha$	$\beta_0$	$\mu$	Na-Nd	gap	$\pi^*/\pi$	E(2)	$\Delta E$
<b>1.3DVP</b>	46.15	39.00	7.80	8.63	4.923	0.107	45.81	3.67
<b>1.4 DVP</b>	45.81	43.21	7.46	9.76	4.946	0.105	44.29	4.14
<b>1.5 DVP</b>	48.19	98.11	10.09	12.59	4.937	0.109	46.87	3.52
<b>1.6 DVP</b>	49.96	107.16	10.56	13.57	4.782	0.116	54.28	1.33
<b>1.7 DVP</b>	48.64	66.29	9.59	13.66	5.048	0.115	52.97	0.00
<b>1.8 DVP</b>	47.85	65.88	7.34	9.84	4.818	0.114	53.92	2.71
<b>1.9 DVP</b>	46.52	46.36	7.18	8.68	4.932	0.110	47.10	3.42

Les resultats du tableau sont reproduits sur les figures ci-dessous, pour mieux éclaircir nos objectif.

La Figure (6a) représente l'évolution de la première hyperpolarisabilité  $\beta_0$  dans différent position sur l'anneau de pyrène.

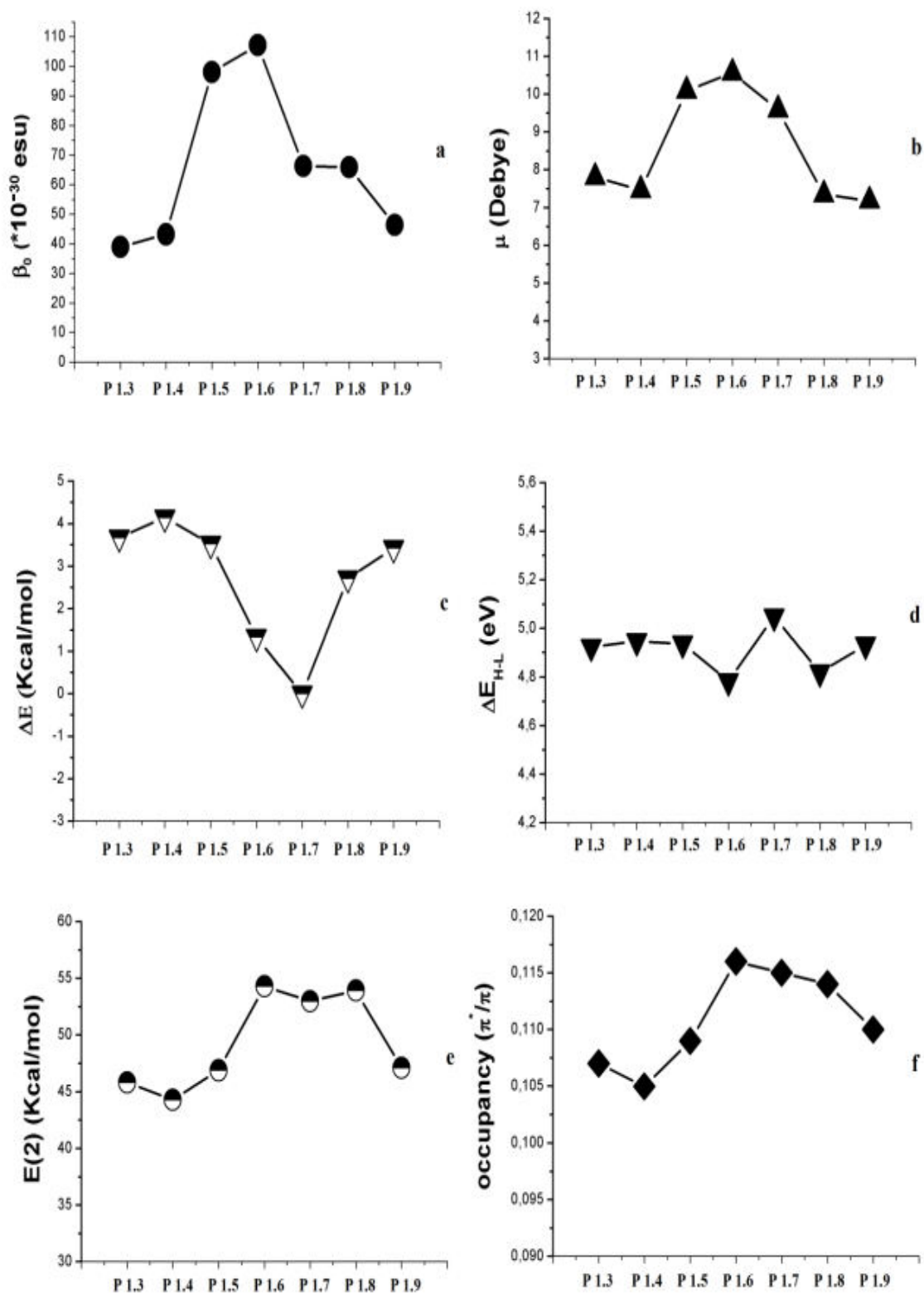
La Figure (6b) représente le moment dipolaire de chaque isomère.

La Figure (6c) représente  $\Delta E$  : l'énergie électronique relative entre les isomères.

La Figure (6d) représente le gap énergétique  $\Delta E_{H-L}$  (les orbitales HOMO : englobent une partie des orbitales  $\pi$  et LUMO : englobent des orbitales  $\pi^*$ ).

La Figure (6e) représente l'énergie de la délocalisation E(2) entre la paire D/A.

La Figure (6f) représente le quotient ( $\pi^*/\pi$ ) de l'occupation par rapport aux positions de substitution (1,3), (1,4), (1,5), (1,6), (1,7), (1,8), Et (1,9).



**Fig.06** (A) Evolution de la première hyperpolarisabilité  $\beta_0$ , (b)  $\mu$  (Debye), (C)  $\Delta E$  énergie électronique relative (kcal / mol), (D) gap  $\Delta E_{H-L}$  (eV), (e)  $E(2)$  (kcal/mol), (F) le quotient  $\pi^*/\pi$  par rapport aux positions de substitution (1,3), (1,4), (1,5), (1,6), (1,7), (1,8), Et (1,9).

Selon les valeurs calculées des hyperpolarisabilités statiques  $\beta_0$ , on observe des variations significatives d'un isomère à l'autre. L'amplitude de la valeur  $\beta_0$  augmente légèrement de l'isomère (1,3) à l'isomère (1,4), et fortement à l'isomère (1,5). Elle acquiert son maximum pour l'isomère (1,6), la différence entre les deux derniers étant relativement faible. Il diminue pour l'isomère (1,7), puis très légèrement pour (1,8), et finalement il diminue significativement pour la nitro-1,9-diméthylamine (DVP).

On observe la même tendance pour le moment dipolaire  $\mu$ , à l'exception de l'isomère (1,4 DVP) (figure 6b). Cette déviation peut être expliquée par un éventuel obstacle stérique qui conduit à des changements structuraux plus importants. Les valeurs du moment dipolaire et de l'hyperpolarisabilité sont étroitement liées à la force de délocalisation des électrons telle que reflétée dans le comportement  $E(2)$  (figure 6e).

Un paramètre de délocalisation électronique plus important conduit à une valeur  $\beta_0$  plus élevée. En fait, ce dernier est directement relié à la distance séparant le groupe accepteur de ( $\text{NO}_2$ ) et le groupe donneur de  $[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$  et donc à la longueur de la voie de délocalisation d'électrons. Par exemple, en considérant l'isomère (1,3 DVP), la longueur de la voie de délocalisation électronique de l'accepteur au donneur par C(2) est faible, Tandis que la longueur par C(9), C(8), est assez longue, et la délocalisation sera atténuée. La combinaison de ces deux phénomènes entraîne une valeur inférieure de l'hyperpolarisabilité de cet isomère. Une valeur intermédiaire (comme dans l'isomère 1,6 DVP) de la distance entre le donneur et l'accepteur semble donner une valeur optimale pour l'hyperpolarisabilité.

D'autre part, le comportement de l'écart d'énergie  $\Delta E_{\text{H-L}}$  (gap), ne suit pas la tendance plus commune d'être à peu près inversement proportionnelle à l'hyperpolarisabilité (Figure 6d). Dans le cas présent, l'écart est presque constant pour les trois premiers isomères correspondant à (1,3 DVP), (1,4 DVP) et (1,5 DVP), après il diminue pour (1,6 DVP) à 4,76 eV. Ensuite, les valeurs augmentent pour les autres dérivés, en particulier pour celui de (1,7 DVP), qui atteint une valeur de 5,05 eV. Cette grande amélioration est attribuée au fait que cet isomère est le plus stable (Figure 6c) avec une énergie inférieure à celles des dérivées (1,8 DVP) et (1,9 DVP), ce qui réduit probablement la délocalisation électronique (Figure 6e).

Le quotient d'occupation  $\pi/\pi^*$  (figure 6f), comme prévu, évolue de façon analogue à l'hyperpolarisabilité, ce qui confirme les affirmations précédentes.

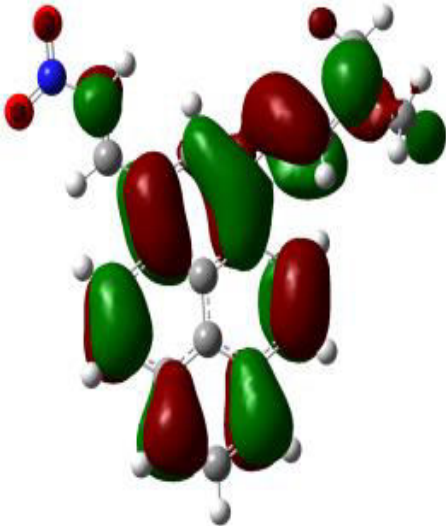
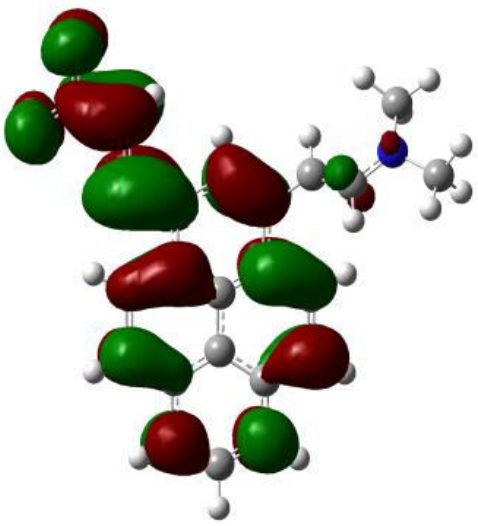
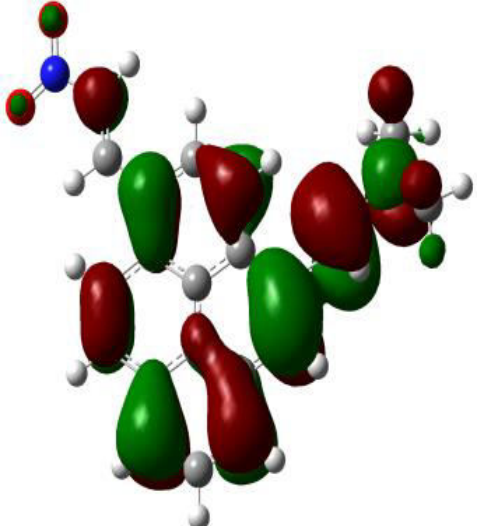
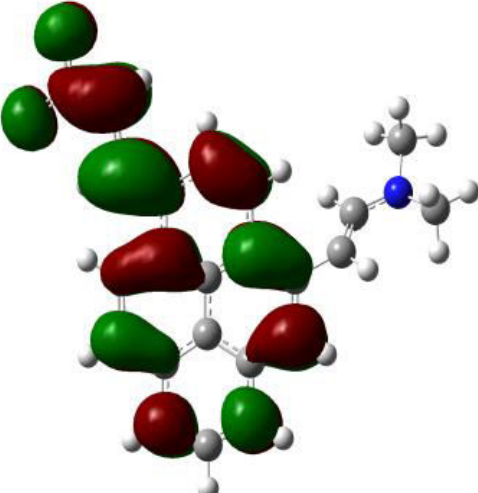
### IV.4 Analyse des orbitales frontières

Des informations complémentaires peuvent être obtenues directement auprès des orbitales HOMO et LUMO, la plus haute occupée et la plus basse vacante: Highest Occupied

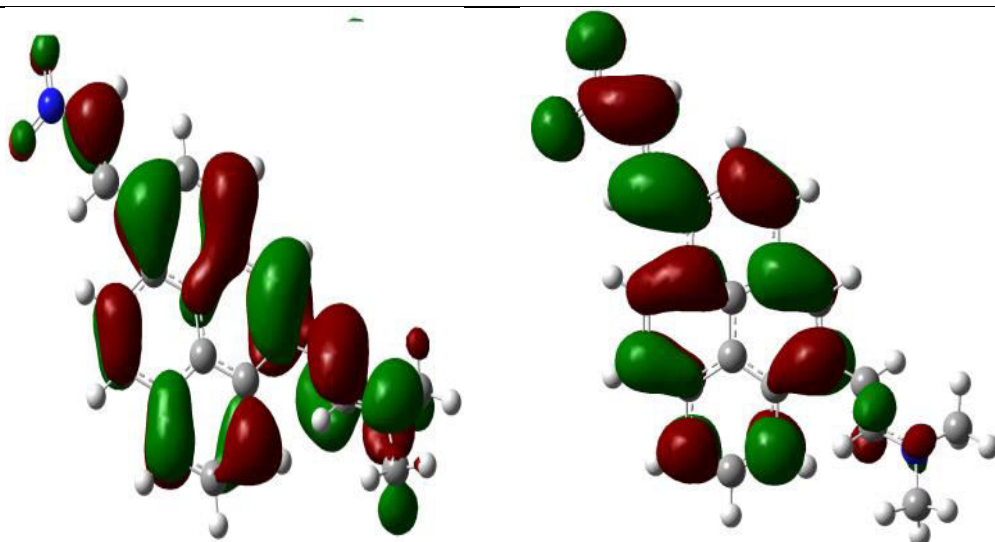
## Investigations théorique sur les molécules push pull

Molecular Orbital (HOMO) et Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO). Les orbitales frontières HOMO/LUMO a permis de mieux élucider les orbitales participants au transfert de charge. Pour une vision plus claire des orbitales impliquées dans le processus de transfert de charge, le (Tableau III.4), représente les orbitales HOMO et LUMO pour chacun des composés.

**Tableau III.4 :** HOMO et LUMO calculés avec CAM-B3LYP / cc-pvdz pour les isomères dérivés de DVP.

position	HOMO	LUMO
1.3 DVP		
$\Delta E_{H-L}$ (eV) = 4.92 (eV)		
1.4 DVP		
$\Delta E_{H-L}$ (eV) = 4.94 (eV)		

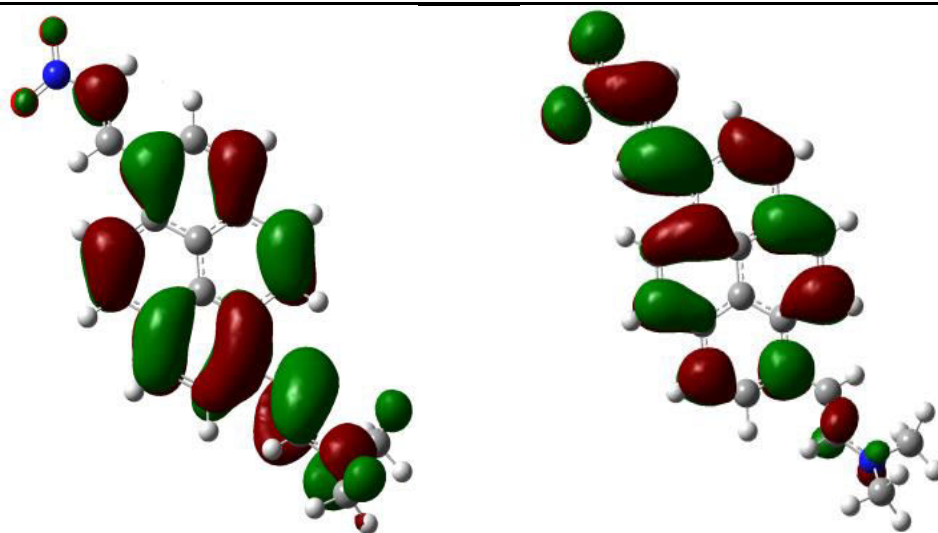
1.5 DVP



$$\Delta E_{H-L} \text{ (eV)} = 4.93 \text{ (eV)}$$

---

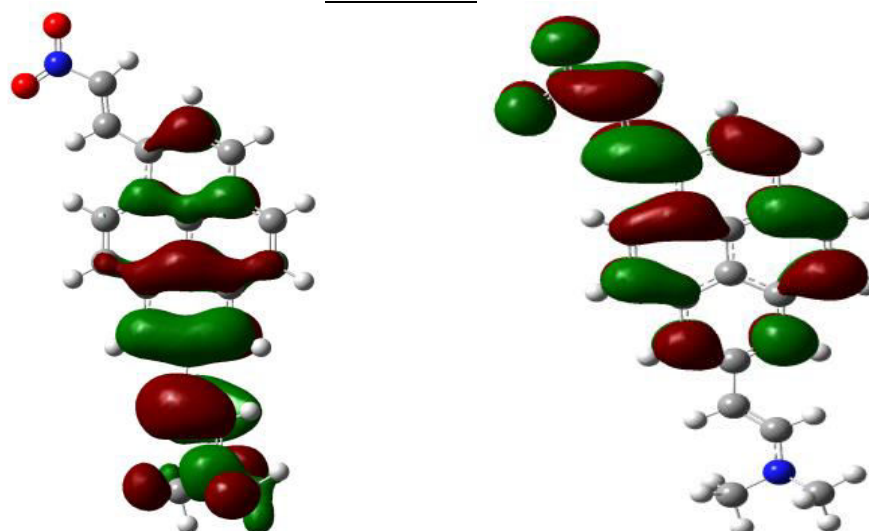
1.6 DVP



$$\Delta E_{H-L} \text{ (eV)} = 4.78 \text{ (eV)}$$

---

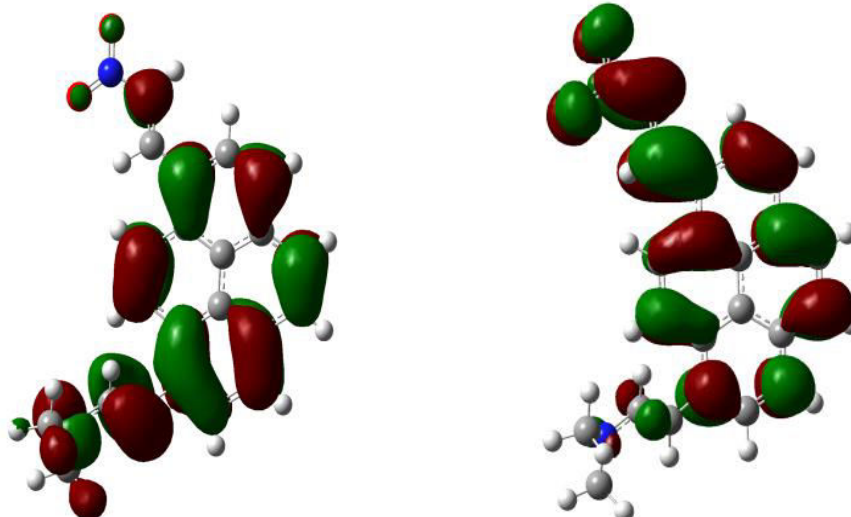
1.7 DVP



$$\Delta E_{H-L} \text{ (eV)} = 5.04 \text{ (eV)}$$

---

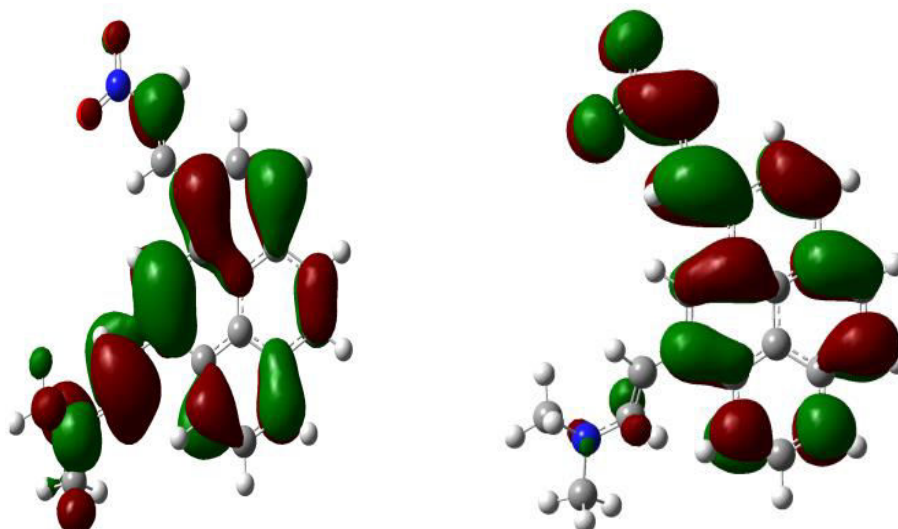
1.8 DVP



$$\Delta E_{H-L} \text{ (eV)} = 4.81 \text{ (eV)}$$

---

1.9 DVP



$$\Delta E_{H-L} \text{ (eV)} = 4.93 \text{ (eV)}$$

---

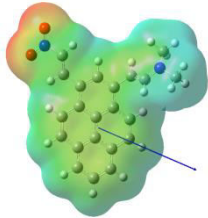
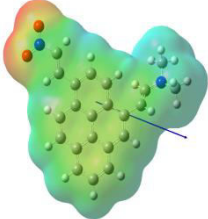
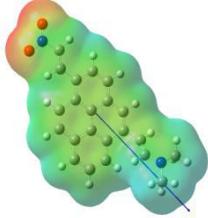
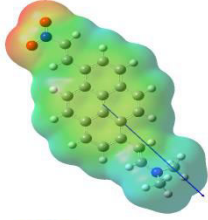
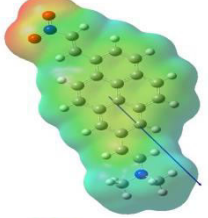
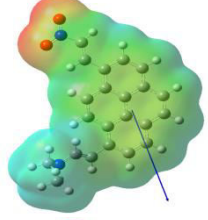
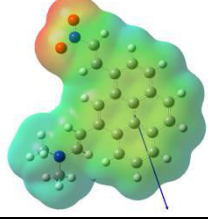
Ici, la densité de charge de l'HOMO est exclue partiellement du groupe accepteur, Tandis que pour celui du LUMO, le groupe de donneur incluant le groupe vinyle lié contribue à peine. Là encore, l'isomère (1,7VDP) est un cas particulier, puisque la densité de charge est complètement exclue du groupe nitro-vinyle pour l'HOMO et semble être réparti symétriquement sur le fragment pyrène et le groupe diméthylvinyle.

Quelques précisions supplémentaires peuvent être obtenues en analysant les surfaces de potentiel électrostatique moléculaire (MESP). Ceci décrit le potentiel dû à la densité de charge totale de la molécule [78]. Les surfaces ESP ont été calculées à une iso-densité qui vaut 0.02 (ua). Les résultats, obtenus pour la phase gazeuse et basés sur les populations orbitales de Mullikan, sont rapportés dans le (tableau III.5)



## Investigations théorique sur les molécules push pull

**Tableau III.5 :** L'hyperpolarisabilité statique  $\beta_0$  ( $\times 10^{-30}$  esu),  $\mu$  moment dipolaire en (Debye), et la totale densité surface tds en (au) classé respectivement et Total des surfaces de densité électronique colorisés par rapport aux valeurs de potentiel électrostatiques moléculaires MESP (isoval=0.0004 ; [mapped with ESP]) sur la base de la population orbitale brut de Mulliken

position	$\beta - \mu - tds$	MESP
	39.00	
1.3 DVP	7.80 $\pm 5.34 \times 10^{-2}$	
	43.21	
1.4 DVP	7.46 $\pm 5.30 \times 10^{-2}$	
	98.11	
1.5 DVP	10.09 $\pm 5.52 \times 10^{-2}$	
	107.16	
1.6 DVP	10.56 $\pm 5.55 \times 10^{-2}$	
	66.29	
1.7 DVP	9.59 $\pm 5.41 \times 10^{-2}$	
	65.88	
1.8 DVP	7.34 $\pm 5.45 \times 10^{-2}$	
	46.36	
1.9 DVP	7.18 $\pm 5.47 \times 10^{-2}$	

Les couleurs de la surface potentiel électrostatique moléculaire est comme suit: la couleur rouge est celle de charge négative, la couleur bleu est celle de la charge positive et la couleur verte est celle de la charge neutre.

