

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITE Dr. TAHAR MOULAY SAIDA

Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie des Procédés



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : Génie des Procédés

Option : Génie des Procédés des matériaux

Par

BOUMEDIENE_ Nadjjet

Sur le thème

**Etude théorique d'un matériau organique non linéaire optique avec
calculs Ab-initio HF et DFT**

Soutenu le :25/06/2024 devant le jury composé de :

Président : Dr. Merah salah

Université Dr. Moulay Tahar de Saida.

Examineur : Mr. Tebbal Zoubir

Université Dr. Moulay Tahar de Saida.

Encadreur : Dr. Taki Eddine Ardjani

Université Dr. Moulay Tahar de Saida.

Année Universitaire 2023 – 2024

Remerciements

*Ce travail réalisé grâce à l'aide de **dieu** tout puissant.*

*je voudrais adresser tous mes remerciements aux personnes avec les quelles j'ai pu échanger
et qui m'ont aidé pour la rédaction de ce mémoire.*

J'exprime mes sincères remerciements à mon encadreur de thèse le

***Dr. Taki Eddine Ardjani** pour ses nombreux et précieux conseils et pour le soutien
scientifique dont il m'a fait bénéficier au cours de ces période, Merci pour votre gentillesse
sans limite.*

*Je voudrai exprimer mes remerciements à monsieur **Merah Salah** à l'université de Saïda ,
pour l'honneur qu'il me fait de préside ce jury.*

*Mes sincères remerciements vont également à monsieur **Tebbal Zoubire** Maître-assistant à
l'Université de Saïda , pour avoir accepté d'évaluer et d'être l'examineur de ce travail.*

Dédicace :

*Je dédie ce mémoire à Mes **parents** :*

*A la source de la tendresse, **ma mère** pour l'affection et l'amour qui
m'ont donné le courage et la force dans les moments les plus
difficiles.*

*A **mon père**, qui m'appris que la patience est le Secret du succès, pour
son soutien moral et ses conseils les plus précieux qui m'ont servi
dans ma vie et son encouragement sans limite.*

*A ma chère **sœur** 'douaa' qui est toujours à coté de moi dans les
rires comme dans les larmes.*

*A mes chers **frères**.*

*Spécialement mon frère **Aziz**..*

*A tous mes amis, mes **camarades** de la promotion*

2023/2024 GPM

A tous les personnes que j'aime.

Liste abréviation

d_{ij} : Coefficient

μ : la réponse d'un matériau.

β : l'Hyperpolarisabilité

$\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ FM}^{-1}$: la permittivité diélectrique du vide.

ϵ_r : la permittivité relative du milieu.

$\mu_{g,i}$: le moment dipolaire permanent dans l'état fondamental.

$\alpha_{ij}^{(1)}$: le tenseur de polarisabilité.

$\beta_{ijk}^{(2)}$: le tenseur de polarisabilité de 2^{ème} ordre ou d'Hyperpolarisabilité de 1^{er} ordre.

$\delta_{ijkl}^{(3)}$: le tenseur d'Hyperpolarisabilité de 2^{ème} ordre.

χ_1 : le Tenseur de susceptibilité diélectrique linéaire d'ordre 1, sans dimension.

$\vec{E}$: le champ ressenti par la molécule.

M : Moment dipolaire

P_0 : polarisation statique éventuelle en l'absence de champ électrique incident.

P_0 : Polarisation spontanée du matériau

$\vec{P}$: Polarisation linéaire, l'unité associée à $\vec{P}$ est le Coulomb par mètre carré [$\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$]

χ^1 : Susceptibilité linéaire.

χ^2, χ^3 : susceptibilité non linéaire du milieu d'ordre 2,3,...

$\chi^{(2)}$: Susceptibilité non linéaire du second ordre

Liste de figure CHAPITRE I		
N°	Titre	Pages
Figure I.1	Les chromophores push-pull présentent un transfert de charge important (CT) au sein de leur structure.	7
Figure I.2	Déformation du nuage électronique d'une molécule soumise à un champ électrique oscillant, r : déplacement	12
Figure I.3:	Mécanismes différents pour induire la polarisation par (a) la redistribution de la densité électronique, (b) l'étirement de la bande, (c) l'alignement des dipôles et (d) la séparation des ions	12
Figure I.4:	l'effet d'un champ électrique sur un atome et son nuage électronique, génération d'un moment dipolaire	14
Figure I.5	Représentation schématique du mouvement des particules chargées dans un milieu diélectrique soumis à un champ électrique de fréquence ω .	15
Figure I.6	de processus de l'effet Pockel	18
Figure I.7	processus de génération seconde harmonique	19
Liste de figure CHAPITRE III		
Figures III.1	structure chimique de 3-[(1E)-N-éthyléthanimidoyl]-4-hydroxy-6-méthyl-2H-pyran-2-one (EMPO).	39

Figures III.2	Numérotation des atome.	39
Figure III.3	a simulé (niveaux HF et B3LYP/6–31G(d)) et expérimentalement (FT-IR) [11] ; b simulé (HF et B3LYP/6–31++G(d,p) niveaux) et expérimental (FT-IR) [11] Spectres IR de l'EMPO (C ₁₀ H ₁₃ NO ₃)	42
Figure III.4	Orbitales HOMO, LUMO de la molécule EMPO.	45

Liste de tableaux CHAPITRE I		
N°	Titre	Pages
Tableau I. 