Selon les résultats du tableau nous avons enregistré les observations suivantes :

Dans le cas de l'isomère (1,6 DVP), cela se traduit par un moment dipolaire plus important et, simultanément, par une plus grande amplitude d'hyperpolarisabilité, du fait que les groupes D/ A Sont tous deux situés sur le même axe (direction du moment dipolaire). Ceci améliore nettement le transfert de charge à l'intérieur de la molécule.

La répartition des charges indique que lorsque les positions des charges négatives et positives ne sont pas le long de l'axe du moment dipolaire, l'hyperpolarisabilité diminue.

Dans cette section, nous avons confirmé que la position de substitution sur le fragment pyrène affecte fortement la réponse ONL et que les valeurs optimales sont obtenues lorsque les groupes donneur et accepteur sont situés le long de l'axe du moment dipolaire.

### IV.5 Effet de base

Jusqu'à présent, tous les calculs ont été effectués en utilisant l'ensemble de base cc-pVDZ. Afin de vérifier si les premières grandeurs d'hyperpolarisabilité sont sensibles à la variation de l'ensemble de bases, nous avons effectué d'autres calculs en utilisant la méthode CAM-B3LYP Pour le (1.6 DVP) combiné successivement d'une part avec une série d'ensembles de base ; double Zêta, additionnant progressivement d'abord Polarisation et fonctions diffuses postérieures: 6-31G,6-31+G, 6-31G(d),6-31+(d), 6-31G(d,p), 6-31G+(d,p), 6-31++G(d,p), et cc-pvdz.

D'autre part, une deuxième série d'ensembles de bases triples Zêta a été agrémentée par des jeux de fonctions diffuses et des fonctions de polarisation 6-311G, 6-311+G, 6-311G (d), 6-311G (d, p), 6-311++G (d, p) et la base cc-pVTZ.

L'optimisation des géométries moléculaires par la fonctionnelle CAM-B3LYP avec différentes bases ont été réalisées dans la phase gazeuse en ignorant les contraintes de la symétrie.

Le (Tableau III-5) résume les premières hyperpolarisabilités statique à différentes bases concernant les composants suivant les trois axes X.Y.Z comme suit :  $\beta_x$ ,  $\beta_y$  et  $\beta_z$ .

**Tableau III.6 :** Première Hyperpolarizabilités statique ( $\beta_0$ , en unités de  $10^{-30}$  esu) Obtenu pour Nitro 1,6N(DVP) en utilisant la méthode CAM-B3LYP combinée avec différents ensembles de base.

Bases	$\beta_x$	$\beta_y$	$\beta_z$	$\beta_0$
6-31G	161.76	28.84	0.01	164.31
6-31+G	191.87	33.89	0.94	194.25
6-31G(d)	106.55	18.33	0.52	108.12
6-31+G (d)	123.74	20.68	1.48	125.47
6-31G (d,p)	106.55	18.41	0.51	108.13
6-31+G (d. p)	124.35	20.90	1.52	126.11
6-31++G (d. p)	124.03	20.32	1.81	125.70
cc-pVDZ	105.62	18.10	0.62	107.16
6-311G	160.38	30.84	0.41	163.21
6-311+G	184.97	32.89	0.80	187.87
6-311G (d)	98.38	16.64	0.96	99.78
6-311G (d. p)	101.38	17.31	1.00	102.78
6-311+G (d. p)	115.90	20.35	1.42	117.68
6-311++G (d. p)	115.70	19.09	1.69	117.28
cc-pVTZ	103.46	17.66	0.88	104.96

La première observation de ces résultats est, que les hyperpolarisations  $\beta_0$  sont surestimées lorsque ni la polarisation ni les fonctions diffuses ne sont impliquées dans l'ensemble de base tel que 6-31G et 6-311G. L'addition d'une fonction diffuse à ces dernières augmente encore plus les hyperpolarizabilités. De l'autre côté, y compris une ou deux fonctions diffuses conduit à des valeurs pratiquement inchangées pour les hyperpolarizabilités. C'est le cas lorsque 6-31+G (d,p) ou 6-311+G(d,p) sont utilisés comparés à 6-31++G(d,p) ou 6-311++G(d,p). Cependant, lorsqu'aucune fonction diffuse n'est incluse, l'ajout d'une (d) ou de deux (d, p) fonctions de polarisation donne des valeurs d'hyperpolarizabilité très proches, en particulier pour cc-pvdz.

Pour ces derniers, on note une contribution plus faible à  $\beta_y$  par rapport à ceux obtenus avec les ensembles de base 6-31G (d) et 6-31G (d, p). Puisque le transfert d'électrons ne se produit que dans la direction x, il est évident que contribution à  $\beta_0$  est la composante.  $\beta_y$  et  $\beta_z$  doivent être minimales, ce qui est bien produit en incluant des fonctions de polarisation, en particulier avec cc-pVXZ (x = D ou T ). Une diminution insignifiante de  $\beta$  est mesurée lors du déplacement de l'ensemble cc-pVDZ à cc-pVTZ, à en juger alors inutile l'utilisation de cette dernière famille de base afin de réduire le temps de calcul.

### V. Effet de solvant

#### V.1 Choix du solvant

Dans cette partie nous nous sommes intéressés d'analyser l'effet du solvant sur la molécule qui représente une forte réponse en ONL en particulier (1.6 DVP).

Les optimisations de géométrie complètes dans divers solvants cités au dessus en utilisant le modèle de solvation (PCM) Continuum Modèle polarisable, ont été réalisées par la fonctionnelle CAM-B3LYP combiné avec la base aug-cc-pVDZ. On note que la base cc-pVDZ a été remplacé par la base aug-cc-pVDZ, car la cc-pVDZ montre une légère estimation en ce qui concerne la résolution des spectres UV visible cette constatation a été prouvée par Reinhold F. Fink et al [68].

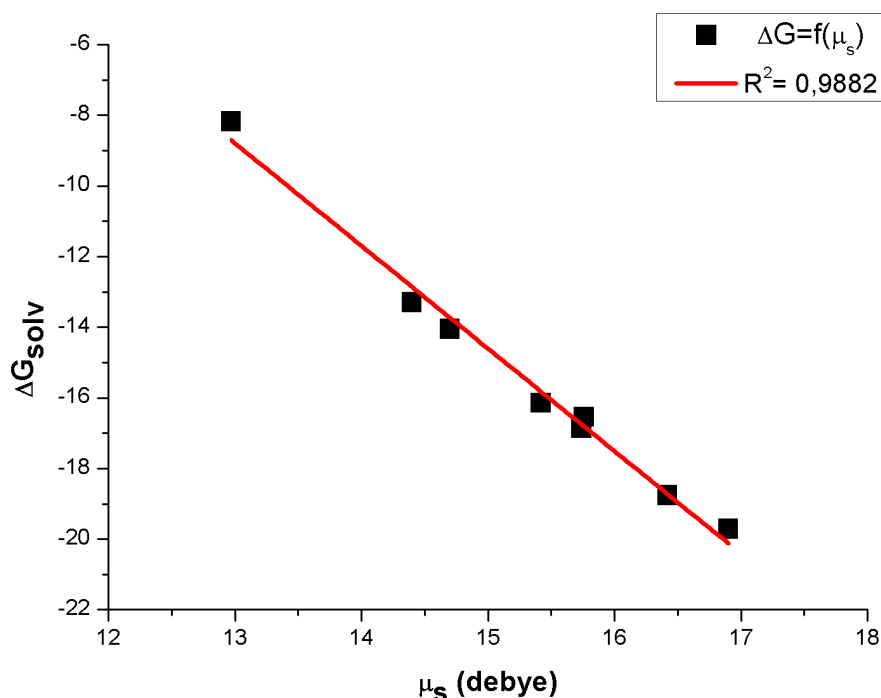
À la suite des optimisations citées avant, nous avons fait des calculs des paramètres thermodynamiques exceptés l'énergie de Gibbs de solvation ( $\Delta G_{\text{solv}}$ ) par le modèle de solvation SMD [79]. Dans le but de déterminer le solvant spécifique de notre molécule.

Les résultats obtenus sont reportés dans le (tableau III.7). L'énergie de Gibbs de solvation  $\Delta G_{\text{solv}}$ , longueur d'onde maximale  $\lambda_{\text{max}}$ , Force de l'oscillateur ( $f$ ), moment dipolaire in vacuum [dans le vide] ( $\mu_{\text{v}}$ ), moment dipolaire in solution ( $\mu_{\text{s}}$ ), température d'ébullition en degré Celsius ( $T^{\circ}$ ) et la constante diélectrique ( $\epsilon$ ).

**Tableau III.7:** l'énergie de Gibbs de solvation  $\Delta G_{\text{solv}}$  (Kcal/mol), avec  $\Delta G_{\text{elec}}$  (totale énergie électrostatique) et  $\Delta G_{\text{non-ele}}$  (totale énergie non-électrostatique), longueur d'onde maximale  $\lambda_{\text{max}}$  (nm), Force de l'oscillateur ( $f$ ), moment dipolaire in vacuum ( $\mu_{\text{v}}$ ) et moment dipolaire in solution ( $\mu_{\text{s}}$ ) en (Debye), température d'ébullition en degré Celsius ( $T^{\circ}$ ) et la constante diélectrique ( $\epsilon$ ).

Solvant	$\epsilon$	$T^{\circ}$	$\mu_{\text{v}}$	$\mu_{\text{s}}$	$\Delta G_{\text{elec}}$	$\Delta G_{\text{non-e}}$	$\Delta G_{\text{solv}}$	$\lambda_{\text{max}}$	$f$
Gaz-phase	-	-	11.02	-	00.00	00.00	-	427	0.9385
Acetone	21	56	12.29	15.42	-16.14	-5.84	-21.98	498	1.0942
Acetonitrile	35.7	82	12.39	15.74	-16.86	-5.05	-21.91	508	1.0953
Chloroform	4.8	61	11.95	14.40	-13.29	-8.42	-21.71	489	1.1408
THF	7.4	66	12.10	14.70	-14.05	-6.35	-20.40	496	1.1224
Ethanol	24	79	12.35	16.42	-18.76	0.18	-18.58	506	1.1026
4-dioxane	2.3	101	11.61	12.97	-8.17	-4.42	-12.59	470	1.1435
DMSO	47	189	12.41	15.76	-16.54	-0.73	-17.27	511	1.1240
Water	78.4	100	12.43	16.90	-19.71	9.58	-10.13	509	1.0903

D'après le tableau .7. On constate que les valeurs de  $\lambda_{\max}$  et  $f$  (Force de L'oscillateur) dans divers solvants indiquant une augmentation significative par rapport à l'état isolé (dans le vide), ceci explique l'effet bathochrome de chaque solvant. Mais notre objectif est de déterminer le solvant spécifique. Donc ces deux paramètres ne donnent pas assez d'information sur le choix du solvant. En outre, on note que le moment dipolaire en solution est plus grand que dans le vide (in vacuum), ce qui revient à l'influence des forces électrostatiques existantes entre soluté et solvant qui sont caractérisées par le moment dipolaire. Cette observation a été éclaircie par la courbe représentée sur (Figure.7), qui révèle une linéarité entre les deux paramètres cités avant avec un coefficient de régression de l'ordre de 0.989.



**Figure.07 :** La relation entre  $\Delta G_{solv}$  et moment dipolaire en solution  $\mu_s$  de la molécule 1.6dvp en différents solvants

Mais les forces électrostatiques ne sont pas suffisantes pour déterminer le solvant spécifique car l'énergie de Gibbs de solvation  $\Delta G_{solv}$  est définie par la somme des forces électrostatiques et des forces non électrostatiques (non polaire) selon l'équation suivante :  $\Delta G_{solv} = \Delta G_{elec} + \Delta G_{non-elec}$  avec ( $\Delta G_{non-elec} = G_{vdw} + G_{cav}$ ) [ $G_{vdw}$ =forces de Van-der-Waal (dispersion et répulsion) et  $G_{cav}$  correspond au coût nécessaire à la création de la cavité contenant le soluté [80], l'addition de cette dernière ( $\Delta G_{non-elec}$ ) a montré la différence dans les solvants polaires protiques en particulier l'eau et l'éthanol ce qui a conduit à

la diminution de  $\Delta G_{\text{solv}}$ , par contre concernant les autres solvants polaire aprotique et apolaire nous avons remarqué une augmentation de  $\Delta G_{\text{solv}}$ . Suite à les observations citées au-dessus nous pouvons déterminer le solvant spécifique pour une meilleure représentation des spectres d'absorption UV-VIS en utilisant les solvants qui possède le  $\Delta G_{\text{solv}}$  les plus élevé en valeur absolu.

En outre, la détermination du solvant spécifique pour reproduire des films avec une très bonne qualité pour des réponses ONL, nous devons tenir compte de plusieurs paramètres telles que le  $\Delta G_{\text{solv}}$  la température d'ébullition du solvant qui devra être faible pour l'évaporer facilement, car les modes opératoires de la préparation des échantillons pour la détermination des propriétés ONL consistent à l'évaporation totale du solvant ajouté à l'échantillon [81,82], donc le solvant qui obéit à ces conditions est le chloroforme possédant un  $\Delta G_{\text{solv}}$  moyennement fort et une température d'ébullition la plus faible. Enfin le meilleur paramètre pour la détermination du solvant spécifique est le paramètre thermodynamique qui est celui de l'énergie de Gibbs de solvation  $\Delta G_{\text{solv}}$ .

### V.2 Effet du solvant sur les transitions électroniques

La spectroscopie est fondamentalement, une discipline expérimentale, et étudie l'absorption, l'émission ou la diffusion de rayonnement électromagnétique par des atomes ou des molécules, le rayonnement électromagnétique couvre un large domaine de longueurs d'onde, allant des ondes radio aux rayons  $\gamma$ , et les atomes ou les molécules peuvent être en phase gazeuse, liquide ou solide, ou bien adsorbés sur une surface solide, situation d'une grande importance en chimie des surfaces. Par contre, la mécanique quantique est une discipline théorique, concernant de nombreux aspect de la chimie et de la physique, en particulier l'absorption électronique (UV-VIS).

Les paramètres des transitions électroniques ont été calculées par la théorie de la densité fonctionnelle en fonction du temps (TD-DFT) avec la fonctionnelle CAM-B3LYP /aug-cc-pvdz, dans le but d'évaluer les spectres uv-vis et pour le calcul des énergies des états excités, pour analyser de manière plus précise la nature des transitions électroniques du notre chromophore, les propriétés solvatochromiques de la molécule 1.6 (DVP) disubstitué ont été étudiées.

Les solvants de cette étude ont été choisis selon leur caractère polaire portique ou polaire aprotique et apolaire. Le solvatochromisme représente la variation du moment dipolaire lors de l'excitation électronique et donc des capacités de transfert de charge.

Les maxima d'absorption enregistrés dans des solvants de différentes polarités et en phase gazeuses sont donnés dans le (Tableau III.8).

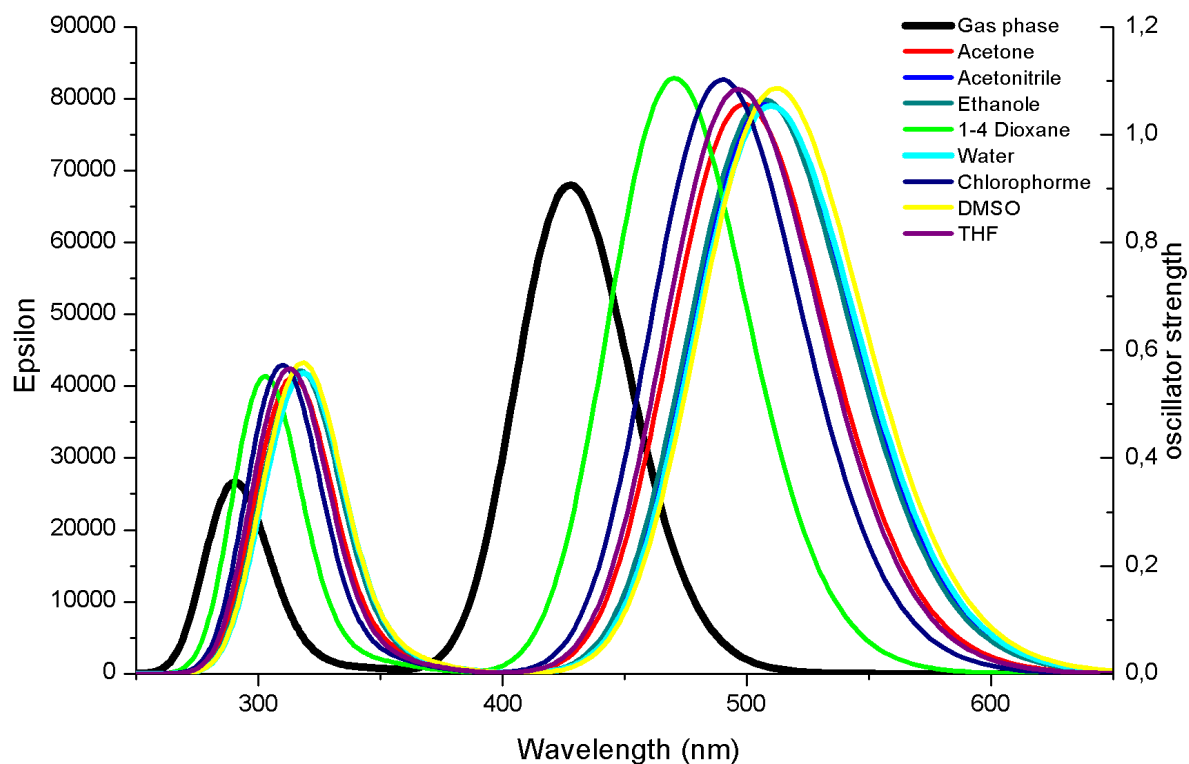
## Investigations théorique sur les molécules push pull

**Tableau III.8 :** Les Énergies d'excitation  $\Delta E_{H-L}$  (eV) calculées avec forces d'oscillateur (f) et principales configurations de transition électronique des états excités de 1.6DVP disubstitué dans le vide et divers solvant. (H = Homo, L = LUMO), le moment dipolaire de transition (en Debye).  $\mu_{TR} = (\mu_{S_n} - \mu_{S_0})$  et la longueur d'onde d'absorption maximale  $\lambda_{max}$  en (nm). La contribution des orbitales moléculaires et en pourcentage (%).

1.6 (dvp)	$\mu_{TR}$	$\Delta E$	$\lambda_{max}$	$F_{oscilateur}$	Transitions	Assignment	% contribution
Gas phase	13.20	2.9015	427	0.9385	H $\longrightarrow$ L	n $\longrightarrow$ $\pi^*$	91
	1.84	4.1720	297	0.1881	H-1 $\longrightarrow$ L	$\pi$ $\longrightarrow$ $\pi^*$	48
Acetonitrile	18.31	2.4409	507	1.0953	H $\longrightarrow$ L	n $\longrightarrow$ $\pi^*$	89
	4.59	3.8469	322	0.4328	H-1 $\longrightarrow$ L	$\pi$ $\longrightarrow$ $\pi^*$	46
Chloroform	18.38	2.5321	489	1.1408	H $\longrightarrow$ L	n $\longrightarrow$ $\pi^*$	89
	4.07	3.9300	315	0.3920	H-1 $\longrightarrow$ L	$\pi$ $\longrightarrow$ $\pi^*$	46
THF	18.34	2.4980	496	1.1224	H $\longrightarrow$ L	n $\longrightarrow$ $\pi^*$	89
	4.28	4.0963	318	0.4093	H-1 $\longrightarrow$ L	$\pi$ $\longrightarrow$ $\pi^*$	46
Ethanol	18.39	2.4459	506	1.1026	H $\longrightarrow$ L	n $\longrightarrow$ $\pi^*$	89
	4.57	3.8526	321	0.4312	H-1 $\longrightarrow$ L	$\pi$ $\longrightarrow$ $\pi^*$	46
4-dioxane	17.69	2.6377	470	1.1435	H $\longrightarrow$ L	n $\longrightarrow$ $\pi^*$	89
	3.39	4.0143	308	0.3334	H-1 $\longrightarrow$ L	$\pi$ $\longrightarrow$ $\pi^*$	46
Acetone	17.96	2.4862	498	1.0942	H $\longrightarrow$ L	n $\longrightarrow$ $\pi^*$	89
	4.22	3.8840	319	0.4021	H-1 $\longrightarrow$ L	$\pi$ $\longrightarrow$ $\pi^*$	48
DMSO	18.93	2.4226	511	1.1240	H $\longrightarrow$ L	n $\longrightarrow$ $\pi^*$	89
	4.68	3.8386	322	0.4407	H-1 $\longrightarrow$ L	$\pi$ $\longrightarrow$ $\pi^*$	46
Water	18.29	2.4326	509	0.0903	H $\longrightarrow$ L	n $\longrightarrow$ $\pi^*$	89
	4.63	3.8392	322	0.4356	H-1 $\longrightarrow$ L	$\pi$ $\longrightarrow$ $\pi^*$	47

Selon les résultats collectés, en premier lieu, on constate que tous les solvants sont efficaces pour réduire l'énergie d'excitation entre HOMO et LUMO dans les deux cas, l'énergie diminue de l'ordre de 2.90 eV à la phase gazeuse allant à 2,42 eV en solution concernant la premier état de transition et de l'ordre de 4.17 eV allant à 3.83 eV pour la deuxième état, avec un écart plus petit marqué dans DMSO dans les deux transition, Donc on peut conclure en terme d'énergie d'excitation que le solvant DMSO est plus adéquat avec notre molécule. En

revanche, concernant la longueur d'absorption  $\lambda_{\max}$  et affectée par le solvant car, les spectres de la molécule 1.6 (DVP) en phase gazeuse et dans différents solvants montrent deux bandes majeures avec des maxima d'absorption. Les spectres d'absorptions sont représentés dans la (Figure III.8).



**Figure III.8** Les spectres d'absorption UV-Vis en phase gazeuse et dans différents solvants de 1.6DVP disubstitué.

Selon la courbe, en termes de valeur de  $\lambda_{\max}$  on constate que tous les solvants présentent des comportements d'absorption presque similaires quelque soit la nature du solvant polaire ou non polaire c'est-à-dire, il n'y a pas de changements significatifs dans une telle longueur d'onde d'excitation avec l'augmentation de la polarité du solvant (augmentation du coefficient diélectrique). En outre les valeurs de  $\lambda_{\max}$  dans divers solvant sont supérieur a celle trouvé dans la phase gazeuse c'est-à-dire il ya un déplacement des bandes vers les grand longueurs d'onde avec une augmentation de l'intensité, ce ci explique que toutes les solvants quelque soit leurs nature ayant même effet bathochrome et hyperchrome. On note que la valeur maximale de  $\lambda_{\max}$  à été observé dans DMSO. Donc on peut conclure que  $\lambda_{\max}$  et inversement



proportionnelle avec l'énergie d'excitation, car l'énergie la plus faible a été trouvée dans DMSO.

Concernant le moment dipolaire de transition  $\mu_{TR}$ , tout le solvant montre une augmentation en termes de valeur de  $\mu_{TR}$  entre la phase gazeuse et en solution (présence du solvant). L'augmentation de moment dipolaire est la preuve de changements électroniques entre le groupement donneur et le groupement attracteur, parce que, à l'état électronique excité la molécule elle est très polarisée, à cause des orbitales HOMO qui sont moitié remplies qui revêtent un caractère électrophile et LUMO a caractère nucléophile cette polarité sera infectée par la nature de chaque solvants.

Par contre à l'état gazeux (isolé) les états excités ne sont pas affectés. Une autre constatation importante concernant les états de transition, on note que les transitions de nature  $n \rightarrow \pi^*$  caractérisées par la composition orbitales en particulier l'excitation entre les deux niveaux HOMO-LUMO qui sont majoritaire dans tous les solvants par un pourcentage de contribution à l'ordre de 89% et 91% en phase gaz, sur la base de la plus haute valeur de la force de l'oscillateur, ce qui revient à la forte participation du doublet libre (LP) qui donne sa charge au chromophore, autrement dit c'est l'excitation LP (donneur) à  $\pi^*$  (chromophore) qui se trouve sur le même plan avec l'axe de délocalisation.

En outre, les transitions concernant les deux états isolés et en présence dans divers solvants sont de nature  $\pi \rightarrow \pi^*$  qui représente des valeurs plus faibles de la force de l'oscillateur qui sont presque nulles, cela est dû à la faible contribution des orbitales  $\pi$  délocalisées c'est-à-dire  $\pi$  (chromophore) à  $\pi^*$  (chromophore) à l'ordre de 46% sur le pont de notre chromophore.

### VI .Conclusion

L'étude d'une nouvelle classe de molécules servant dans l'optique non linéaire a été entreprise en particulier la molécule 1.6(DVP) dans cette partie de la thèse:

Nous avons pu théoriquement analyser le comportement de quelques séries de molécules push/pull. La fonctionnelle CAM-B3LYP, associée à la base cc-pVDZ ont été sélectionnées pour reproduire les propriétés optiques non linéaires de part sa fiabilité et sa cohérence dans ce genre de calculs.

Dans la phase gazeuse, cette molécule a mis en avant la méthode DFT et le jeu de base cc-pVDZ pour effectuer ce genre de calculs.

Il a été également démontré que le moment dipolaire peut, à un certain point, représenter un bon indicateur pour les propriétés ONL. Quelques exceptions peuvent toutefois survenir et briser la relation entre ce paramètre et les comportements des susceptibilités du premier ordre. Une corrélation étroite entre le gap énergétique  $\Delta E$  H-L et la première hyperpolarisabilité

Statique résumé par une proportionnalité inverse autrement dit, la croissance de cette propriété devrait suivre la direction inverse de  $\beta(0)$ .

IL a été démontré que le jeu de substitution des donneurs et accepteurs sur notre chromophore que le groupement donneur  $N_2(CH_3)$  et l'accepteur  $NO_2$  sont bien bénéfique pour reproduire les propriétés optiques non linéaires.

Sur les dérivées du pyrène, il a été démontré que les plus grandes réponses ONL ont été trouvés pour les systèmes qui ont le meilleur transfert électronique à travers le chromophore. En fait, l'isomère (1,6 DVP), ceci devrait donc être un système prometteur pour les applications ONL. La direction du moment dipolaire est cohérente avec le sens de transfert de charge dans Le (1, 6 DVD) qui est probablement responsable de cette conséquence optimale.

Lors de la détermination du solvant spécifique de notre molécule dans divers solvants la seule méthode qui a localisé notre solvant spécifique c'est la méthode SMD qui a été classé les solvants par ordre croissant en termes de solvation par  $\Delta G_{solv}$  (l'énergie de Gibbs de solvation) qui reste le seul paramètre dominant dans la détermination du solvant spécifique.

Finalement, nous avons vu lors de cette investigation théorique, que les transitions permises sont de nature  $n \rightarrow \pi^*$  et  $\pi \rightarrow \pi^*$  la transition principale est entre les orbitales HOMO-LUMO sont majoritaire par des pourcentages de contributions significatif dans tous les solvants même pour l'état gazeuse. Nous notons, d'autre part, que les caractéristiques principales de l'écart HOMO – LUMO en particulier l'énergie d'excitation est affecté par solvant. En outre on a constaté que tous les solvants présentent des comportements d'absorption presque similaires quelque soit la nature du solvant, autrement dit les modifications de la polarité du solvant ( $\epsilon$ ) ne conduisent pas à des changements remarquable dans la longueur d'onde d'excitation.

### VII. Références

- 01- Michel Piché ,*Optic Commun* .**1991**.86.156.
- 02- Na Na Ma, Guo Chun Yang, Shi Ling Sun, Chun Guang Liu, Yong Qing Qiu, *J. Organometal Chem.* **2011**. 696. 2380.
- 03- A.S. Abd-El-Aziz,S. Dalgakiran,I. Kucukkaya, B.D. Wagnera, *Electro Acta* .**2013**.89.445.
- 04- D.A. Peyrot , C. Lefort , T. Mansuryan , S.G. Kruglik , N. Sandeau , C. Vever-Bizet,L Thiberville , F. Lacombe, F. Louradour , G. Bourg-Heckly, *IRBM*.**2012**.33.67.
- 05- Yeon Ok Lee, Tuhin Pradhan , Kwanghyun No, Jong Seung Kim , *Tetrahe* .**2012**.68.1704.
- 06- Nasreddine Ennaceur , IsabelleLedoux-Rak , AnuSingh , TaharMhiri , Khaled Jarraya ,*Physi B*.**2013**.428.
- 07- V. Umadevi,P.Umadevi1.N, Santhanamoorthi,L. Senthilkumar, *Monatsh Chem.* **2015**. 10.1007.
- 08- Anne-Lise Roy, Murielle Chavarot , Éric Rose , Françoise Rose-Munch , André-Jean Attias , David Kréher , Jean-Louis Fave , Christophe Kamierszky, *C. R. Chimie.* **2005**. 8.1256.
- 09- Agentaricson,Ingmar persson, *J. Organometal. Chem.* **1987**. 326. 151.
- 10- H. Osiry , A.Cano , A.A.Lemus-Santana , A.Rodríguez , R.E.Carbonio , E.Reguera, *J.solide state.chem.* **2015**. 230.374.
- 11- Xin Li, *Electrochimi .Acta*.**2015**.170.98.
- 12- Dafeng Jiang , Chenglong Xin , Wei Li , Jindong Chen , Fenghua Li ,Zunhua Chu , Peirui Xiao, Lijun Shao,*Food and Chemi Toxicol.* **2015**.83.61.
- 13- Hendrik Grotheer , Aileen M. Robert , Paul F. Greenwood , Kliti Grice,*Orga Geochem.* **2015**.86.45.
- 14- Ying Caia, Zhihong Yanb, Manh NguyenVana,, Lijia Wanga, Qingyun Caia, *J. Chromato A*.**2015**.1406.40.
- 15- Abhinav S. Raman, Y.C. Chiew, *Fluid Phase Equilibria.* **2015**.399.22.
- 16- Sheng Wang , Sung-Hoon Kim ,*Current Applied Physics*, **2009**.9.783.
- 17- Erich Kleinpeter , Bistra A. Stamboliyska,*Tetrahe*.**2009**.65.9211.
- 18- Mohamed Ashraf, Ayele Teshome , Andrew J. Kay , Graeme J. Gainsford ,M. Delower H. Bhuiyan ,Inge Asselberghs , Koen Clays, *Dyes and pigments*.**2013**.98.82.

- 19- Mireille Blanchard-Desce, Valérie Alain, Laurent Midrier, Rudiger Wortmann, Sonja Lebus, Christoph Glania, Peter Kramer, Alain Fort, Jacques Muller, Marguerite Barzoukas, *Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*.**1997**.105.115.
- 20- C.Ravikumar, I. Hubert Joe, V.S. Jayakumar, *Chemical Physics Letters*. **2008**.460.552.
- 21- Yun Zhao, Changqing Ye, Yali Qiao, Wei Xu, Yanlin Song, Daoben Zhu, *Tetrahedron*.**2012**.68.1547.
- 22- Bo-Cheng Wang, Jian-Chuang Chang, Hsi-Chun Tso, Hsiu-Fu Hsu, Chang-Yuan Cheng, *Molecular Structure (Theochem)*.**2003**.629.11.
- 23- Misae Kanai, Tomoya Hirano, Isao Azumaya, Iwao Okamoto, Hiroyuki Kagechika, Aya Tanatani, *Tetrahedron*.**2012**.68.2778.
- 24- Jarugu Narasimha Moorthy, Palani Natarajan, Parthasarathy Venkatakrishnan, Duo-Fong Huang, Tahsin J. Chow, *Organic Letters*.**2007**.09.5215.
- 25- Efraín Rodríguez-Alba, Jesús Ortiz-Palacios, Eric G. Morales-Espinoza, Mireille Vonlanthen, Bianca X. Valderrama, Ernesto Rivera, *Synthetic Metals*.**2015**.206.92.
- 26- Emildo Marcano, Emilio Squitieri, Juan Murgich, Humberto Soscun, *Computational and Theoretical Chemistry*.**2012**.985.72.
- 27- Frédéric Castet, Alexandre Pic, Benoît Champagne, *Dyes and Pigments* .2014. 110. 256.
- 28- Koray Sayin, Duran Karakas, Nihat Karakus, Tuba Alagoz Sayin, Zinet Zaim, Sultan Erkan Kariper, *Polyhedron*.**2015**.90.139.
- 30- A.Fort, A.Boeglin, L. Mager, C.Amyot, C. Combellas, A. Thiébault, V.Rodriguez, *Synthetic Metals*.**2001**.124.209.
- 31- Humeyra Orucu, Nursel Acar, *Comp.Theo.Chem.*.**2015**.1056.11.
- 32- Ali Taher Mohi, *International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management (IJAIEM)*.**2013**.2.2319.
- 33- Przemyslaw Ledwon, Mieczyslaw Lapkowski, Tobias Licha, Jaroslaw Frydel, Krzysztof R. Idzik, *Synthetic Metals*.**2014**.191.74.
- 34- Yali Qiao, Jing Zhang, Wei Xu, Daoben Zhu, *Tetrahedron*.2011.67.3395.
- 35- Xing Feng, Jian-Yong Hub, Xian-Fu Wei, Carl Redshaw, Takehiko Yamato, *Molecular Structure*.**2015**.1086.216.
- 36- Bin-Bin Ma, Yu-Xin Peng, Pei-Chen Zhao, Wei Huang, *Tetrahedron*. **2015**.71.3195.
- 37- Rong Rujkorakarn, Fumio Tanaka, *Molecular Graphics and Modelling*.**2009**.27.571.
- 38- Malgorzata Makowska-Janusik, Francois Kajzar, Andrzej Miniewicz, Lucia Mydlova and Ileana Rau. *J. Phys. Chem. A* .**2015**.119.1347. [39] 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, 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, 2009.
- 39- Gaussview **05** R. Dennington, T. Keith, J. Millam, Semichem Inc., Shawnee Mission KS, 2009.
- 40- Yan Zhao, Donald G. Truhlar, *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. **2010**.71.19.
- 41- Axel D. Becke, *chemical physics*.**1993**.98.5648.
- 42- Y. Zhao and D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **2006**. 125.1716.
- 43- P.J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski and M. J. Frisc, *J. Phys. Chem.* **1993** .98.1372.
- 44- Adamo, Carlo, *J. Phys. Chem.***2013**.110.6158.
- 45- A. D. Boese and J. M. L. Martin, *J. Chem. Phys.***2004**. 121.3405.
- 46- A. D. Becke. *J. Chem. Phys.***1993**. 98.1372.
- 47- Zhao and D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem.***2006**. 110.5121.
- 48- T. Yanai, D. Tew, and N. Handy, *J. Chem. Phys.* **2004**.393.51.
- 49- Y. Zhao and D. G. Truhlar. *Theor, Chem. Acc.***2008**.120.215.
- 50- Takeshi Yanai, David P. Tew, Nicholas C. Handy, *Chemical Physics Letters* **2004**.393.51.
- 51- C. Adamo, M. Cossi, V. Barone, *J. Molecular Structure (Theochem)* .**1999**.493.145.
- 52- Michael J. G. Peach, Erik I. Tellgren, Paweł Salek, Trygve Helgaker, David J. Tozer, *J. Phys. Chem. A.* **2007**.111.11930.
- 53- Denis Jacquemin, Eric A. Perpète, Ilaria Ciofini, Carlo Adamo, Rosendo Valero, Yan Zhao, Donald G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **2010**.6.2071.
- 54- M. Head-Gordon and T. Head-Gordon. *Chem., Phys. Lett.* **1994**.220.122.
- 55- Marc de Wergifosse, Frederic Wautelet, Benoît Champagne, Ryohei Kishi, Kotaro Fukuda, Hiroshi Matsui, § and Masayoshi Nakano, *J. Phys. Chem. A.* **2013**.117.4709.

- 56- Miroslav Medved, Simon Budzak, Ivan Cernušak, *Molecular Structure. THEOCHEM* .2010.961.66.
- 57- Emildo Marcano, Emilio Squitieri, Juan Murgich, Humberto Soscon, *Comp .Theo.Chem.*2012.985.72.
- 58- Andrea Alparone, *Chemical Physics*.2013.410.90.
- 59- Miroslav Medved, Denis Jacquemin, *Chemical Physics*.2013.415.196.
- 60- Pedro S. Pereira Silva, Hasnaa El Ouazzani, Mindaugas Pranaitis, Manuela Ramos Silva, Claudia T. Arranja, Abilio J.F.N. Sobral, Bouchta Sahraoui, José A. Paixao a, *Chemical Physics*.2014.428.67.
- 61- L. Sinha, O. Prasad, M. Karabacak, H.N. Mishra, V. Narayan a, A.M. Asiri, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2014.120.126.
- 62- P.K. Nandi, K. Mandal, T. Kar, *Theor Chem Acc*.2005.114.200.
- 63- Zuzana Benkova, Ivan Cernusak, Pavol Zahradnik, *Struct Chem*.2006.17.287.
- 64- N.S. Labidi, A. Djebaili, I. Rouina,*Saudi Chemical Society*.2011.15. 29.
- 65- Ying Qian, Baoping Lin, Guomin Xiao, Haihang Li, Chunwei Yuan, *Optical Materials*.2004.27.125.
- 66- F. Cariati, U. Caruso, R. Centore, A. De Maria, M. Fusco, B. Panunzi, A. Roviello, A. Tuzi ,*Optical Materials*.2004.27.91.
- 67- J.L. Pascual-Ahuir, E. Silla, I. Tuñón, GEPOL, *J. Comp. Chem.* 1994 15.1127.
- 68- Reinhold F. Fink, Johannes Pfister, Hong Mei Zhao, Bernd Engels, *Chemical Physics*.2008.346.275.
- 69- M. Karnan, V. Balachandran, M. Murugan, M.K. Murali, A. Nataraj, *Spectrochim. Acta Part A*. 2013, 116, 84.
- 70- M.A. Rauf , S. Hisaindee, J.P. Graham, M. Nawaz, *J. Molecular Liquids*. 2012.168.102
- 71- Mateusz Dulski , Marta Kempa , Patrycja Kozub , Justyna Wojcik , Marcin Rojkiewicz , Piotr Kus, Agnieszka Szurko, Alicja Ratuszna , Roman Wrzalik. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2013.104.315.
- 72- M.C. Almandoz, M.I. Sancho, S.E. Blanco, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*.2014.118.112.
- 73- Mohamed E. Elshakre, H. Moustafa, Huwaida. M.E. Hassaneen, Abdelrahim. Z. Moussa, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and biomolecular spectroscopy*.2015 .145.1.

- 74- G. Scalmani, M. J. Frisch, B. Mennucci, J. Tomasi, R. Cammi, and V. Barone, *J. Chem. Phys.* **2006**.124 .1.
- 75- Bruce F. Milne, Fernando Nogueira, Cláudia Cardoso, *dalton Trans.* **2013**.423695.
- 76- Hongjuan Song, Mengying Zhang, Hailing Yu, Cunhuan Wang, Haiyan Zou, Nana Maa, Yongqing Qiu, *Computational and Theoretical Chemistry*. **2014**.1031.7.
- 77- N. Prabavathi, A. Nilufer, V. Krishnakumar, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **2013** .114.101.
- 78- Lisa Michielan, Magdalena Bacilieri, Chosei Kaseda and Stefano Moro, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. **2008**.16.5733.
- 79- Vyacheslav S. Bryantsev, Mamadou S. Diallo, and William A. *J. Phys. Chem. B* **2008**.112.9709.
- 80- Josefredo R. Pliego Jr and José M. Riveros . *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**.4.1622.
- 81- Mohamad Khaled ALJOUAAA. Synthèses et caractérisations d'une nouvelle famille de copolymères fluorés pour l'optique non linéaire quadratique, *Thèse de doctorat*. ENS CACHAN. 2008. Pp 74.
- 82- Véronique LE FLOC'H. Caractérisation de l'organisation moléculaire par microscopie non-linéaire cohérente et incohérente. *Thèse de doctorat*. ENS CACHAN. 2004. Pp 34.

***Chapitre IV***  
***LES PROPRIÉTÉS***  
***ÉLECTRONIQUES DU***  
***PYRÉNE ET CES DÉRIVÉS***

---



### IV. Introduction

La création de nouvelles classes de molécules servant dans l'optique non linéaire (ONL) fascine toujours les scientifiques expérimentalistes et théoriciens depuis quelques dizaines d'années. De nos jours, le challenge consiste en la coprésence de la simplicité de synthèse de ces systèmes, et la réponse ONL raisonnable dont l'évaluation est basée sur la considération de la susceptibilité non linéaire du premier ordre  $\beta$ .

Cette dernière est produite lorsque la non-centrosymétrie existe dans le système; résultante d'un transfert de charge (TCI) d'un groupement donneur d'électrons à un groupement accepteur d'électrons, à travers une jonction organique  $\pi$ -conjuguée [1-4].

Notre objectif dans cette partie est la conception d'une nouvelle classe de matériaux organiques actif en ONL, en respectant les critères les plus importants de la non linéarité, tels que la planéité des systèmes, leur environnement asymétrique électronique assuré par l'opposition de groupements donneurs et accepteurs assez significatifs, en plus, la présence d'un moment dipolaire élevé et d'une première hyperpolarisabilité importante.

Le quatrième chapitre se dévoue à l'étude quantique de quelques molécules de type push/pull obtenus à partir de la molécule mère (1,6-divinylpyrène) dénommé 1.6 (DVP).

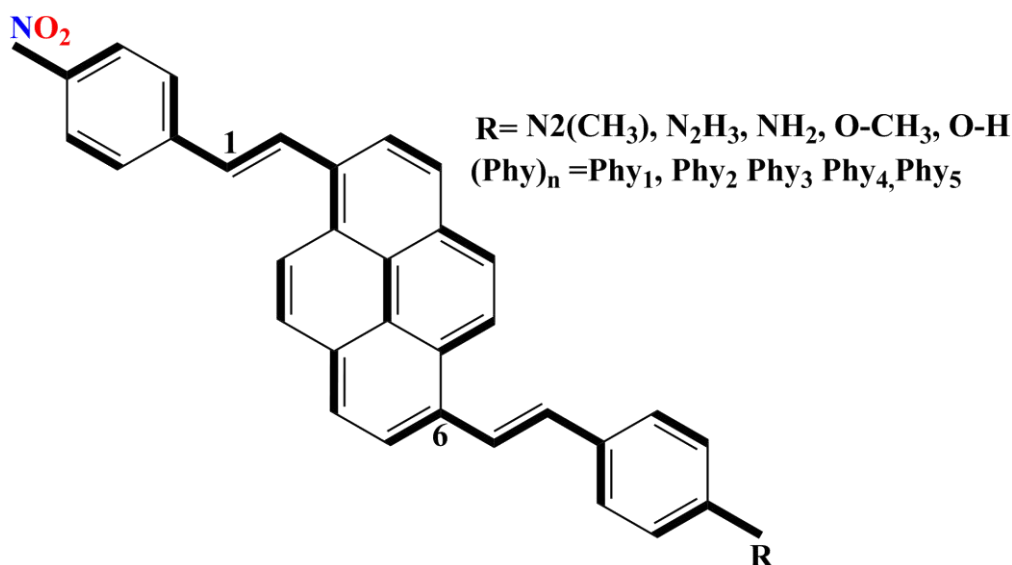
Notre étude théorique dans ce chapitre englobe :

En premier lieu, nous nous sommes intéressées par l'influence des différentes fonctionnelles DFT citées au (chapitre III) sur l'hyperpolarisabilité statique  $\beta_0$  dans différentes molécules. Afin d'avoir confirmé l'efficacité de la fonctionnelle CAM-B3LYP sur les nouvelles molécules.

#### IV.1. Méthodologies (Computational détails):

Pour cet objectif, nous avons également considéré des molécules supplémentaires (Figure 2) (Chapitre III) dans lesquelles un phényle a été ajouté de chaque côté des molécules P1, P2, P3, P4 et P5 entre le chromophore et les groupes donneur et accepteur. Les composés de cette série ont été dénommés Phy1, Phy2, Phy3, Phy4 et Phy5. (Figure IV.1).

Ils ont d'abord été optimisés en phase gazeuse en utilisant le niveau de théorie B3LYP /cc-pVDZ. Afin d'avoir les structures de départ.



*Figure IV.1 : Représentation schématique des molécules de  $Ph_n$  ( $n = 1, 2, 3, 4, 5$ ).*

En suite, une réoptimisation des géométries moléculaires a été réalisée dans la phase gazeuse en ignorant les contraintes de la symétrie pour tous les molécules de  $Ph_n$  ( $n = 1, 2, 3, 4, 5$ ), en utilisant les fonctionnels B3LYP [5], PBE0 [6], BMK [7], BHHLYP [8], M06-2X [9] et CAM-B3LYP [10], tous combinés à la base cc-pVDZ, accompagnés par un calcul des propriétés ONL en particulier l'hyperpolarisabilité statique  $\beta_0$  comme terme de valorisation.

Le calcul des fréquences de vibration n'a donné naissance à aucune fréquence imaginaire.

Toujours, en l'absence de données expérimentales avec lesquelles une comparaison peut avoir lieu avec nos résultats théoriques, nous avons jugé utile de prendre la méthode MP2 qui a été prise en compte comme référence. Afin d'identifier la fonctionnelle la plus adaptée pour calculer les paramètres ONL concernant les systèmes étendus.

Nous avons fait l'étude sur ces fonctionnelles car ils comprennent différents pourcentages d'échanges pour voir l'effet de ce dernier sur les paramètres NLO, en faisant la comparaison avec les résultats calculés par la méthode MP2, en basant sur la MAE (Erreur Moyenne Absolu) comme paramètre de comparaison.

Les résultats des polarisabilités premières obtenus sont reportés dans le (Tableau IV.1).

**Tableau IV.1** : Les pourcentages d'erreur moyenne absolue (MAE%) de l'hyperpolarisabilités Statique ( $\ast 10^{-30}$  esu) calculé par les différentes fonctionnelles sélectionnées sur la molécule ( $\text{Ph}_n$ ). Les valeurs obtenues avec la méthode MP2 sont utilisées comme références.

Moléls	PBE0	BMK	BHHLYP	MO62X	CAM-B3LYP	MP2
Exchange %	25	42	50	54	19-65	-
Phy1	600.63	411.73	318.63	319.66	288.63	278.15
Phy2	469.92	322.90	258.57	253.34	233.43	253.16
Phy3	453.41	313.40	253.70	246.12	228.14	247.55
Phy4	363.65	253.95	207.11	197.41	185.86	187.12
Phy5	335.62	233.97	175.90	184.62	173.17	179.15
MAE %	75.14	33.69	5.60	4.59	3.17	-

D'après le Tableau IV.1, on constate que la fonctionnelle PBE0 représente un pourcentage le plus élevé par rapport au autre fonctionnelles suivie par la fonctionnelle BMK avec un pourcentage de MAE a l'ordre de 33.69 %. En outre les fonctionnelle BHHLYP, M06-2X et CAM-B3LYP donne des MAE la plus faible avec un écart moyenne a l'ordre de 1.5% entre ces derniers.

Dans l'ensemble, on observe ici la même tendance que dans le précédent ensemble de calculs (Chapitre III). c'est –à-dire que l'écart la plus faible par rapport à  $\beta_0$  calculé par MP2 a été obtenu en utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP suivie de celle obtenue en utilisant M06-2X. La fonctionnelle BHHLYP donne également des résultats satisfaisants.

En conclusion, La CAM-B3LYP montré que les résultats fournis par cette fonctionnelle étaient plus proches de l'expérience que ceux prédits par la méthode MP2. Ceci nous amène à confirmer davantage la justesse de notre choix. Ces observations sont donc conformes à nos conclusions antérieures (Chapitre III).

### **IV.2. L'effet des fonctionnelles à séparation de portées (LRC long range corrected) et coute range.**

Dans la partie précédente nous avons testés plusieurs fonctionnelle de différente famille, dont nous avons trouvé que la fonctionnelle CAM-B3LYP était la plus actif pour la description des systèmes cités avant. Cette dernière appartient a la famille des fonctionnelles à séparation de

portées LRC qui sont des méthodes mixte crée une séparation à la fois de la corrélation et de l'échange entre des contributions courte-portée et longue-portée, les fonctionnelles longue-portée utilise la corrélation DFT sur tout l'espace. La question qui se pose. Est-ce que cette fonctionnelle reste toujours la plus performante pour notre système en utilisant des fonctionnelle de même famille LRC.

L'objectif principal de cette étude est basé sur cette question en employant la théorie fonctionnelle de la densité corrigée à longue et courte, moyen distance ; récemment proposée (appelée LRC-DFT) pour calculer l' hyperpolarisabilité statique  $\beta_0$ , ici, nous utilisons quelque fonctionnels LRC, à savoir, HSE06 (Mélange hybride à courte portée avec hybride linéaire), HSII (Mélange hybride à moyenne portée avec hybride linéaire) wB97-X(Mélange hybride à longue portée avec hybride linéaire), LC-BLYP(Correction à long terme hybride avec BLYP)[ le préfixe LC- peut être ajouté à toute fonctionnalité pure pour appliquer la correction longue de Hirao et de ses collègues [16]: par exemple LC-BLYP, LC- $\omega$ PBE] et CAM-B3LYP (Coulomb-attenuating Method) , qui sont définie comme suit :

HSE06 (fonction Heyd, Scuseria et Ernzerhof avec paramètre de séparation de distance  $\omega = 0,11$  a.u. et paramètre linéaire  $\omega_{SR} = 0,25$ ) [13,14].

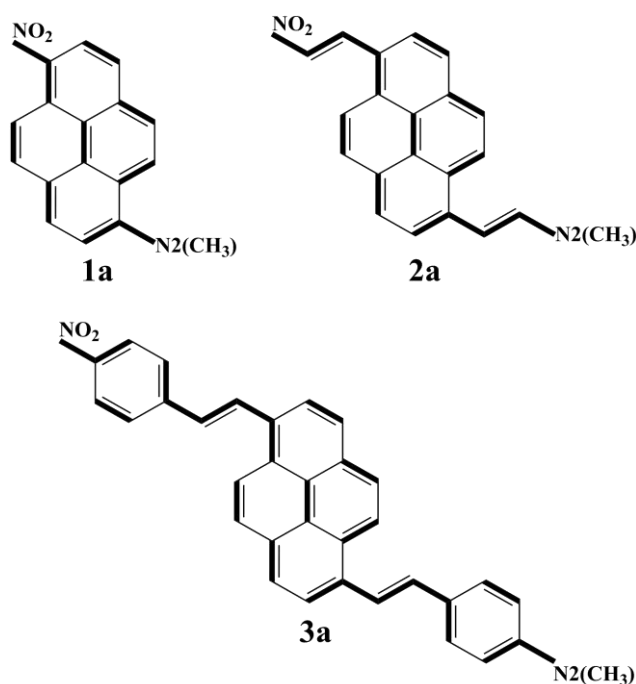
HISS (Henderson, Izmaylov, Scuseria, Savin, avec des paramètres de séparation de distance courte, longue et moyen respectivement :  $\omega_{SR} = 0,84$  et  $\omega_{LR} = 0,20$  u a et 2/5 de PBE moyen range [11,12].

$\omega$ B97-X (Longue portée et partiellement courte portée ( $\omega_{SR} = 0.157706$ ) corrigée avec Hartree-Fock et utilisant le paramètre d'échange et de séparation B97  $\omega = 0.30$  u a [15].

LC- $\omega$ PBE (utilise PBE exchange et le paramètre de séparation  $\omega=0.40$  u a [17,18].

D'après les équations citées ci-dessus, on distingue trois types de fonctionnelle qui englobe celles à longues-portées, moyennes et courtes-portées. Le but de cette synthèse est de faire la comparaison entre la fonctionnelle CAM-B3LYP et les autres appartenant de la même famille sur les molécules dénommées 1a, 2a, 3a (**Figure IV.2**), qui représente trois systèmes différents respectivement. La première molécule définie le system courte distance entre la paire D/A, suivie par la deuxième molécule définie par moyenne distance entre les groupements Donneur/Accepteur et le troisième système représente longue distance entre la paire D/A (système étendue de (1.6 DVP)) .A fin d'avoir l'impacte des ces fonctionnelles sur ces molécules et voir leurs effet sur. l'hyperpolarisabilité statique  $\beta_0$ .

Il faut noter que toujours en utilisant l'hyperpolarisabilité statique  $\beta_0$  comme termes d'évaluation.



*Figure IV.2 : les dérivées de pyrène.*

L'optimisation des géométries moléculaires ont été réalisée dans la phase gazeuse en utilisant les fonctionnels cité en dessus combinés avec la base cc-pVDZ. Nous avons tenir la méthode MP2 comme référence. Le calcul des fréquences de vibration n'a donné naissance à aucune fréquence imaginaire.

Les résultats obtenus avec ces différentes fonctionnelles sont regroupées dans le tableau IV.2.

**Tableau IV.2 :** Les pourcentages d'erreur moyenne absolue (MAE%) de

l'hyperpolarisabilités Statique ( $\ast 10^{-30}$  esu) calculé par les différentes fonctionnelles de range.

	HSE06	HSII	wB97-X	LC-BLYP	LC- $\omega$ PBE	CAM	MP2
<b>a1</b>	31.91	25.82	14.14	12.87	13.14	28.85	29.82
<b>a2</b>	190.44	162.13	71.36	61.15	63.85	107.16	105.72
<b>a3</b>	767.14	580.47	114.98	95.87	97.21	288.63	278.15
MAE %	52.58	29.72	28.74	32.90	32.11	0.37	-

Le tableau IV.2 présente la comparaison des valeurs d'hyperpolarisabilité statique  $\beta_0$  obtenus avec ces fonctionnelles. L'interprétation de ces résultats sera décomposée en trois phases :

La première concernant la molécule (**1a**) à courte distance, le deuxième si la molécule (**2a**) à moyenne distance et la 3<sup>ème</sup> la molécule (**3a**) à longue distance respectivement.

Première phase : comme on peut le voir, les valeurs de  $\beta_0$  calculés par différentes fonctionnelles ont montré que la valeur  $\beta_0$  calculé par la méthode d'atténuation coulombienne en particulier la CAM-B3LYP produit relativement les résultats théoriques les plus proches à MP2 qui a été prise comme référence, comparativement aux autres fonctionnelles sélectionnées, suivie directement par la fonctionnelle HSE06 et en troisième position la fonctionnelle HSSI, qui représentent courte et moyenne distance respectivement. En outre les autres fonctionnelles de longue portée ont tendance à s'éloigner par rapport à celle calculé par la méthode MP2.

Dans la deuxième phase, on note que la fonctionnelle de moyenne distance en particulier HSSI représente la valeur la plus proche de la valeur calculé par la MP2, mais toujours la fonctionnelle CAM-B3LYP reste dominante car elle donne la valeur la plus proche à la MP2, mais aussi, de manière plus inattendue, que les fonctionnelles longue-portée affiche des résultats éloignées à celle calculé par la méthode MP2.

Dans la troisième phase, il est clair que les la CAM-B3LYP donnent de meilleurs résultats que les fonctionnelles (HSE06, HISS,  $\omega$ B97-X, LC-BLYP, LC- $\omega$ PBE). Cette tendance a été observée dans tous les molécules car les résultats obtenus sont situés dans les normes avec la méthode MP2 avec un pourcentage MAE de l'ordre de 0.37%, cela indique que l'hyperpolarisabilité statique est bien représentée par la fonctionnelle CAM-B3LYP.

Dans l'ensemble et en matière de pourcentage d'erreur absolu on constate l'hierarchie par ordre décroissant comme suit :  $MAE\%(CAM-B3LYP) < \%( \omega B97-X) < \%( HSSI) <$

$\%( LC-\omega PBE) < \%( LC-BLYP) < \%( HSE06)$ . Ce ci explique que l'ordre précité prouve que la fonctionnelle CAM-B3LYP compatible avec toutes les tailles du systèmes étudiée en optique non linéaire en particulier nos modèle push-pull.

Donc, le choix de la fonctionnelle qui pourrait être employée pour réaliser les calculs ultérieurs et reproduire d'une manière judicieuse les propriétés ONL en particulier  $\beta_0$  statique de ce genre de systèmes push/pull c'est la CAM-B3LYP, de part sa fiabilité et sa cohérence dans ce genre de calculs.

### IV3. Résultat et discussion

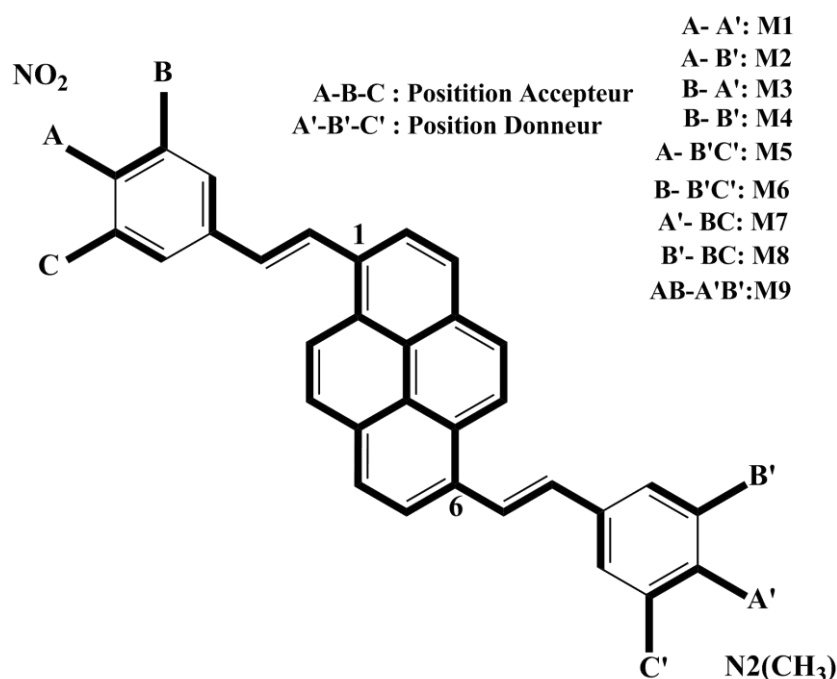
#### IV3.1. Choix de la position du paire D/A sur le groupement phényle

En seconde lieu, une analyse concernant l'impact de la position sur les propriétés ONL, en particulier l'hyperpolarisabilité  $\beta_0$ . Sur cette objectif nous avons composée une série de molécules avec le maximum de combinaison possible entre l'accepteur et donneur dans le groupement phényle (**Figure IV.3**).

Dans cette partie, nous avons décidé d'étudier l'effet de l'emplacement du l'attracteur sur le groupement phényle para port au donneur et vice versa. Dans le but de voir l'effet isomère sur le groupement phényle (Ortho, Méta, Para). Afin d'avoir la meilleure position évaluée par hyperpolarisabilité statique  $\beta_0$  calculé par la fonctionnelle choisie. Cette dernière (position) doit être utilisées dans nos investigations ultérieures.

L'optimisation des géométries moléculaires ont été réalisée dans la phase gazeuse en utilisant les fonctionnels cité en dessus combinés avec la base cc-pVDZ.

Le calcul des fréquences de vibration n'a donné naissance à aucune fréquence imaginaire  
Les résultats sont regroupés dans le **Tableau IV.2**



*Figure IV.3 : La molécule 1.6 DVP di-substitué dans différente positions.*

**Tableau IV.3** : L'hyperpolarisabilité statique  $\beta_0$  (\*  $10^{-30}$  esu),  $\mu$  (Debye), et le gap énergétique  $\Delta E_{H-L}$  (eV).

<i>Molécules</i>	$\beta_0$	$\mu_{Tot}$	( <i>gap</i> )
M 1	288.63	9.91	4.379
M 2	139.54	8.5	4.868
M 3	138.52	9.2	4.814
M 4	53.86	5.67	7.480
M 5	126.01	8.89	4.950
M 6	93.97	8.38	6.664
M 7	193.34	10.34	4.678
M 8	66.14	7.53	7.072
M 9	111.57	9.3	5.032

D'après les résultats du tableau IV.2, si on compare les valeurs de  $\beta_0$  statique calculé pour les différentes positions concernant l'attracteur et donneur, on constate la hiérarchie suivante :

$\beta_0$  (M1) >  $\beta_0$  (M7) >  $\beta_0$  (M2) >  $\beta_0$  (M3) >  $\beta_0$  (M5) >  $\beta_0$  (M9) >  $\beta_0$  (M6) >  $\beta_0$  (M8) >  $\beta_0$  (M4), de plus on constate que la réponse en présence du l'attracteur NO<sub>2</sub> combiné avec le groupement donneur N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et toujours puissante en position para dans le groupement phényle, cette différence est liée a la puissance d'échange électronique entre les deux paire (A-D) qui sont dans la même axe d'échange.

Par conséquent les molécules les plus efficaces dans la réponse ONL en terme de  $\beta_0$ , porte dans leurs extrémités l'attracteur NO<sub>2</sub> est le groupement donneur N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> dans la position représenté par la molécule M1. En outre Le paramètre du gap énergétique  $\Delta E_{H-L}$  est le paramètre le plus important pour l'amélioration du TCI. Les valeurs des  $\Delta E_{H-L}$  des différentes molécules ont révélées une proportionnalité inverse par rapport aux valeurs des  $\beta_0$ , la courbe représentative des valeurs des  $\beta_0$  en fonction des  $\Delta E_{H-L}$  correspondants pour les différentes molécules, est reportée dans la (Figure IV.3) c'est une courbe exponentielle qui a donné un coefficient de régression de l'ordre de 0.9618. On déduit que la diminution des gaps énergétiques  $\Delta E_{H-L}$  améliore les paramètres TCI et les paramètres  $\beta_0$ . On notent que la valeur la plus petite du gap énergétique est représentée par la molécule M1, qui sera notre molécule dans la suite de cette étude.



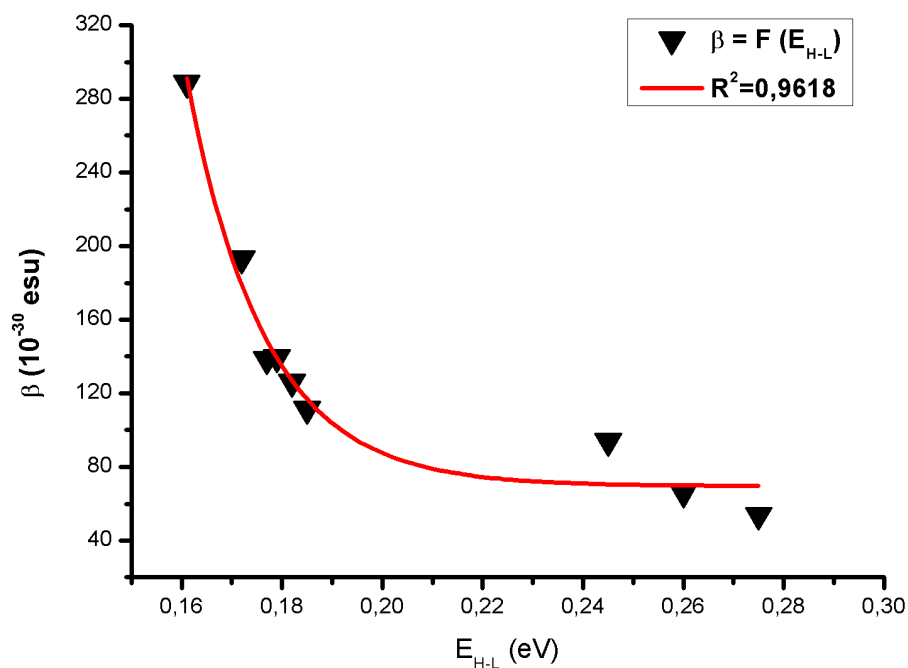


Figure IV.4 : La relation entre  $\beta_0$  et gaps énergétiques des molécules étudiées.

#### IV.3.2 L'effet du chromophore à la base de phényle et ces dérivés sur les propriétés ONL de notre modèle push-pull.

Dans la présente étude, nous nous sommes intéressés par l'effet des chromophores sur les propriétés optiques non linéaires sur la molécule optimale citée ci-dessus dénommée M1, à la base de cette dernière nous avons composées une série de molécules organiques contenant des chromophores différents, tout en gardant leurs extrémités inchangées même paire donneur et attracteurs de nature opposée résultant des molécules push-pull dénommées comme suit : M1, A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7.

M1 (chromophore à la base d'un groupement phényle)

A1 (chromophore à la base d'un groupement pyridine avec isomérisation cis position Méta).

A2 (chromophore à la base d'un groupement pyridine avec isomérisation trans position Méta).

A3 (chromophore à la base d'un groupement pyridine avec isomérisation cis position Ortho).

A4 (chromophore à la base d'un groupement pyridine avec isomérisation trans position Ortho).

A5 (chromophore à la base d'un groupement pyrazine).

A6 (chromophore à la base d'un groupement pyridazine avec isomérisation cis).

A7 (chromophore à la base d'un groupement pyridazine avec isomérisation trans).

Voir (Figure IV.4).

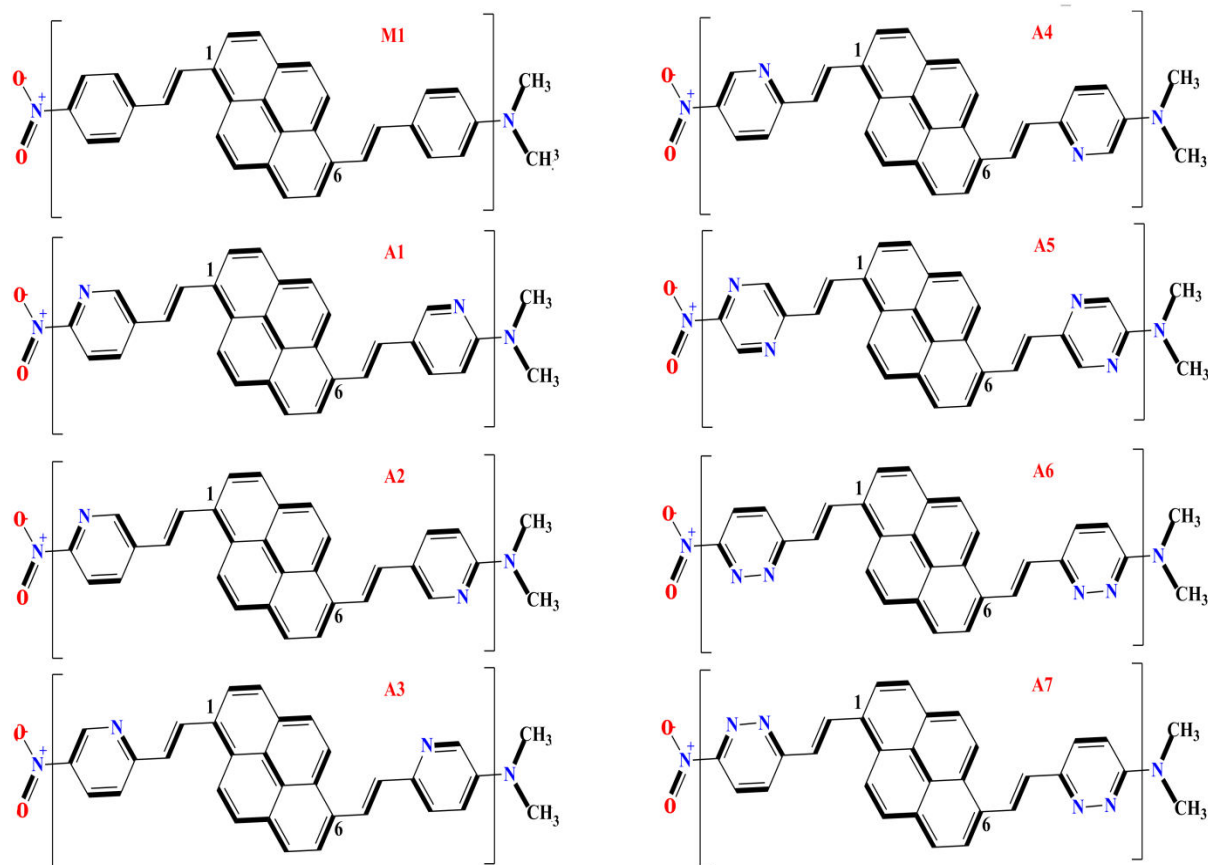


Figure IV.5 : les molécules organiques avec déférente chromophores.

L'optimisation des géométries moléculaires ont été réalisée dans la phase gazeuse en utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP/cc-PVDZ. Le calcul des fréquences de vibration n'a donné naissance à aucune fréquence imaginaire. Les résultats sont regroupés dans le (Tableau IV.4).

**Tableau IV.4** : L'hyperpolarisabilités statique  $\beta_0$  (\*  $10^{-30}$  esu),  $\mu$  (Debye), et le gap énergétique  $\Delta_{H-L}$  (eV) calculé pour les différents chromophores.

Molécule	$\beta_x$	$\beta_y$	$\beta_z$	$\beta_0$	$\mu_{Tot}$	(gap)
M1	278.33	-9.92	1.03	288.63	9.91	4.37
A1	186.85	60.29	-1.65	196.34	10.64	4.71
A2	206.16	-8.81	0.67	206.35	10.15	4.70
A3	226.78	-11.39	0.34	227.07	10.90	4.61
A4	225.60	-10.91	0.71	225.87	10.07	4.62
A5	242.05	-10.45	0.27	242.28	10.51	4.59
A6	208.48	-5.17	1.93	208.55	11.09	4.68
A7	197.42	-8.94	0.36	197.63	9.99	4.71

On tire des résultats du Tableau IV.4, que les valeurs des hyperpolarisabilités ( $\beta_0$ ) sont fortement influencées par la variation des chromophores (voir Figure IV.4). La valeur la plus élevée a été enregistré pour la molécule M1 qui contient le groupement phényle comme chromophore. En outre concernant les molécules restantes en déduit que les écarts entre eux en termes de ( $\beta_0$ ) sont insignifiants, en exception la molécule A5 est constituée par le groupement pyrazine. Cependant, les composés cités-avant ont donnés des écarts très éloignées en terme de ( $\beta_0$ ) par rapport à la molécule M1, estimés dans l'intervalle de 46.36 à  $92.29 * 10^{-30}$  esu. En outre, une évolution légère de la première hyperpolarisabilité à été localisé dans les composés A1, A2, A3, A4. Par contre sur les composés A6, A7 on note une évolution de  $\beta_0$  significative. Ces résultats démontrent l'effet de l'isomérisation *cis* et *trans*.

Donc on constate que les paramètres isomériques *cis* et *trans* interviennent dans les calculs concernant les propriétés ONL, afin de déterminer géométriquement l'emplacement des azotes sur le groupement phényle. En fin, dans l'ensemble on note que la position *trans* donne des résultats fiables que la position *cis*.

D'après le Tableau IV.4, aucune similitude n'a été repérée au niveau des comportements des premières hyperpolarisabilités statiques, et des moments dipolaires ( $\mu$ ). Ces résultats suggèrent que le moment dipolaire et les hyperpolarisabilités ne varient pas toujours d'une manière analogue. En outre. Les valeurs des  $\Delta E_{H-L}$  des différentes molécules ont révélées une proportionnalité inverse par rapport aux valeurs des  $\beta_0$ . Donc, la prédiction des propriétés ONL dans cette catégorie de systèmes push/pull ne pourrait être basée uniquement sur les deux paramètres l'hyperpolarisabilité et le gap énergétique  $\Delta E_{H-L}$  (eV) respectivement.

Suivant ces constatations on déduit que l'ajoute des azotes au niveau des chromophores fait diminuer le transfert de charge intramoléculaire. Ce phénomène et peut être expliqué par le fait que les doublets des azotes se trouvent hors cycles.

Dans ce titre nous allons regrouper les résultats concernant les calculs de l'hyperpolarisabilité ( $\beta_0$ ) et du moment dipolaire ( $\mu$ ) ainsi que le gap énergétique  $\Delta E_{H-L}$  résumé dans une conclusion que, le transfert des électrons entre les deux paire D/A et très sensibles par la nature de l'intermédiaire du système conjugué.

Dans le but d'appuyer les résultats rapportés, nous allons lancer un calcul NBO

### IV.3.3 Analyse NBO (Natural Bonding Orbitals)

C'est une analyse visant à sommer les degrés d'occupation des NAO (Natural Atomic Orbitals). Les orbitales moléculaires sont délocalisées sur toute la molécule et n'ont généralement aucune ressemblance avec les liaisons covalentes localisées  $\sigma$  ou  $\pi$  si employées dans les raisonnements chimiques habituels.

L'analyse NBO consiste à transformer les  $N$  orbitales atomiques en  $N$  Natural Atomic Orbitals, puis à combiner les NAO en NHO (Natural Hybrid Orbitals) de façon à décrire l'implication des atomes dans la densité électronique de la molécule. Enfin, les NHO donnent les NBO en se recouvrant. Orbitales moléculaires ou NBO forment chacune un ensemble d'orbitales solution de l'équation de Schrödinger.

Une différence essentielle est que les orbitales moléculaires possède 0, 1 ou 2 électrons tandis que les NBO peuvent posséder un degré d'occupation fractionnel entre 0 et 2 inclus. Les NBO fractionnelles décrivent généralement des orbitales anti-liantes responsables des phénomènes de « donneur  $\pi$  », de conjugaison, Cette similarité avec les raisonnements chimiques (liaisons covalentes,  $\pi$ , conjugaison, donneur, accepteur) sont à l'origine de la popularité grandissante des orbitales NBO. Elles sont calculées notamment par le logiciel GAUSSIAN.

L'analyse NBO est importante pour la compréhension du mécanisme de délocalisation intramoléculaire des molécules push-pull, en tenant en compte les interactions donneurs (i) – accepteurs (j), l'énergie  $E(2)$  délocalisation liée aux interactions cités avant est estimée par la perturbation du seconde-ordre, elle est définie par l'équation suivante :

$$E(2) = q_i \frac{F(i,j)^2}{\varepsilon_j - \varepsilon_i} \quad (1)$$

D'où  $q_i$  est l'occupation de l'orbitale donneuse,  $\varepsilon_i$  et  $\varepsilon_j$  sont les éléments diagonaux (énergies des orbitales) et  $F(i,j)$  est l'élément diagonal (off) de la matrice Fock. [49,50 horri]

Dans cette partie nous avons utilisés l'approche analyse NBO sur plusieurs molécules possèdent des chromophores différent en gardant leurs extrémités fixes par la même pair D/A. Dans le but de déterminer la trajectoire de la délocalisation entre la paire Donneur et L'accepteur et vise versa dans différent molécules en se basant sur les valeurs des énergies de stabilisation  $E(2)$  exprimées par l'équation (1). On outre, les paramètres  $\Delta E_{H-L}$  et  $\sum q_{don}$ ,  $\sum q_{acc}$ , qui représente la somme des charges du donneur et de l'accepteur respectivement. Les résultats correspondants sont reportés sur le (Tableau IV.5).

Il faut noter la numérotation des atomes dans les structures rapportés dans le tableau a été prise par le logiciel de visualisation Gaussview 05.

Suivant cet ordre de numérotation on a tracé la trajectoire de la délocalisation de nos composés.

**Tableau IV.5 :** la somme des charges du donneurs  $\sum q_{don}$ , la somme des charges de l'accepteurs  $\sum q_{acc}$ , Gap  $E_{H-L}$  (eV) et énergies de stabilisation  $E(2)$  (kcal.mol<sup>-1</sup>) par la CAM-B3-LYP /cc-pVDZ.

	$\beta_0$	$\sum q_{don}$	$\sum q_{acc}$	$E_{H-L}$	NBO (i)	NBO (j)	$E(2)$
<b>M1</b>	288.63	0.020	-0.303	4.37	LP (N53)	$\pi^*$ (C46 – C50)	52.67
					$\pi$ (C46 – C50)	$\pi^*$ (C43 – C44)	38.36
					$\pi$ (C43 – C44)	$\pi^*$ (C27 – C29)	19.70
					$\pi$ (C27 – C29)	$\pi^*$ (C1 – C6)	12.32
					$\pi$ (C1 – C6)	$\pi^*$ (C2– C3)	32.73
					$\pi$ (C1 – C6)	$\pi^*$ (C4 – C5)	26.83
					$\pi$ (C2– C3)	$\pi^*$ (C7 – C10)	21.63
					$\pi$ (C7 – C10)	$\pi^*$ (C8 – C9)	18.02
					$\pi$ (C8 – C9)	$\pi^*$ (C11 – C12)	28.16
					$\pi$ (C11 – C12)	$\pi^*$ (C25 – C31)	13.21
					$\pi$ (C25 – C31)	$\pi^*$ (C33 – C34)	15.87
					$\pi$ (C33 – C34)	$\pi^*$ (C36 – C40)	37.98
<b>A1</b>	196.34	0.050	-0.268	4.71	LP (N49)	$\pi^*$ (C47 – N62)	67.38
					$\pi$ (C47 – N62)	$\pi^*$ (C41 – C43)	129.91
					$\pi$ (C41 – C43)	$\pi^*$ (C27 – C29)	16.81
					$\pi$ (C27 – C29)	$\pi^*$ (C1 – C6)	11.99
					$\pi$ (C1 – C6)	$\pi^*$ (C2– C3)	26.83
					$\pi$ (C1 – C6)	$\pi^*$ (C4 – C5)	32.50
					$\pi$ (C2– C3)	$\pi^*$ (C7– C10)	18.02
					$\pi$ (C7 – C10)	$\pi^*$ (C8 – C9)	28.16
					$\pi$ (C8 – C9)	$\pi^*$ (C11 – C12)	13.21
					$\pi$ (C11 – C12)	$\pi^*$ (C25 – C31)	15.87
					$\pi$ (C25 – C31)	$\pi^*$ (C33 – C34)	37.98
					$\pi$ (C33 – C34)	$\pi^*$ (C36 – N61)	32.54

	$\beta_0$	$\sum q_{don}$	$\sum q_{acc}$	$E_{H-L}$	NBO (i)	NBO (j)	E(2)
A2	206.35	0.050	-0.268	4.70	LP (N47)	$\pi^*$ (C46 – C60)	68.65
					$\pi$ (C46 – N60)	$\pi^*$ (C41 – C42)	44.27
					$\pi$ (C41 – C42)	$\pi^*$ (C27 – C29)	20.61
					$\pi$ (C27 – C29)	$\pi^*$ (C1 – C6)	12.13
					$\pi$ (C1 – C6)	$\pi^*$ (C2– C3)	32.65
					$\pi$ (C1 – C6)	$\pi^*$ (C4 – C5)	26.84
					$\pi$ (C2– C3)	$\pi^*$ (C7 – C10)	21.68
					$\pi$ (C7 – C10)	$\pi^*$ (C8 – C9)	18.10
					$\pi$ (C8 – C9)	$\pi^*$ (C11 – C12)	28.12
					$\pi$ (C11 – C12)	$\pi^*$ (C25 – C31)	13.60
					$\pi$ (C25 – C31)	$\pi^*$ (C33 – C34)	16.04
					$\pi$ (C33 – C34))	$\pi^*$ (C36 – N59)	35.53
A3	227.07	0.021	-0.300	4.61	LP (N41)	$\pi^*$ (C40 – C56)	50.61
					$\pi$ (C40 – C56)	$\pi^*$ (C39 – C59)	32.70
					$\pi$ (C39 – C59)	$\pi^*$ (C27 – C29)	15.69
					$\pi$ (C27 – C29)	$\pi^*$ (C1 – C6)	12.62
					$\pi$ (C1 – C6)	$\pi^*$ (C2– C3)	32.79
					$\pi$ (C1 – C6)	$\pi^*$ (C4 – C5)	26.94
					$\pi$ (C2– C3)	$\pi^*$ (C7– C10)	21.70
					$\pi$ (C7 – C10)	$\pi^*$ (C8 – C9)	28.13
					$\pi$ (C8 – C9)	$\pi^*$ (C11 – C12)	27.79
					$\pi$ (C11 – C12)	$\pi^*$ (C25 – C31)	14.11
					$\pi$ (C25 – C31)	$\pi^*$ (C33 – N55)	20.68
					$\pi$ (C33 – N55)	$\pi^*$ (C36 – N61)	45.93

## Les propriétés électroniques du pyrène et ses dérivés

	$\beta_0$	$\sum q_{dot}$	$\sum q_{acc}$	$E_{H-L}$	NBO (i)	NBO (j)	E(2)
<b>A4</b>	225.60	0.030	-0.300	4.62	LP (N43) $\pi$ (C42–C59) $\pi$ (C39–C58) $\pi$ (C27 – C29) $\pi$ (C1 – C6) $\pi$ (C1 – C6) $\pi$ (C2– C3) $\pi$ (C7 – C10) $\pi$ (C8 – C9) $\pi$ (C11 – C12) $\pi$ (C25 – C31) $\pi$ (C33 – N57) $\pi$ (C33 – N57)	$\pi^*$ (C42–C59) $\pi^*$ (C39–N58) $\pi^*$ (C27 – C29) $\pi^*$ (C1 – C6) $\pi^*$ (C2– C3) $\pi^*$ (C4 – C5) $\pi^*$ (C7– C10) $\pi^*$ (C8 – C9) $\pi^*$ (C11 – C12) $\pi^*$ (C25 – C31) $\pi^*$ (C33 – N57) $\pi^*$ (C36 – N61)	67.38 129.91 14.36 12.41 32.70 27.11 21.70 18.09 27.85 13.98 20.58 45.84
<b>A5</b>	242.05	0.057	-0.213	4.59	LP (N43) $\pi$ (C42 – N56) $\pi$ (C39 – C40) $\pi$ (C27 – C29) $\pi$ (C1 – C6) $\pi$ (C1 – C6) $\pi$ (C2– C3) $\pi$ (C7 – C10) $\pi$ (C8 – C9) $\pi$ (C11 – C12) $\pi$ (C25 – C31) $\pi$ (C33 – N59)	$\pi^*$ (C42 – N56) $\pi^*$ (C39 – C40) $\pi^*$ (C27 – C29) $\pi^*$ (C1 – C6) $\pi^*$ (C2– C3) $\pi^*$ (C4 – C5) $\pi^*$ (C7– C10) $\pi^*$ (C8 – C9) $\pi^*$ (C11 – C12) $\pi^*$ (C25 – C31) $\pi^*$ (C33 – N59) $\pi^*$ (C36 – N49)	67.90 39.25 16.60 12.42 32.60 26.92 21.46 18.44 27.69 16.16 21.18 33.42

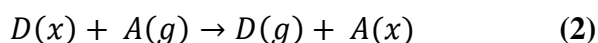
## Les propriétés électroniques du pyrène et ces dérivés

	$\beta_0$	$\sum q_{dot}$	$\sum q_{acc}$	$E_{H-L}$	NBO (i)	NBO (j)	E(2)
<b>A6</b>	208.48	0.054	-0.260	4.68	LP (N41) $\pi$ (C40 – N57) $\pi$ (C37 – N58) $\pi$ (C27 – C29) $\pi$ (C27 – C29) $\pi$ (C1 – C6) $\pi$ (C1 – C6) $\pi$ (C2 – C3) $\pi$ (C7 – C10) $\pi$ (C7 – C10) $\pi$ (C8 – C9) $\pi$ (C11 – C12) $\pi$ (C11 – C12) $\pi$ (C25 – C31) $\pi$ (C25 – C31) $\pi$ (C33 – N56) $\pi$ (C33 – N56)	$\pi^*$ (C40 – N57) $\pi^*$ (C37 – N58) $\pi^*$ (C27 – C29) $\pi^*$ (C1 – C6) $\pi^*$ (C2 – C3) $\pi^*$ (C4 – C5) $\pi^*$ (C7 – C10) $\pi^*$ (C8 – C9) $\pi^*$ (C11 – C12) $\pi^*$ (C25 – C31) $\pi^*$ (C33 – N56) $\pi^*$ (C36 – N61)	68.08 32.70 15.09 11.89 32.22 27.15 21.27 18.54 27.81 16.06 22.91 35.03
<b>A7</b>	197.63	0.055	-0.258	4.71	LP (N37) $\pi$ (C36 – N53) $\pi$ (C35 – N54) $\pi$ (C27 – C29) $\pi$ (C27 – C29) $\pi$ (C1 – C6) $\pi$ (C1 – C6) $\pi$ (C2 – C3) $\pi$ (C7 – C10) $\pi$ (C7 – C10) $\pi$ (C8 – C9) $\pi$ (C11 – C12) $\pi$ (C11 – C12) $\pi$ (C25 – C31) $\pi$ (C25 – C31) $\pi$ (C33 – N49)	$\pi^*$ (C36 – N53) $\pi^*$ (C35 – N54) $\pi^*$ (C27 – C29) $\pi^*$ (C1 – C6) $\pi^*$ (C2 – C3) $\pi^*$ (C4 – C5) $\pi^*$ (C7 – C10) $\pi^*$ (C8 – C9) $\pi^*$ (C11 – C12) $\pi^*$ (C25 – C31) $\pi^*$ (C33 – N50) $\pi^*$ (C36 – N49)	68.41 33.37 15.17 12.01 32.46 27.17 21.71 18.54 27.81 14.35 21.18 33.42



Suivant les valeurs de l'énergie de délocalisation  $E(2)$ , nous pouvons donner le mécanisme exact de la délocalisation étudiée lors de l'excitation de chaque molécule, afin d'avoir l'effet de la substitution du groupement phényle sur la trajectoire de délocalisation.

Nous avons noté que pour toutes les molécules qu'il y a trois types de délocalisation (les délocalisations les plus importantes), la première est l'excitation du donneur qui donne sa charge au chromophore, c'est-à-dire LP (donneur) vers  $\pi^*$  (chromophore), la deuxième délocalisation se passe à l'intérieur du chromophore dans le sens spontané (du donneur vers l'accepteur), c'est-à-dire  $\pi$  (chromophore) vers  $\pi^*$  (chromophore), la troisième délocalisation consiste à la donation de la charge du chromophore à l'accepteur, c'est-à-dire  $\pi^*$  (chromophore) vers  $\pi^*$  (accepteur), jusqu'ici nous sommes sur le mécanisme proposé par Förster [19,20] qui prouve que le donneur s'excite et la charge excitée s'oriente vers l'attracteur, c'est-à-dire que le donneur devient positif et l'accepteur devient négatif, ce qui a été observé dans nos molécules par la somme des charges NBO du donneur et l'accepteurs suivant ce schéma voir (**Tableau IV.5**).



En plus on note que dans toutes les molécules étudiées nous avons constaté dans l'ensemble il y a un équilibre concernant les énergies  $E(2)$  dans le sens spontané (direct) avec des légères écarts.

Selon la trajectoire représentée dans le tableau toutes les molécules ayant une trajectoire similaires au niveau de l'anneau du pyrène, la différence a été observée au niveau de l'azote du donneur autrement dit la trajectoire de la première excitation sera déterminée par la position du groupement adjacent.

Selon les résultats de Tableau IV.5 et en termes des valeurs de  $E(2)$  les composés A1 et A2 jusqu'à A7 adoptent un comportement similaire concernant la trajectoire de la délocalisation au niveau de l'anneau du pyrène. La différence a été observée au niveau de la première excitation du doublet libre de l'azote du donneur vers le groupement phényle et ses dérivés isomériques qui sont influencées par la présence du doublet libre (LP) qui se trouve hors l'anneau phénylique. En outre, les mêmes conclusions précitées sont révélées au sein de la molécule M1 concernant la trajectoire de la délocalisation, mais l'absence de l'azote au groupement phényle favorise la délocalisation, cette dernière a été évaluée par la grande valeur de  $\beta_0$  observée pour cette molécule par rapport aux autres.

#### IV.4 Les paramètres structuraux induits par champ électrique externe

Les matériaux organiques ont des temps de réponse très courts car les effets non linéaires auxquels ils donnent naissance sont d'origine purement électronique. De plus, ils présentent un seuil de dommage optique plus élevé que les matériaux inorganiques. Les interactions intermoléculaires dans un composé organique sont des interactions faibles qui ne sont pas capables d'altérer certaines propriétés moléculaires comme la dimension et structure moléculaire. Enfin, il est possible de voir les changements structurels (distance, angle de torsion,.....) dans la molécule entière en utilisant l'approche Finit Field définie par l'équation (3), ce qui permet d'ajuster en particulier la première hyperpolarisabilité.

Dans cette section, nous focalisons notre intérêt sur l'objectif essentiel pour lequel ce travail a été réalisé, à savoir l'effet du Field (champ électrique externe) sur notre molécule push-pull réalisé. L'analyse de cet effet a été accomplie dans le but de parvenir à cibler l'impact du champ externe sur les paramètres structuraux, par ce que dans la partie précédente les paramètres ONL calculés sont statiques (champ par défaut), autrement dit numériquement.

L'interaction d'un système moléculaire isolé avec un champ électrique externe uniforme induit un moment dipolaire  $\mu_i(F)$ , qui est représenté comme une série de puissance en fonction des composantes du champ électrique  $F_i$  de la manière suivante

$$\mu_i(E) = \mu_i^0 + \alpha_{ij}E_j + \beta_{ijk}E_jE_k + \gamma_{ijkl}E_jE_kE_l \quad (3)$$

D'où  $\mu_i(E)$  et  $\mu_i^0$  sont le moment dipolaire induit et le moment dipolaire permanent respectivement,  $\alpha_{ij}$  est la polarisabilité linéaire,  $\beta_{ijk}$  est l'hyperpolarisabilité première,  $\gamma_{ijkl}$  est l'hyperpolarisabilités seconde et  $E_i$  est le champ électrique externe.

les éléments du moment dipolaire ( $\mu_x, \mu_y, \mu_z$ ) et de  $\beta_0$  ( $\beta_x, \beta_y, \beta_z$ ) de la molécule M1 calculés au dessus, les valeurs correspondant sont reportée dans le tableau **Tableau IV.6**, dont nous avons trouvé que la valeur de  $\mu_x$  et  $\beta_x$  sont prédominants par rapport aux autres éléments en particulier les deux axe Y et Z.

**Tableau IV.6** Les éléments de  $\beta_0$  (\*  $10^{-30}$  esu) et  $\mu$  (Debye).

molecule	$\beta_x$	$\beta_y$	$\beta_z$	$\beta_{tot}$	$\mu_x$	$\mu_y$	$\mu_z$	$\mu_{TOT}$
M1	278.33	-9.92	1.03	288.63	9.75	-1.75	0.21	9.91

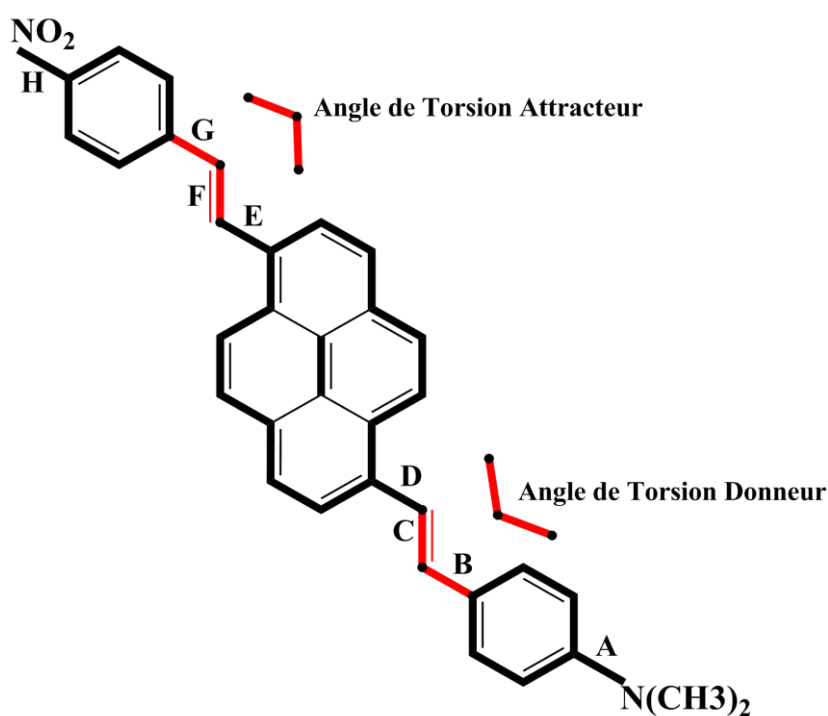
En suite nous avons soumis la molécule M1 au champ externe électrique, en faisant balayer les champs de  $-0.01$  à  $+0.01$  u.a suivant l'axe X, avec la Cam-b3lyp/cc-pvdz.

On note que, la conversion de la valeur EF qui est en unité atomique donne une valeur de

[1 a.u. of electric field = 51.4 V/Å]. [21].

Nous présentons les résultats en deux section concernant les paramètres géométrique en particulier les distance et les angles de torsion avec différent valeur du champ électrique.

**Figure IV.5.**



*Figure IV.6 : les distances géométriques et les angles de torsion de la molécule M1.*

La première section, présente les distance en (Å) de la molécule étudié.

Les géométries moléculaires optimisées par CAM-B3LYP/CPVDZ dans la présence du champ électrique sont résumées dans le Tableau IV.7.

La deuxième présente les angles de torsion définie comme suit :

Angle de Torsion Ø1/Donneur

Angle de Torsion Ø2/Attracteur voir Figure IV.5.

Les valeurs des ongles de torsions sont rapportées dans le tableau IV.8.

Le **Tableau IV.7** : Longueur de liaison (Å) correspondant la molécule M1 dans différents champ électrique de valeur  $F \cdot 10^{-4}$ .

$F \cdot 10^{-4}$	A(A°)	B(A°)	C(A°)	D(A°)	E(A°)	F(A°)	G(A°)	H(A°)
<b>M1</b>	1,379	1,464	1,3442	1,4698	1,4688	1,3433	1,4676	1,4680
<b>5</b>	1,3779	1,4631	1,3446	1,4695	1,4692	1,3426	1,4696	1,4748
<b>10</b>	1,3745	1,4694	1,343	1,4685	1,469	1,3452	1,462	1,3748
<b>15</b>	1,3726	1,4608	1,3459	1,4683	1,4677	1,3434	1,4692	1,4742
<b>20</b>	1,371	1,4594	1,3467	1,4674	1,4667	1,3439	1,4688	1,4739
<b>25</b>	1,3693	1,4579	1,3476	1,4663	1,4656	1,3445	1,4683	1,4736
<b>30</b>	1,3675	1,4562	1,3487	1,4649	1,4643	1,3453	1,4677	1,4733
<b>35</b>	1,3657	1,4543	1,3500	1,4633	1,4628	1,3462	1,4670	1,4730
<b>40</b>	1,3637	1,4520	1,3515	1,4613	1,4611	1,3472	1,4661	1,4726
<b>45</b>	1,3617	1,4495	1,3533	1,459	1,4591	1,3485	1,4649	1,4723
<b>50</b>	1,3595	1,4466	1,3555	1,4561	1,4567	1,3500	1,4635	1,4719
<b>60</b>	1,3542	1,4392	1,3612	1,4484	1,4505	1,3542	1,4593	1,4710
<b>70</b>	1,3481	1,4299	1,3691	1,4387	1,4421	1,3605	1,4529	1,4696
<b>80</b>	1,3406	1,4183	1,3800	1,4265	1,4313	1,3697	1,4439	1,4669
<b>90</b>	1,3328	1,4064	1,3930	1,4140	1,4205	1,3805	1,4344	1,4623
<b>100</b>	1,3259	1,3961	1,4061	1,4035	1,4035	1,3907	1,4267	1,4558

Comme on peut le voir, les résultats trouvés semblent chaotiques, aucune régularité particulière n'est aperçue. Quelques changements marginaux ont été enregistrés sur les paramètres structuraux, néanmoins, un accroissement jusqu'à 0.05 Å est noté sur la longueur des liaisons double nommément C (A°) et F (A°). D'autre part, l'augmentation de l'intensité du champ ne conduit à aucune variation remarquable dans les autres distances. Ces résultats suggèrent que les valeurs de l'intensité du champ externe appliqué conduisant, approximativement, à la même variation soit par accroissement ou décroissement de la longueur de la liaison. Quelques exceptions sont, cependant, remarquées, quand une valeur de champ et rajoutée il ya quelque longueur de liaison sont essentiellement affectées par ordre croissant.

**Tableau IV.8 :** Les angles de torsions  $\varnothing_1^\circ$  et  $\varnothing_2^\circ$  correspondant la molécule M1 dans différents champ électrique de valeur  $F \cdot 10^{-4}$ .

$F \cdot 10^{-4}$	Angle $\varnothing_1$ /Donneur	Angle $\varnothing_2$ /Accepter
M1	127,29	126,16
5	127,35	125,39
10	125,80	119,45
15	127,62	125,86
20	127,73	126,1
25	127,84	126,35
30	127,95	126,60
35	128,06	126,87
40	128,16	127,15
45	128,27	127,45
50	128,37	127,76
60	128,54	128,34
70	128,75	128,87
80	129,04	129,39
90	129,35	129,74
100	129,64	129,92

Selon les résultats du Tableaux.8, les mêmes conclusions précitées sont révélées pour les paramètres structuraux en particulier les angles de torsion qui sont légèrement influencés par le champ électrique appliqué, car les deux angles  $\varnothing_1/\varnothing_2$  possédant des valeurs approximativement proche, il est à noter que dans toutes les intensités du champ soumise sur la molécule montre une légère hausse négligeables au niveau des ongles de torsions.

#### IV.5.1 L'effet du champ externe sur le moment dipolaire

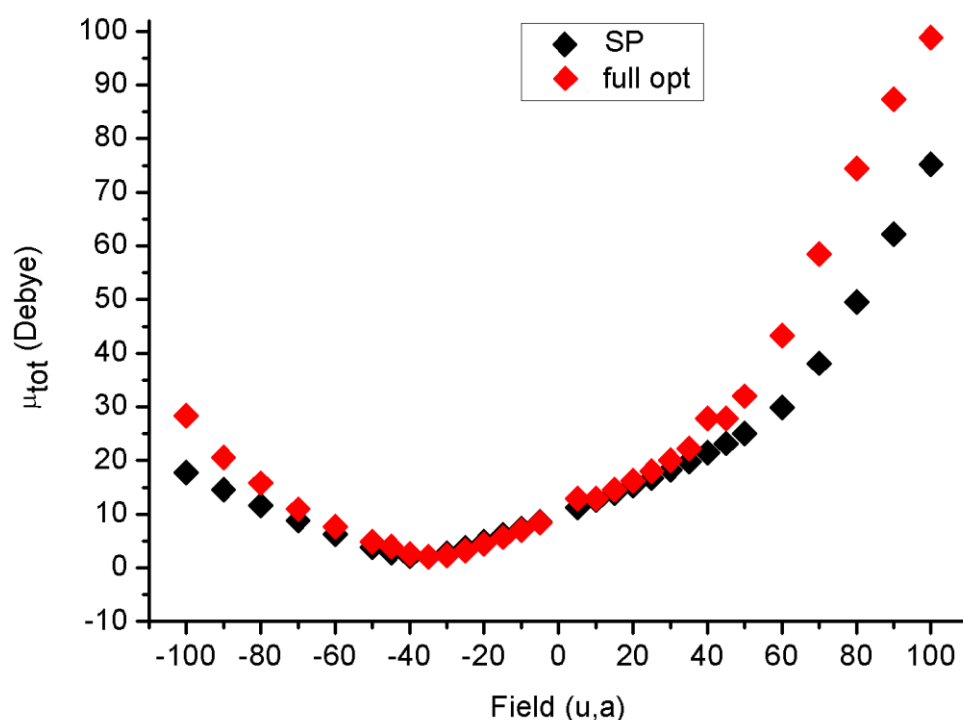
A n'importe quelle force de champ donnée, la fonction d'onde moléculaire est trouvée, à partir de laquelle les valeurs appropriées de l'énergie moléculaire en présence du champ dépendant ( $E(F)$ ) et le moment dipolaire en présence du champ ( $\mu(F)$ ) peuvent être évalués.

La relation entre  $\mu$  et une molécule interagissant avec un champ électrique externe et la réponse ONL est donnée par l'équation (3), sur la base de cette dernière, le moment dipolaire permanent et les polarisabilités, les hyperpolarisabilités sont déduites analytiquement.

Notre objectif dans cette partie est de comparer les valeurs du moment dipolaire calculé à partir d'un calcul d'optimisation full et single point SP, sur ce but, nous avons soumis la molécule M1 au champ externe électrique, en faisant balayer les champs de  $-0.01$  à  $+0.01$  u.a suivant l'axe X en utilisant toujours la même fonctionnelle combiné avec la même base. Les résultats sont regroupés dans le (Tableau IV.9) qui présente le moment dipolaire avec full-optimisation et avec un calcul SP (single point). Dans le but de réduire le temps de calcul. Le Tableau V-9 récapitule l'ensemble des moments dipolaires correspondant la molécule M1 optimisé en full-optimisation et SP.

**Tableau IV.9** :  $\mu_{TOT}$  (opt) le moment dipolaire total en (Debye,).

$F \cdot 10^{-4}$	$\mu_{TOT}$ (opt)	$\mu_{TOT}$ SP	$F \cdot 10^{-4}$	$\mu_{TOT}$ (opt)	$\mu_{TOT}$ SP
<b>5</b>	12.93	11.23	<b>-5</b>	8.45	8.62
<b>10</b>	12.93	12.57	<b>-10</b>	7.04	7.34
<b>15</b>	14.55	13.94	<b>-15</b>	5.70	6.10
<b>20</b>	16.24	15.34	<b>-20</b>	4.42	4.90
<b>25</b>	18.04	16.78	<b>-25</b>	3.25	3.75
<b>30</b>	20.00	18.27	<b>-30</b>	2.33	2.75
<b>35</b>	22.19	19.81	<b>-35</b>	2.01	2.08
<b>40</b>	27.85	21.44	<b>-40</b>	2.55	2.11
<b>45</b>	27.85	23.17	<b>-45</b>	3.95	2.81
<b>50</b>	31.99	25.07	<b>-50</b>	4.85	3.84
<b>60</b>	43.30	29.92	<b>-60</b>	7.71	6.26
<b>70</b>	58.44	38.12	<b>-70</b>	10.93	8.87
<b>80</b>	74.39	49.54	<b>-80</b>	15.80	11.63
<b>90</b>	87.34	62.15	<b>-90</b>	20.57	14.56
<b>100</b>	98.82	75.23	<b>-100</b>	28.33	17.73



**Figure IV.7 :** La relation entre le moment dipolaire déterminé par full-optimisation et SP combiné avec l'intensité du champ appliqué sur la molécule M1.

Selon l'allure du graphe, on note que les valeurs de moment dipolaire calculé par les deux approches citées avant sont presque similaires autrement dit, les deux courbes sont superposables dans la région qui représente l'intensité du champ résumée dans l'intervalle de  $[-80, 60 \text{ u.a.}]$ .

Les résultats trouvés ont prouvé que les paramètres ONL en particulier le moment dipolaire  $\mu$  sont presque similaires avec un écart insignifiant, en utilisant une full-optimisation et l'optimisation avec SP (single point), ce qui justifie l'insignifiance du champ électrique appliqué sur les paramètres structuraux tels que les principales longueurs de liaison, autrement dit sur la géométrie de la molécule entière. Ceci explique que cette force extérieure évaluée par un champ électrique réagit uniquement avec la densité électronique sans causer de changements géométriques.

### IV.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons démontré également que la fonctionnelle CAM-B3LYP associée à la base cc-PVDZ qui a été trouvées convenables pour reproduire les propriétés ONL avec exactitude pour les composés push/pull proposés. L'utilisation de la méthode MP2 comme référence serait plus recommandée dans ce genre de calculs.

Une nouvelle classe de composés push/pull a été étudiée, et il a été possible d'analyser théoriquement son comportement, telle que l'extension dans la molécule 1.6 DVP par un groupement phényle et ces dérivés qui a eu un bon effet sur les valeurs des hyperpolarisabilités du premier ordre.

Il a été noté que les accroissements les plus accrus étaient dans la meilleure position représenté par la molécule dénommé M1 évalué par un analyse NBO qui à prouvé que cette dernière à montré une bonne trajectoire de délocalisation.

Nos calculs théoriques ont permis de mieux expliquer l'effet du champ électrique externe sur les propriétés structurales ces derniers à montré aucune variation remarquable sur les paramètres structuraux.

D'près les constatations précédentes, on déduit que le champ électrique externe agit sur la densité électronique des molécules push-pull, donc l'évaluation théorique des matériaux en présence du champ électrique est favorisée par des calculs SP.



### IV- Bibliographies

1. D. S. Chemla and J. Zyss, Academic Press, Orlando (1987).
2. J. Zyss, *Molecular Nonlinear Optics*, Academic Press, Boston (1994).
3. P. N. Prasad and D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, John Wiley and Sons Inc., New York, (1990).
4. J. Messier, P. Kajzar and P. Prasad, *Organic Molecules for Nonlinear Optics and Photonics*, NATO ASI Series, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1991).
- 5- A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 1993, 5648.
- 6- C. Adamo, M. Cossi, V. Barone, *Theo. Chem.* **493**, 1999, 145.
- 7- A.D. Boese And J. M. L. Martin, *J. Chem. Phys.*, **121**, 2004, 3405-16.
- 8- Y. Zhao, R. Peverati, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **110**, 2006, 13126.
- 9- Y. Zhao, D. G. Truhlar. *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 157.
- 10- T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **393**, 2004, 51.
- 11 -T. M. Henderson, A. F. Izmaylov, G. E. Scuseria and A. Savin, *J. Chem. Phys.*, 2007, 127, 221103.
- 12- T. M. Henderson, A. F. Izmaylov, G. E. Scuseria and A. Savin, *J. Chem. Theory Comput.*, 2008, 4, 1254.
- 13- J. Heyd, G. E. Scuseria and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.*, 2003, 118, 8207.
- 14- A. V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, 2006, 125, 224106.
- 15- S. Jeng-Da Chai and M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.*, 2008, 128, 084106.
- 16- Li, J. M. Millam, and H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.*, **113** (2000) 10062-67.
- 17- E. Weintraub, T. M. Henderson and G. E. Scuseria, *J. Chem. Theory Comput.*, 2009, 5, 754.
- 18- O. A. Vydrov and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, 2006, 125, 234109
- 19- T. Förster, *Annal. Phys.* 2 (1948) 55.
- 20- T. Förster, Action of light and organic crystals, in: O. Sinanglu (Ed.), *Modern Quantum Chemistry*, Istanbul Lectures. Part III:, Academic Press, New York, 1965, p. 93.
- 21- Babul Neog, Nabajit Sarmah, Rahul Kar, Pradip Kr. Bhattacharyya., *Comp. Theo. Chem.* **976** (2011) 60–67.

***Chapitre IV***  
***ÉTUDE QUANTIQUE***  
***D'UNE SÉRIE DE***  
***CHROMOPHORES A LA***  
***BASE D'UN POLYMÈRE***

---

**É**

### V. Introduction

Les polymères sont des matériaux composés de macromolécules. Celles-ci sont constituées par la répétition d'unités simples liées entre elles par des liaisons covalentes. Grâce à leurs diversité et à leurs nombreuses propriétés intéressantes, les polymères présentent de larges applications à titre d'exemple dans l'optique non linéaire. Depuis quelques années, les polymères conducteurs font l'objet d'un grand intérêt dans le secteur de l'électronique. La conductivité de ces matériaux qui se trouvent au premier abord à l'état isolant, est obtenue soit par un dopage chimique, soit par l'ajout d'éléments conducteurs.

Le terme (polymère conducteur) est aujourd'hui devenu un terme générique qui s'utilise pour l'ensemble des polymères conjugués, que leur conductivité soit remarquable ou pas. Les polymères conducteurs se présentent sous la forme de chaînes polymères qui présentent une conjugaison totale sur chacune d'entre elle.

Les plus courants restent la polyaniline (PAn), le polypyrrole (PPy), le Polypyrrène qui sera notre modèle a constitué comme chromophore dans notre molécule push-pull. Le polypyrrène est synthétisé à paraitre de la répétition du l'unité de pyrène n fois Le pyrène est souvent considéré comme l'archétype de l'hydrocarbure polycyclique aromatique fluorescent [1]. De très nombreuses recherches ont été menées dans le but d'étudier et de moduler son rendement quantique dans des environnements variés ou à l'aide de groupements fonctionnels divers [2-4]. De plus, étant un polycycle aromatique, il est potentiellement attractif pour des dispositifs de transport de charges si on arrive à lui donner à un arrangement qui convient.

#### V.1 Au cœur de la bibliographie.

Les monomères des chromophores, il serait également intéressant de s'intéresser aux systèmes qui mettraient en jeu la dimérisation, la trimérisation, voir plus de ces monomères, pour élucider le comportement de la réponse non linéaire au sein de ses systèmes.

Jusqu'alors, plusieurs travaux théoriques se sont consacrés à l'étude des propriétés structurales, des polarisabilités ainsi que de la première et de la seconde hyperpolarisabilités de dimères et de trimères...etc. En effet, Chandra *et al.* [5] ont étudié le monomère ainsi que le dimère de la L-Cysteine. Expérimentalement, avec la technique HRS, Clays *et al.* [6] ont examiné la structure moléculaire de monomères et de polymères. Del Nero *et al.* [7] ont investit la seconde hyperpolarisabilité du méthyle orange, théoriquement et expérimentalement, en spécifiant que la dimérisation de cet indicateur coloré se fait dans des solutions aqueuses acides. L'étude théorique des propriétés ONL de Yu *et al.* [8] a englobé le dimère, trimère et polymère du  $\text{Li}^+[\text{calix}[4]\text{pyrrole}]\text{Li}^-$ , où il a démontré que les oligomères de ce système possédant un excès d'électrons montrent une forte réponse de la première et de

la seconde hyperpolarisabilités, ce qui représenterait une bonne stratégie pour améliorer le rendement des réponses ONL.

Kang *et al.* [9] ont étudié les hyperpolarisabilités dans des monomères et dimères de chromophores Twisted  $\pi$ -électrons. Une récente étude expérimentale par spectroscopies Raman, IR et RMN combinée à la TD-DFT touchant les composés monomérique et dimérique de l'acide 4-chloro-3,5-dinitrobenzoïque, fut élaborée par Karabacak *et al.* [10]. Par ailleurs, Maroulis [11] a mis en évidence la performance de la DFT pour le calcul du moment dipolaire, de la polarisabilité ainsi que de la seconde hyperpolarisabilité pour le monomère et le dimère de l'eau, en affirmant que ces valeurs de la seconde hyperpolarisabilité par DFT sont loin de celles trouvées par les méthodes *ab initio* pour le dimère. Quelques années avant, Maroulis *et al.* [12] ont prouvé que les composantes de la polarisabilité et de la seconde hyperpolarisabilité augmentent le long de la direction définie de l'axe Ga-Ga, où une étude du dimère GaAs a été entreprise.

Expérimentalement, une étude spectroscopique et par HRS de la  $\beta$ -cyclodextrine complexée par les colorants cyanine sous trois formes: cationique, monomérique et dimérique fut établie par Moritz *et al.* [13]. L'effet des interactions intermoléculaires a aussi été traité par Nakani *et al.* [14] où la seconde hyperpolarisabilité du radical dimère de diphenyle a été étudiée; également par Ray *et al.* [15] qui ont souligné le rôle de ces interactions pour les propriétés ONL des agrégats de porphyrine.

Pedash *et al.* [16] se sont en outre penchés sur l'étude de l'effet de l'interaction de dispersion sur la polarisabilité et la seconde hyperpolarisabilité du dimère, en établissant l'expression analytique adéquate. A côté de ces investigations, un bon nombre de travaux théoriques similaires sont énumérés dans la littérature [13-17].

En rassemblant les informations citées ci-dessus, nous pouvons conclure que les recherches impliquant l'effet de la polymérisation des unités monomère sur les propriétés optique non linéaire sont nombreuses et variées.

Notre but dans ce chapitre est la conception d'une nouvelle classe de matériaux organiques dénommé push-pull très étendue, autrement dit allongées par la répétition de la même unité (Pyrène) au long de la chaîne en respectant les critères les plus importants dans l'optique non linéaire tels que, leur environnement électronique asymétrique assuré par l'opposition de groupements donneurs et accepteurs.

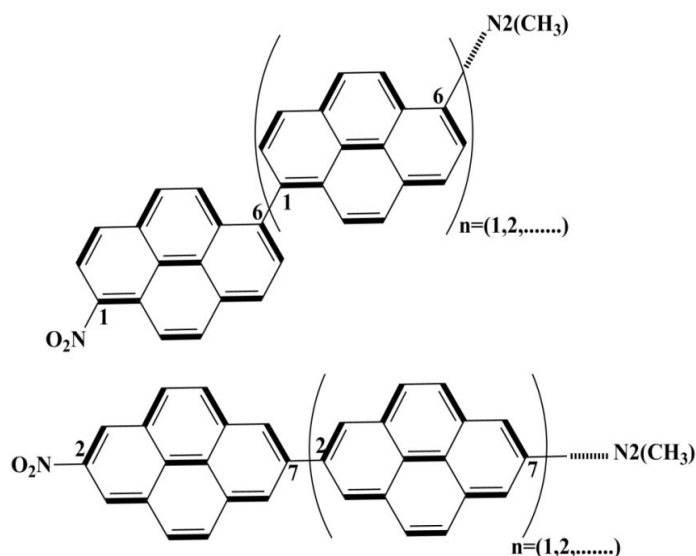
### V.2 Méthodologie

Notre étude théorique dans ce chapitre englobe, en premier lieu, une analyse de l'influence de la position dans l'anneau du pyrène et le nombre maximale de la répétition sur les propriétés optique non linéaire en particulier la première hyperpolarisabilités statique  $\beta_0$ .

A la base de ce contexte nous avons lancé une analyse comparative concernant la molécule du pyrène di-substitué rallongés par la répétition du pyrène au long de la chaîne dans deux différentes positions 1.6 et 2.7 en gardant dans leurs extrémité la même paire D/A de nature opposé. Figure V.1.

La liaison simple entre les unités des pyrènes répétés a été prise dans cette investigation comme jonction de préférence, dans le but de voir la limite de la répétition estimée par les valeurs de l'hyperpolarisabilités statique. A fin de déterminer la meilleure position d'allongement évalué par les éléments de l'hyperpolarisabilités suivant les trois axes X.Y.Z.

A cet effet, le niveau de théorie CAM-B3LYP/cc-pvdz est utilisé pour optimiser les géométries sur ce genre de chromophores, suivi par le calcul des premières hyperpolarisabilités statiques  $\beta_0$  utilisant la méthode CAM-B3LYP/cc-PVDZ, dans le but, d'effectuer des investigations sur certains effets sur la position choisie.



*Figure V.1 : Les molécules organique à étudiée représenté par nombre d'unité répétée.*

### V.3 Résultats et discussion

L'optimisation des géométries moléculaires a été réalisée dans la phase gazeuse.

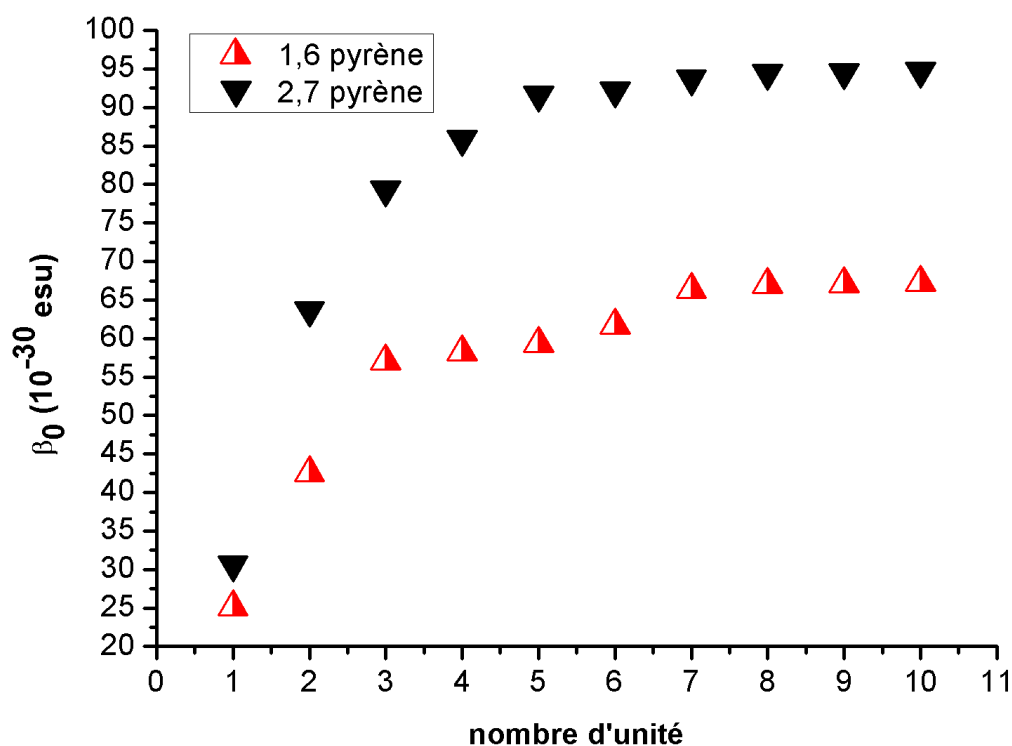
Le calcul des fréquences de vibration n'a donné naissance à aucune fréquence imaginaire.

Tableau V-1 récapitule les résultats produits pour chaque changement ( $n=0.1.2.3.....$ ) concernant la molécule du pyrène di-substitué en position 1.6 et 2.7.

## Etude quantique d'une série de chromophores à la base d'un polymère

**Tableau V-1 :** L'hyperpolarisabilité statique  $\beta_0$  ( $\times 10^{-30}$  esu),  $\mu$  (Debye), et le gap énergétique  $\Delta_{H-L}$  (eV) calculé.

	Position 1.6						Position 2.7					
	$\beta_0$				$\mu_{Tot}$	(gap)	$\beta_0$				$\mu_{Tot}$	(gap)
	$\beta_x$	$\beta_y$	$\beta_z$	$\beta_0$			$\beta_x$	$\beta_y$	$\beta_z$	$\beta_0$		
<b>1</b>	-24.97	2.92	-0.77	25.15	7.05	5.23	-30.57	0.09	0.44	30.58	8.63	5.83
<b>2</b>	42.45	-1.62	-2.77	42.57	7.44	4.84	-63.66	0.21	0.60	63.67	9.27	5.32
<b>3</b>	-56.91	-1.97	3.57	57.06	7.83	4.69	-79.30	-0.12	0.62	79.31	9.49	5.18
<b>4</b>	-57.52	-8.73	2.62	58.23	7.76	4.64	85.87	0.53	0.34	85.87	9.60	5.13
<b>5</b>	-58.63	-8.95	2.89	59.37	7.80	4.62	-91.59	0.26	-0.56	91.59	9.65	5.10
<b>6</b>	59.99	5.67	-0.14	61.67	7.82	4.61	-92.14	-0.14	-0.49	92.15	9.67	5.10
<b>7</b>	-65.10	2.81	12.83	66.40	7.88	4.60	-93.67	0.16	0.58	93.68	9.68	5.09
<b>8</b>	-66.23	2.83	12.94	66.98	7.98	4.58	-94.41	-0.10	-0.94	94.42	9.71	5.09
<b>9</b>	-66.80	5.67	-0.15	67.05	7.99	4.58	-94.48	-0.11	-0.98	94.54	9.71	5.09
<b>10</b>	-66.98	5.88	-0.21	67.25	7.99	4.56	-97.87	-0.18	-0.10	94.72	9.72	5.08



*Figure V.2 :* La relation entre l'hyperpolarisabilité première et le nombre d'unité.

## Etude quantique d'une série de chromophores à la base d'un polymère

Pour avoir une bonne interprétation concernant les résultats récapitulés dans le tableau nous avons tracé une courbe qui présente la relation entre l'hyperpolarisabilité statique  $\beta_0$  en fonction de l'unité répétée dans notre chromophore.

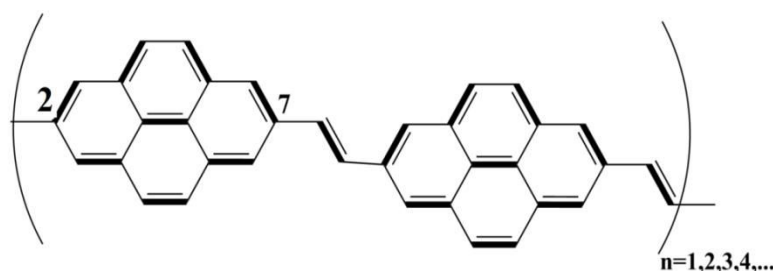
D'après la courbe, dans l'ensemble on observe une évolution de  $\beta_0$  avec la longueur de la chaîne dans les deux positions. On remarque une augmentation des hyperpolarisabilités en fonction du nombre d'unités dans l'intervalle de 1 à 5 pour la molécule 2.7 pyrène ; et même remarque à été enregistré pour la molécule 1.6 pyrène dans l'intervalle de 1 à 7. Des constances de valeurs de  $\beta_0$  ont été remarqué dans les deux intervalles [5-10] et [7-10] pour les deux molécules 2.7 pyrène et 1.6 pyrène respectivement. Les grandes valeurs en termes de  $\beta_0$  ont été enregistrées par la structure 2.7 pyrène pour tous les nombres d'unités par rapport aux valeurs  $\beta_0$  représentées par la molécule 1.6 pyrène. Cette constatation est peut être justifiée par le fait que la délocalisation de la molécule 2.7 pyrène est dominante suivant l'axe X, par contre la délocalisation de la molécule restante 1.6 pyrène est répartie suivant les trois axes X, Y et Z (voir Tableau .....). Sachant que la focalisation des délocalisations suivant un seul axe estime l'amélioration des transferts de charge intramoléculaires.

Ces résultats suggèrent que le moment dipolaire et les hyperpolarisabilités ne varient pas toujours d'une manière analogue. En outre. Les valeurs des  $\Delta E_{H-L}$  des différentes molécules ont révélées une proportionnalité inverse par rapport aux valeurs des  $\beta_0$ .

### V.3.1. L'effet de l'ajout de la double liaison sur le long de la chaîne

Les polymères conjugués se caractérisent par une alternance de simples et de double liaison entre atomes de carbone le long de la chaîne macromoléculaire.

A la base de cette définition on a constitués un chromophore dénommé polypyrène caractérisé par une double liaison au long de la chaîne borné dans leurs extrémités par un accepteur et donneur dans la position 2.7 respectivement. (Figure V.3). Dans le but de voir leur efficacités dans l'optique non linéaire, en comparant leur propriétés ONL à celle trouvés dans la structure optimale ou le monomère de l'unité répétée et di-substitué en position 2.7 caractérisé par une simple liaison. Cette comparaison est résumé dans le cadre de l'amélioration des propriétés ONL.



## Etude quantique d'une série de chromophores à la base d'un polymère

*Figure V.3 : Structures chimiques des polymères di-substitué en position 1.7.*

Les molécules à étudiés sont dénommé comme suit 1P, 2P, 3P, 4P, 5P, 6P, 7P, sachant que pour n=1 la molécule 1P est caractérisé par deux doublet et pour n=2 la molécule 2P est caractérisé par 3doublet et ainsi de suite jusqu'à le seuil qui sera évalué par la valeur maximum de l'hyperpolarisabilité statique  $\beta_0$ .

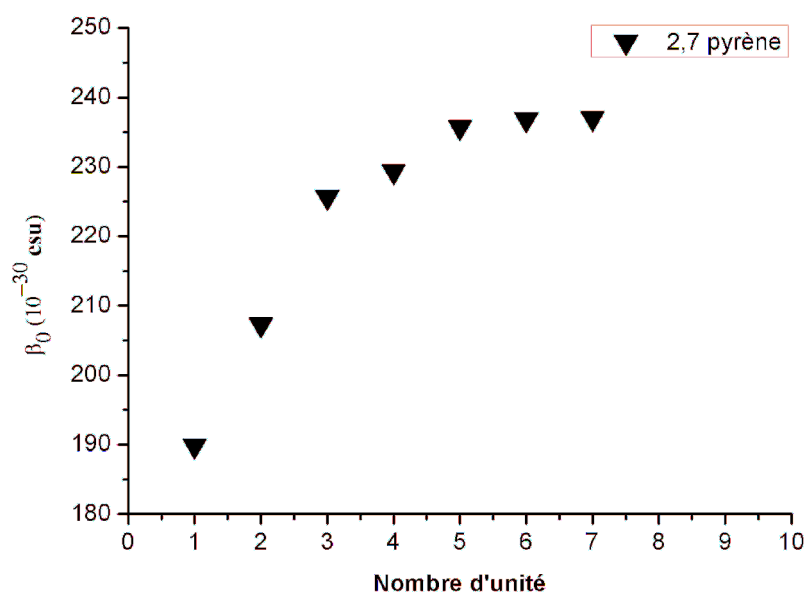
Les géométries des molécules étudiées ont été optimisées dans la phase gazeuse avec la fonctionnelle CAM-B3LYP/cc-PVDZ.

Les paramètres ONL ont été calculés par la même fonctionnelle et même base.

Tableau V-2 récapitule les caractéristiques les plus importantes de cet ajout (double liaison).

**Tableau V-2 :** L'hyperpolarisabilités statique  $\beta_0$  ( $\ast 10^{-30}$  esu),  $\mu$  (Debye), et le gap énergétique  $\Delta_{H-L}$  (eV) calculé.

Molécules	$\beta_x$	$\beta_y$	$\beta_z$	$\beta_0$	$\mu_{Tot}$	(gap)
1P	-189.88	-0.50	0.67	189.88	9.94	4.88
2P	207.28	-2.94	0.39	207.30	9.95	4.86
3P	-225.67	-3.39	-2.34	225.71	10.10	4.77
4P	-219.32	-2.52	0.30	229.34	10.18	4.76
5P	-235.66	-4.81	0.24	235.71	10.08	4.76
6P	-235.45	-5.81	0.27	236.88	10.25	4.69
7P	-235.45	-5.90	0.28	236.97	10.25	4.69



*Figure V.4 : La relation entre l'hyperpolarisabilité première et le nombre d'unité.*



## Etude quantique d'une série de chromophores à la base d'un polymère

Comme on peut le voir et par ordre croissant, quand la double liaison est supplémentée sur le long de la chaîne, la valeur de  $\beta_0$  augmente, et l'élévation la plus grande correspond à la molécule 5P. Concernant les molécules 6P et 7P aucune variation remarquable estimée comme négligeable, ce qui est justifié par l'augmentation légère de la valeur de  $\beta_0$  résumé dans la courbe par un palé presque constant.

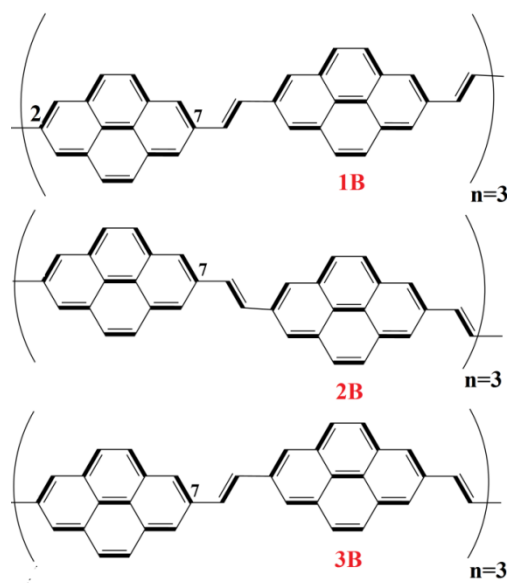
Si on compare ces résultats avec les résultats cités avant concernant la molécule polypyrrène di-substitués en position 2,7 en termes d'hyperpolarisabilité, on constate clairement qu'il y a une nette hausse par rapport à ceux de la même molécule possédant la jonction C-C.

Ce résultat est attendu et justifié par l'efficacité de la contribution des électrons  $\pi$  représentée par les doubles liaisons à la délocalisation électronique, autrement dit favorisent le transfert de charge entre les deux paires D/A.

Dans l'ensemble, la liaison C=C serait la jonction préférable qui pourrait être adoptée pour assurer une bonne délocalisation électronique de nos systèmes push/pull. En outre, les valeurs des  $\Delta E_{H-L}$  des différentes molécules ont révélées une proportionnalité inverse par rapport aux valeurs des  $\beta_0$ .

### V.3.2. L'effet de l'orientation sur la jonction C=C

Après avoir repérée la jonction adéquate avec notre système nous sommes intéressés par les positions entre les monomères répétés, afin d'avoir l'effet de l'orientation de cette jonction et les combinaisons possibles, cela est résumé par une proposition d'une série de molécules organiques dénommées comme suit : 1B, 2B, 3B, (**Figure V.5**).



*Figure V.5 : Les orientations possibles de la jonction C=C.*

## Etude quantique d'une série de chromophores à la base d'un polymère

L'optimisation des géométries moléculaires ont été optimisées dans la phase gazeuse en gardant la même fonctionnelle et même base citée avant.

Le Tableau-3 récapitule les caractéristiques les plus importantes calculées pour ces composés.

**Tableau V-3** : L'hyperpolarisabilité statique  $\beta_0$  ( $\times 10^{-30}$  esu),  $\mu$  (Debye), et le gap énergétique  $\Delta_{H-L}$  (eV) calculé pour différentes position de la jonction c=c.

Molécules	$\beta_x$	$\beta_y$	$\beta_z$	$\beta_0$	$\mu_{Tot}$	(gap)
1B	-234.79	-4.54	0.38	234.84	10.10	4.76
2B	-234.80	-4.55	0.38	234.84	10.10	4.76
3B	-232.32	0.96	-1.77	232.33	10.08	4.75

Selon les résultats du tableau, on constate que l'hyperpolarisabilité statique  $\beta_0$  augmentent, et l'élévation la plus légère correspond à la molécule 1B qui est la même que la molécule 2B avec une rotation de  $180^\circ$ , concernant le gap énergétique il n'existe pas de changements significatifs dans les trois molécules. Donc ce type de rotation ou bien l'alternance de la jonction C=C est inutile d'utiliser dans notre système push-pull.

### V.3. 3. L'effet de la combinaison et la substitutions de la jonction C=C sur les paramètres ONI

Dans cette partie nous nous sommes intéressées d'évaluer le Transfert de charge intramoléculaire en terme d'hyperpolarisabilité statique  $\beta_0$  en faisant combiné la liaison C=C avec différentes jonctions ainsi que toute les possibilités possibles de combinaison qui sont comme suit : C=N, N=N, ....dans la molécule optimale obtenue par l'étude précédente dénommé 2.7 pyrène, afin d'élucider le rôle de la jonction et son impact sur les réponses ONL. Dans le but de ce contexte nous avons réalisé une série de molécules à étudié (**Figure V.3**)

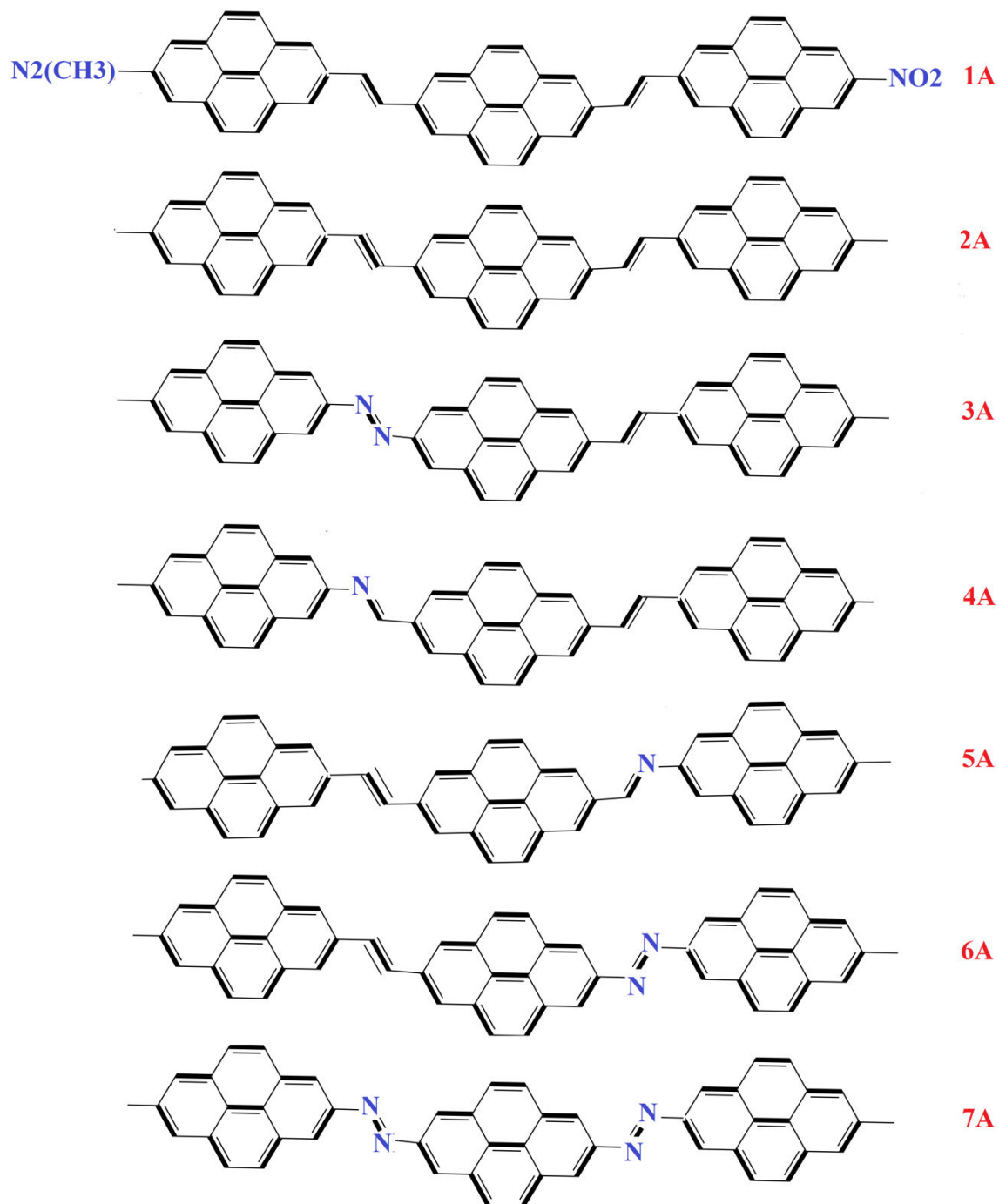


Figure V.6 : Les composés à étudié dans différents jonctions.

## Etude quantique d'une série de chromophores à la base d'un polymère

Les géométries moléculaires ont été optimisées dans la phase gazeuse avec même fonctionnelle combiné avec la même base citée avant. En suite nous avons calculé les paramètres ONL avec la fonctionnelle CAM-B3LYP /cc-pvdz.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau V-4.

**Tableau V-4** : L'hyperpolarisabilité statique  $\beta_0$  ( $\times 10^{-30}$  esu),  $\mu$  (Debye), et le gap  $\Delta_{H-L}$  (eV) calculé pour différentes combinaisons avec la jonction C=C et C=N.

Molécule	$\beta_x$	$\beta_y$	$\beta_z$	$\beta_0$	$\mu_{Tot}$	(gap)
1A	195.65	-0.50	0.66	195.65	9.93	4.87
2A	167.75	1.70	0.52	167.76	9.80	4.96
3A	-166.50	-2.16	0.66	166.52	9.98	4.96
4A	224.03	2.04	0.67	224.03	10.05	4.63
5A	-122.36	-3.50	2.97	122.44	8.48	4.89
6A	132.08	0.83	1.37	132.09	8.49	4.82
7A	-217.77	-2.97	0.71	217.79	10.24	4.67

D'après les résultats du tableau .2, si on compare les valeurs de  $\beta_0$  statique calculé pour les différentes séries de composés on constate la hiérarchie suivante :

$\beta_0$  (4A) >  $\beta_0$  (7A) >  $\beta_0$  (1A) >  $\beta_0$  (2A) >  $\beta_0$  (3A) >  $\beta_0$  (6A) >  $\beta_0$  (5A) résumé par leurs jonctions définie par les paires suivante : [(C=C)-(C=N)] > [(N=N)-(N=N)] > [(C=C)-(C=C)] > [(C≡C)-(C=C)] > [(C=C)-(N=N)] > [(C≡C)-(N=N)] > [(C≡C)-(C=N)].

Cette observation indique que la jonction [(C=C)-(C=N)] à un effet sensible à la délocalisation électronique justifiée par une progression remarquable en valeur d'hyperpolarisabilité par rapport aux autres jonctions.

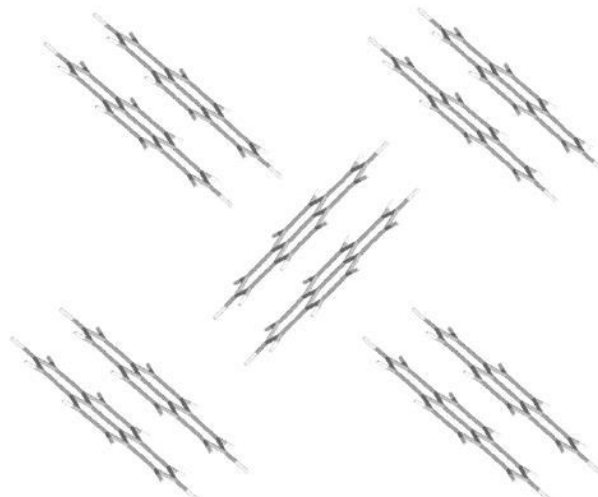
Les changements dans le comportement des jonctions par plusieurs combinaisons conduisent à mieux discerner l'impact de ces dernières sur les propriétés ONL. Dans l'ensemble, la liaison double combiné avec la liaison C=N serait la jonction préférable qui pourrait être adoptée pour assurer une bonne délocalisation électronique de nos systèmes push/pull, car de meilleures valeurs de  $\beta$  en sont reproduites, ce qui symbolise déjà un bon atout pour accéder à l'utilisation dans l'ONL.

### V.4. L'effet de l'agrégation de l'unité monomère sur les propriétés ONL

#### V.4.1. Introduction

Lorsque deux ou plusieurs molécules s'associent à l'état solide ou cristal liquide, l'entité formée est appelée agrégat. Les agrégats organiques ont été largement étudiés pour les changements qu'ils induisent, notamment dans les spectres d'absorption/émission et en particulier l'échange électronique entre ces unités résumé par un transfert de charge estimé dans le domaine de l'optique non linéaire par l'hyperpolarisabilité statique  $\beta_0$ . [18-19].

L'influence de la structure à l'état cristallin, et plus particulièrement de l'orientation des molécules les unes par rapport aux autres, a pu être confirmée par les nombreux progrès qui ont été faits dans la recherche de cristaux organiques conjugués. L'exemple le plus marquant est celui de pyrène (Le pyrène est l'exemple le plus classique de la formation d'excimères pour des concentrations jusqu'à  $10^{-5}M$  (Figure V.1) [20].

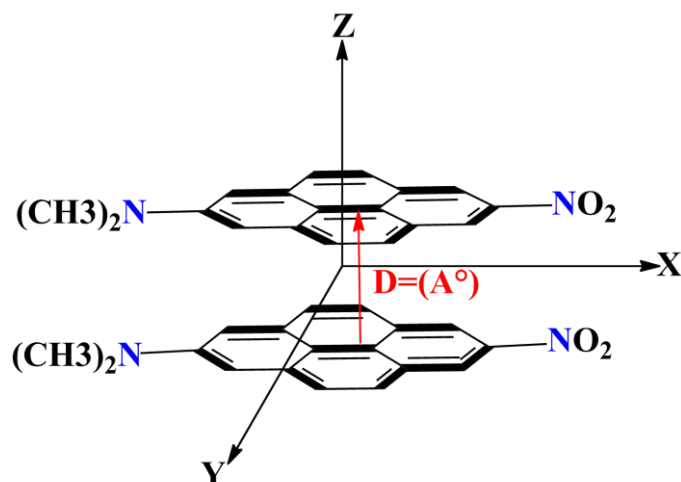


*Figure V.7: Représentation de la structure du cristal de pyrène. La distance entre deux molécules dans un dimère est de  $3.53 \text{ \AA}$  et les molécules sont décalées dans le sens de la grande diagonale de manière à ne générer aucune répulsion  $\pi\text{-}\pi$  mais bien de l'attraction entre les structures carbonées ( $\delta^+$ ) et les orbitales  $p$  ( $\delta^-$ ).*

Notre but dans cette partie du chapitre est basé sur la conception d'une nouvelle classe de matériaux organiques actifs en optique non linéaire, par l'agrégation de l'unité monomère (pyrène di- substitués par un groupement donneur et accepteur). Le but de cette initiative est de mettre au clair les interactions intermoléculaires estimé par le gap énergétique  $\Delta E_{H-L}$  qui peuvent modifier d'une manière significative ou pas les propriétés des systèmes étudiés. Afin d'avoir repérer l'arrangement l'idéale qui convient a ces unités répétés (Dimère....) estimé par la distance optimale.

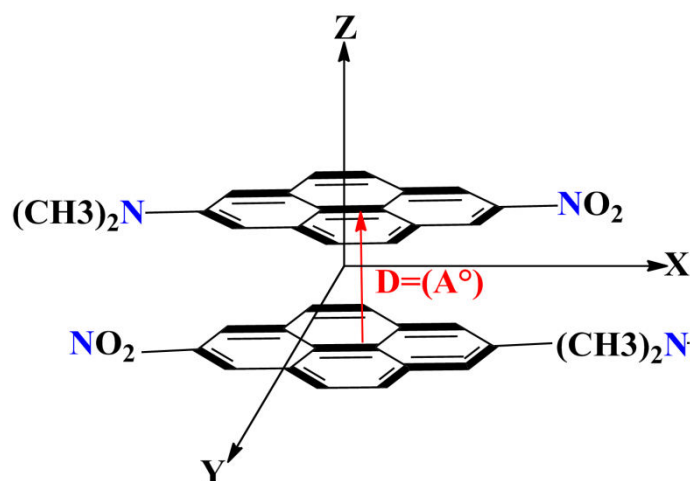
## Etude quantique d'une série de chromophores à la base d'un polymère

Les systèmes étudiés dans ce chapitre représentent différents distance entre de dimères, tous comprenant le modèle pyrène disubstitués en position 2 et 7 par la paire D/A avec un arrangement parallèle de tels sort les deux donneurs en face et vise versa pour l'accepteur en variant le distance par une augmentation de  $0.5 \text{ (Å)}^\circ$  entre le dimère (Figure V.2).



*Figure V.8 : le modèle de l'étude dimérique.*

Une étude préalable à été réalisé concernant le dimère du pyrène ou les groupements D/A de chaque monomère et placé inversement figure (Figure V.3), à montré que les valeurs de la première hyperpolarisabilités ( $\beta_0$ ) sont presque négligeable. Ce ci confirme notre choix pour le positionnement du la paire D/A sur notre dimère. (Figure V.2)



*Figure V.9 : le modèle de l'étude dimérique pour D/A inversement placé*

### V.4.2. Méthodologie

Nous avons décidé de mener à bien une étude théorique qui inclut une série de dimères dénommés 1D,2D,3D,4D,5D,6D,7D,8D,9D où le positionnement de ces modèles diffèrent par la distance respectivement comme suit : 2.5(A°) ;3(A°) ;3.5(A°) ; 4(A°) ;4.5 (A°) ; 5(A°) ; 5.5(A°) ; 6 (A°) ; 7 (A°).

Sur la structure optimisé par avant avec la fonctionnelle CAM-B3LYP/cc-pVDZ on à réalisé notre dimère en premier lieu par un distance de 2.5 (A°) qui représente le distance minimale possible entre les deux monomère, ce ci et expliqué par le gêne stérique entre les deux groupements donneur et accepteurs.

Le calcul de la première hyper polarisabilité statique  $\beta(0)$  a été effectué avec un calcul SP (single point). En utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP/CC-PVDZ.

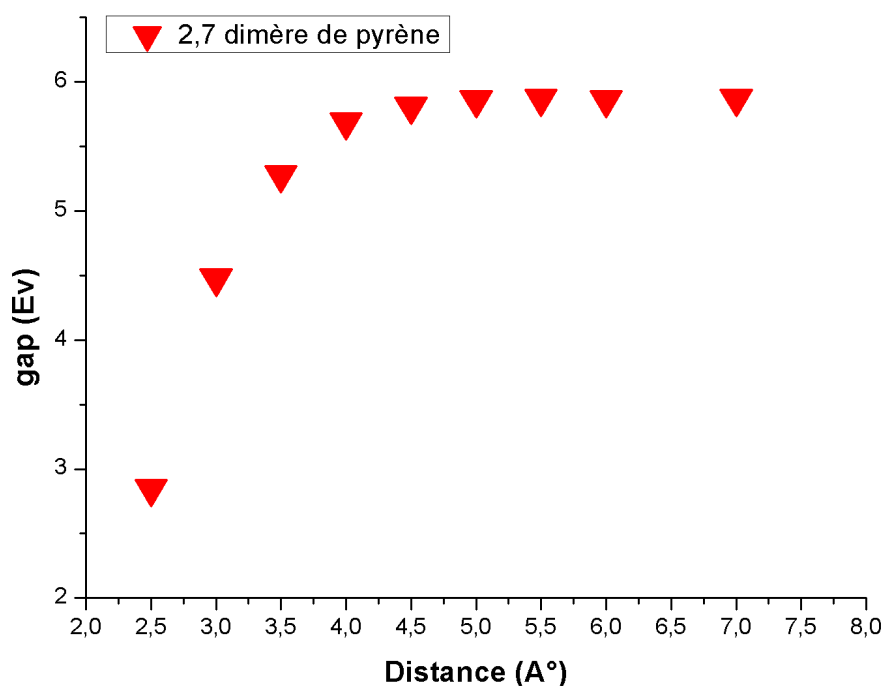
### V.3. Résultats et discussion

L'ensemble des résultats des dimères étudiés est regroupé dans le Tableau V-1

**Tableau V.5:** Moment dipolaire  $\mu$ (Debye), polarisabilité  $\alpha$  ( $10^{-24}$ esu), et première hyperpolarisabilité statique  $\beta_0$  ( $10^{-30}$  esu, gap (eV), des dimères étudiés.

Position	$\beta_0$	$\mu$	gap
D1	36.88	15.18	2.85
D2	37.26	15.54	4.48
D3	32.96	15.76	5.28
D4	35.09	15.90	5.69
D5	37.07	16.03	5.81
D6	37.01	16.13	5.86
D7	41.08	16.23	5.87
D8	41.09	16.32	5.86
D9	45.02	16.48	5.87

Pour avoir une bonne interprétation concernant les résultats récapitulés dans le tableau nous avons tracé une courbe qui présente la relation entre le gap énergétique  $\Delta E_{H-L}$  en fonction de distance entre les deux monomères (Figure V.3).



**Figure V.10** : courbe représentatif de la relation entre le gap énergétique et le distance.

D'après la courbe, dans l'ensemble on observe une évolution du gap énergétique avec la distance séparé entre les deux monomères dans l'intervalle de 2.5 à 5 (A°) résumé par les structures 1D, 2D, 3D.4D.D5.

Les grandes valeurs en termes de  $\Delta E_{H-L}$  ont été enregistrées par les molécules 6D, 7D, 8D, 9D. Cette constatation à été observé dans la courbe par un palé fixe dans l'intervalle de 5 à 7 (A°) résumé par des constances en termes du gap énergétique à partir de la molécule 6D qui représente la distance optimale entre les deux monomère qui et à l'ordre de 5(A°).Ce ci probablement expliqué par l'absence de l'échange entre les deux monomère autrement dit pas d'interaction entre ces deux dernière, cette hypothèse sera expliqué par l'analyse NBO dans la suite de ce travail. Conformément à nos attentes, le dimère à cette distance génère un  $\beta_0$  avec une valeur double de celle du modèle seule (monomère) [ $\beta_0 = 18,36 \cdot 10^{-30}$  esu du monomère]. La valeur et calculé par la méthode MP2].

Parallèlement on note que le moment dipolaire varié d'une manière analogue avec le gap énergétique, autrement dit Les valeurs des  $\Delta E_{H-L}$  des différents dimères ont révélées une proportionnalité par rapport aux valeurs des moments dipolaires. Ce ci est expliqué par la distance entre les charges positives et les charge négative leur produit entre eux multiplié par la distance entre les deux couples de charges opposé résume la définition d'un moment



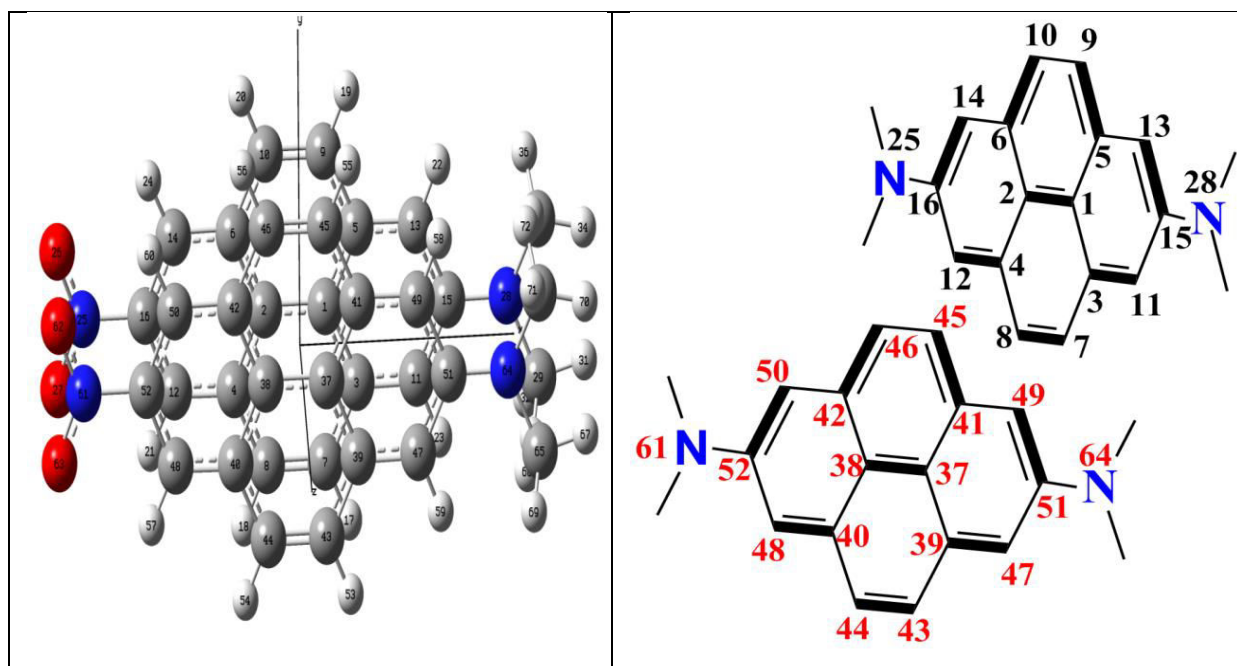
## Etude quantique d'une série de chromophores à la base d'un polymère

dipolaire, donc dans notre cas quand la distance augmente le moment dipolaire augmente. En outre, l'analyse de la première hyperpolarisabilité au sein de ces dimères a donné des résultats chaotiques dans les molécules 1D, 2D, 3D, 4D, D5, par contre dans le cas optimal résumé par la structure D6 et les molécules D7, D8, D9 on note une augmentation concernant la première hyperpolarisabilité. Ceci est expliqué par l'évolution du moment dipolaire dans ce palé.

### V.4.3. Analyse NBO

Dans la partie précédente on a constaté que la distance entre les deux monomères évaluée par la valeur de  $(5 \text{ \AA})$  représente la distance optimale qui est justifiée par l'absence de l'échange électronique. Dans cette partie nous avons lancé une analyse NBO, dans le but de voir la valeur en termes d'énergie de délocalisation  $E(2)$  entre ces deux unités. Afin d'avoir confirmé notre hypothèse.

Il faut noter la numérotation des atomes dans les structures rapportées dans le tableau a été prise par le logiciel de visualisation Gaussview 05 (Figure V.11).



*Figure V.11 : représentations schématisées numérotées du dimère.*

Suivant cet ordre de numérotation on a récapitulé les résultats de  $E(2)$  entre les deux unités dans le tableau V-2

**Tableau V.6** : Les énergies de stabilisation E(2) (kcal.mol<sup>-1</sup>) de différent dimère.

(A°)	NBO (i) ----- NBO (j) Unité (1) vers Unité (2)	E(2)	NBO (i) ----- NBO (j) Unité (2) vers Unité (1)	E(2)
<b>D1</b>	$\pi$ (C2 – C6) -- $\pi^*$ (C42 – C50)	3.77	$\pi$ (C42 – C50) -- $\pi^*$ (C14 – C16)	4.47
	$\pi$ (C2 – C6) -- $\pi^*$ (C37 – C38)	3.18	$\pi$ (C37 – C38) -- $\pi^*$ (C2 – C6)	3.94
	$\pi$ (C12 – C16) -- $\pi^*$ (C40 – C48)	6.32	$\pi$ (C37 – C38) -- $\pi^*$ (C2 – C4)	3.11
<b>D2</b>	$\pi$ (C12 – C16) -- $\pi^*$ (C40 – C48)	5.73	$\pi$ (C37 – C38) -- $\pi^*$ (C2 – C4)	2.65
<b>D3</b>	$\pi$ (C12 – C16) -- $\pi^*$ (C40 – C48)	3.77	$\pi$ (C37 – C38) -- $\pi^*$ (C2 – C4)	1.24
<b>D4</b>	$\pi$ (C12 – C16) -- $\pi^*$ (C40 – C48)	0.09	$\pi$ (C37 – C38) -- $\pi^*$ (C2 – C4)	0.07
<b>D5</b>	$\pi$ (C12 – C16) -- $\pi^*$ (C40 – C48)	0.01		
<b>D6</b>	L'absence de l'échange		L'absence de l'échange	
<b>D7</b>	L'absence de l'échange		L'absence de l'échange	
<b>D8</b>	L'absence de l'échange		L'absence de l'échange	
<b>D9</b>	L'absence de l'échange		L'absence de l'échange	

Selon les résultats du tableau et d'une manière opposée, quand la distance augmente entre les deux unités le nombre de liaison diminue, ce ci à été observé dans les dimères représenté par les molécules D1, D2, D3, D4, D5 jusqu'à l'absence totale de ces dernières (les liaisons) dans la molécule D6, D7, D8, D9. Ce ci confirme notre hypothèse précitée avant.

On not que la présence de l'échange entre les deux unités définit par les liaisons de type  $\pi$  (C12 – C16) --  $\pi^*$  (C40 – C48) de l'unité (1) vers l'unité (2) et  $\pi$  (C37 – C38) --  $\pi^*$  (C2 – C4) de l'unité (2) vers l'unité (1) sont commun dans les molécules D1, D2, D3, D4, D5, ces dernière montre une forte valeur en terme d'énergie E(2) puis une forte diminution allé jusqu'au valeur presque nulle.

Ces résultats suggèrent que la distance maximum entre les deux monomères dans ce type de molécules push-pull en agrégat c'est 5(A°). Ainsi, la prédiction des propriétés ONL dans cette catégorie de systèmes push/pull ne pourrait être basée uniquement sur les deux premiers paramètres précités avant en particulier le gap énergétique autrement dit l'échange électronique entre les deux unités et le moment dipolaire.

### V.5. Conclusion

Dans cette partie une autre classe de molécules push/pull a été étudiée, comprenant des chromophores constitués à partir de (n) monomère de pyrène dit polypyrene lié entre eux par des différentes jonctions, limité par leurs extrémités par un groupement accepteur et un groupement donneur, ces dernière à montré une sensibilité remarquable concernant les paramètres ONL qui sont dépend de la nature de la jonction utilisée.

Les résultats montrent que La croissance des  $\beta_0$  n'est pas une fonction monotone à travers l'évolution de  $n$ , car pour la valeur de  $n=5$  cette évolution devient presque constant.

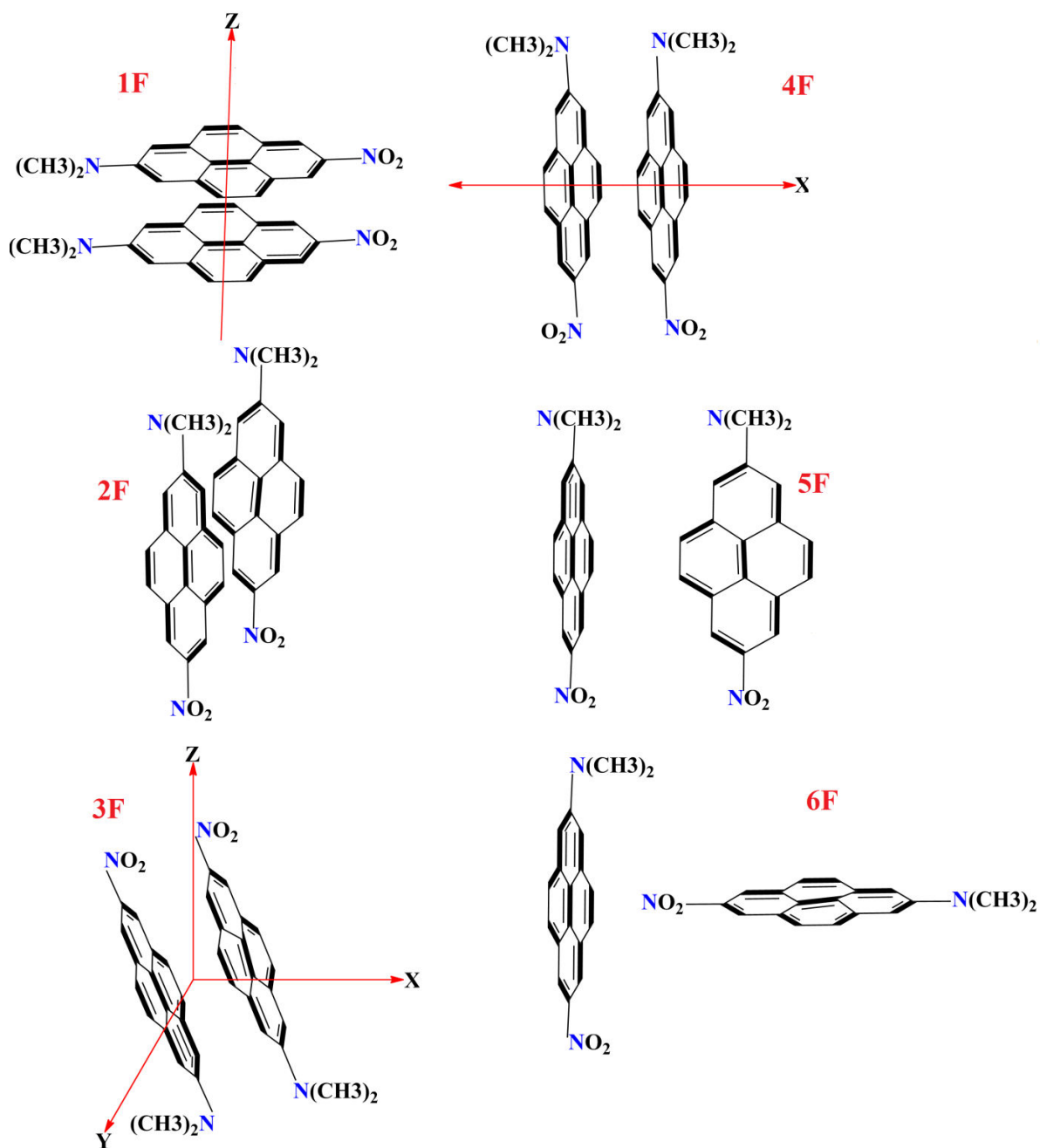
Cette classe de molécules dans laquelle les polypyrene considérée comme chromophores peuvent être très utile dans les applications ONL, car elle reproduit des premières hyperpolarisabilités aussi importantes et même meilleures que celles des molécules push/pull de forme classique.

Il a été enregistré que dans l'agrégat du monomère de pyrène disubstitué par deux groupements de nature opposé Donneur/Accepteur la distance maximale est à l'ordre de  $5(\text{Å})$  justifiés par l'absence totale de l'échange électronique entre les deux unités monomérique. Ainsi, la prédiction des propriétés ONL dans cette catégorie de systèmes push/pull ne pourrait être basée uniquement sur les deux premiers paramètres le gap énergétique et le moment dipolaire.

### Perspectives

Notre objectif dans la suite et de lancé des investigations théorique en perspective. Le but de cette recherche est de mettre au clair les interactions intermoléculaires qui peuvent modifier d'une manière significative ou pas les propriétés des systèmes à étudiés. Ces interactions suscitent ainsi continuellement l'intérêt de l'optique non linéaire, les nanoélectroniques, la biotechnologie et bien d'autres domaines de la science.

Les systèmes qui seront étudié représentent différents types de dimères, tous comprenant le modèle pyrène di substitué en position 2 et 7 par un groupement accepteur et donneur respectivement en respectant la distance optimale, où le positionnement de ces modèles diffère ,ces propositions sont résumé par les dimères 1F, 2F, 3F, 4F, 5F, 6F représentés dans la (Figure V.12) au dessous.



### IX. Référence

- 1- J. R. Sheats, *J. Mater. Res.*, 2004, 19 (7), 1974-1989.
- 2- J. Nelson, J. J. Kwiatkowski, J. Kirkpatrick and J. M. Frost, *Account of chemical research*, 2009, 42 (11), 1768-1778.
- 3- A. Facchetti, *Materials today*, 2007, 10 (3), 28-37.
- 4- Marian Kuzma, *Journal of Physics: Conference Series*, 2006, 30, 307–320.
1. S. Gunasekaran, S. Kumaresan, R. Arunbalaji, G. Anand and S. Srinivasan, *J. Chem. Sci.*, 120, (2008) 3
- 2- H. Gao, T. Yan, C. Zhang and H. He, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, 857, (2008) 38.
- 3- A. Kovács, G. I. Csonka and G. M. Keseru, *J. Comput. Chem.*, 19, (1998) 308.
- 4- M. E. Dunn, T. M. Evans, K. N. Kirschner and G. C. Shields, *J. Phys. Chem. A.*, 110(1), (2006) 303.
- 5- M. Avadanei and G. Fundueanu, *Vibrational Spectroscopy*, 63, (2012) 311.
6. M. Jackson and H. H. Mantsch, *Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology*, 30(2), (1995) 95.
- 7- B. Bardakçi and S. Bahçeli, *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, 48, (2010) 615.
- 8- A. Srivastava and V. B. Singh, *Indian Journal of Applied Physics*, 45, (2007) 714.
- 9- F. A. Alseroury, *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 5(6), (2011) 611.
- 10- W. Ma and Y. Fang, *Journal of Nanoparticule Research*, 8, (2006) 761.
- 11- P. Naumov and F. Anastasova, *Bulletin of the Chemists and Technologists of Macedonia*, 19(1), (2000) 3.
- 12- N. N. Hirun, S. S. Dokmaisrijan and V. V. Tantishaiyakul, *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, (2012) PMID 22051415.
- 13- T. Yesilkaynak, G. Binzet, F. M. Emen, U. florke, N. Kulcu and H. Arslan, *European Journal of Chemistry*, 1(1), (2010) 1.
- 14- M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Jr. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador,

- J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 03; Gaussian: Pittsburgh PA, (2003).
- 15- T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.*, 53(7), (1970) 2823.
- 16- T. H. Dunning, Jr., *J. Chem Phys.*, 55(2), (1971) 716.
- 17- P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 82, (1985) 299.
- 18- Marian Kuzma, *Journal of Physics: Conference Series*, **2006**, 30, 307–320.
- 19- R. A. Marcus and N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta*, **1985**, 811, 265-322.
- 20- V. de Halleux, J-P. Calbert, P. Brocorens, J. Cornil, J-P. Declercq, J-L. Brédas and Y. Geerts, *Ad.* -8597.

## Conclusion Générale

---

L'objectif de cette thèse a été de mener une étude quantique des propriétés optiques non linéaires (ONL) de quelques molécules organiques réalisées. Plus particulièrement, c'est la première hyperpolarisabilité  $\beta_0$  qui a suscité notre intérêt.

Une nouvelle classe de composés push/pull a été étudiée, et il a été possible d'analyser théoriquement son comportement, telle que la substitution de la paire D/A sur l'anneau de pyrène qui a eu un bon effet sur les valeurs des hyperpolarisabilités du premier ordre. Il a été noté que les accroissements les plus accrus étaient en position 1.6 DVP.

Il a été trouvé, que la fonctionnelle CAM-B3LYP associée à la base cc-PVDZ est convenables pour reproduire les propriétés ONL avec exactitude pour les composés push/pull proposés. L'utilisation de la méthode MP2 comme référence serait plus recommandée dans ce genre de calculs.

Il a été démontré également que les plus grandes réponses NLO ont été trouvés pour les systèmes qui ont le meilleur transfert électronique à travers le chromophore. En fait, l'isomère (1.6 DVP), ceci devrait donc être un système prometteur pour les applications ONL. En outre la direction du moment dipolaire est cohérente avec le sens de transfert de charge dans Le (1, 6 DVD) qui est probablement responsable de cette conséquence optimale.

Il a été prouvé que le moment dipolaire ne semble pas suivre la tendance de  $\beta(0)$ , puisqu'un classement chaotique est noté pour les différents composés. En revanche, Il a été également démontré que le moment dipolaire peut, à un certain point, représenter un bon indicateur pour les propriétés ONL. Quelques exceptions peuvent toutefois survenir et briser la relation entre ce paramètre et les comportements des susceptibilités du premier ordre.

Un bon accord a été trouvé entre  $\Delta E_{H-L}$  et  $\beta_0$ , dans toutes les molécules étudiés sont toujours inversement proportionnelle. La considération des orbitales frontières HOMO/LUMO a permis de mieux élucider les orbitales participant au transfert de charges dans ce genre de chromophores. La différence énergétique entre ces deux orbitales  $\Delta E_{H-L}$  s'accorde parfaitement avec la nature du groupement donneur et accepteur utilisées, et avec le rendement de  $\beta_0$ .

Lors de la détermination du solvant spécifique de notre molécule dans divers solvants la seule méthode qui a localisé notre solvant spécifique c'est la méthode SMD qui a été classé les solvants par ordre croissant en termes de solvation par  $\Delta G_{solv}$  (l'énergie de gibbs de solvation) qui reste le seul paramètre dominant dans la détermination du solvant spécifique. Finalement, nous avons vu lors de cette investigation théorique, que les transitions permises sont de nature

## Conclusion Générale

---

$n \rightarrow \pi^*$  et  $\pi \rightarrow \pi^*$  la transition principale est entre les orbitales HOMO-LUMO sont majoritaire par des pourcentages de contributions signifiant dans tous les solvants même pour l'état gazeuse. Nous notons, d'autre part, que les caractéristiques principales de l'écart HOMO – LUMO en particulier l'énergie d'excitation est affecté par solvant. En outre on a constaté que tous les solvants présentent des comportements d'absorption presque similaires quelque soit la nature du solvant, autrement dit les modifications de la polarité du solvant( $\epsilon$ ) ne conduisent pas à des changements remarquable dans la longueur d'onde d'excitation.

Dans une deuxième partie une nouvelle classe de composés push/pull a été étudiée, et il a été possible d'analyser théoriquement son comportement, telle que l'extension dans la molécule 1.6 DVP par un groupement phényle et ces dérivés qui a eu un bon effet sur les valeurs des hyperpolarisabilités du premier ordre.

Il a été noté que les accroissements les plus accrus étaient dans la meilleure position représenté par la molécule dénommé M1 évalué par un analyse NBO qui à prouvé que cette dernière à montré une bonne trajectoire de délocalisation.

Nos calculs théoriques ont permis de mieux expliquer l'effet du champ électrique externe sur les propriétés structurales, ces derniers à montré aucune variation remarquable .En outre il a été trouvé que le champ électrique externe agit uniquement sur la densité électronique des molécules push-pull, donc l'évaluation théorique des matériaux en présence du champ électrique est favorisée par des calculs SP.

Dans cette partie une autre classe de molécules push/pull a été étudiée, comprenant des chromophores constitués à partir de (n) monomère de pyrène dit polypyène lié entre eux par des différentes jonctions, limité par leurs extrémités par un groupement accepteur et un groupement donneur, ces dernière à montré une sensibilité remarquable concernant les paramètres ONL qui sont dépend de la nature de la jonction utilisée.

Les résultats montrent que La croissance des  $\beta_0$  n'est pas une fonction monotone à travers l'évolution de  $n$ , car pour la valeur de  $n=5$  cette évolution devient presque constatant.

Cette classe de molécules dans laquelle les polypyène considérée comme chromophores peuvent être très utile dans les applications ONL, car elle reproduit des premières hyperpolarisabilités aussi importantes et même meilleures que celles des molécules push/pull de forme classique.

Les changements dans le comportement des jonctions par plusieurs combinaisons conduisent à mieux discerner l'impact de ces dernières sur les propriétés ONL. Dans l'ensemble, la liaison double combiné avec la liaison C=N serait la jonction préférable qui pourrait être adoptée pour assurer une bonne délocalisation électronique de nos systèmes push/pull, car de



## Conclusion Générale

---

meilleures valeurs de  $\beta$  en sont reproduites, ce qui symbolise déjà un bon atout pour accéder à l'utilisation dans l'ONL.

Il a été enregistré que dans l'agrégat du monomère de pyrène disubstitué par deux groupements de nature opposé Donneur/Accepteur la distance maximale est à l'ordre de 5(A°) justifiés par l'absence totale de l'échange électronique entre les deux unités monomérique. Ainsi, la prédiction des propriétés ONL dans cette catégorie de systèmes push/pull ne pourrait être basée uniquement sur les deux premiers paramètres le gap énergétique et le moment dipolaire.

## Etude par TD-DFT de propriétés de molécules organiques.

### Abstract

In this work, we present a quantum mechanics investigation on the 1,6-divinylpyrene molecule referenced as 1.6 DVP and its derivatives substituted in their ends by donating and withdrawing groups, to evaluate the nonlinear optical properties. Calculations were performed using the density functional theory (DFT) with different functionals (M06HF, M062X, M06L, CAM-B3LYP, PBE0, BMK and B3LYP) each including a given exchange amount (% XC) and combined with cc-pvdz basis set. The obtained hyperpolarizabilities were compared with those achieved by MP2 method which is considered as a reference. We demonstrated that the best agreements are obtained with the functional CAM- B3LYP. In a second step, we selected among various donor and withdrawing groups, the couple (attractor, donor) giving the best hyperpolarizabilities. Then, calculations of NLO parameters were carried out by testing the multi existing positions on the tree bands pyrene as possible substitutions positions for donor and attractor groups.

### Résumé:

Dans ce travail, nous présentons une enquête de la mécanique quantique sur la molécule de 1,6-divinylpyrene référencé 1,6 DVP et ses dérivés substitués dans leurs extrémités par donneur et accepteur, afin d'évaluer les propriétés optiques non linéaires. Les calculs ont été effectués à l'aide de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) avec différents fonctionnels (M06HF, M062X, M06L, CAM-B3LYP, PBE0, BMK et B3LYP) comprenant chacun une valeur d'échange donné (% XC) et combiné avec un ensemble de base cc-de pvdz. Les hyperpolarisabilités obtenus ont été comparés à ceux obtenus par la méthode MP2 qui est considéré comme une référence. Nous avons démontré que les meilleurs accords sont obtenus avec la CAM- B3LYP. Dans une deuxième étape, nous avons sélectionné parmi les divers groupes dérivés, le couple (attracteur, donneur) donnant les meilleurs hyperpolarisabilités. Ensuite, les calculs des paramètres ONL ont été effectués en testant les positions existantes multiples sur les bandes d'arbres pyrène comme positions possibles de substitutions pour les groupes de donateurs et attracteurs.

### المخلص :

في غاياتهم التي كتبها المانحة ومتقبل، لتقييم الخصائص البصرية اللاخطية. تم إجراء الحسابات باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (تجهيز الدوائر (مع مختلف وظيفية M06HF)، M062X، M06L، كام B3LYP، PBE0، BMK و (B3LYP لكل منها قيمة صرف معين) % (XC) وجنبا إلى جنب مع مجموعة أساسية من DC-pvdz وتمت مقارنة القطبيات تم الحصول عليها مع تلك التي حصل عليها طريقة MP2 التي تعتبر كمرجع. لقد أثبتنا أن يتم الحصول على أفضل اتفاقات مع cam-B3LYP في الخطوة الثانية، اخترنا بين مختلف الفئات المشتقة الزوجين (الجداب المانحة) إعطاء أفضل مقارنة القطبيات ثم أجريت حسابات المعلمات الخصائص البصرية اللاخطية. من خلال اختبار مواقف القائمة أشجار متعددة على شرائط بيرين كمواقع محتملة من التبديلات لمجموعات المانحين والجدابون.

**Mots clés:** Fonctionnelle de la densité résolue dans le temps, molécules push-pull, polymère

**Présentée par: Mr Zouaoui Rabah Mourad.**

**Laboratoire de microscopie, micro-analyse de la matière et spectroscopie moléculaire  
L2MSM. UDL-SBA.**

**crmamourad@yahoo.fr**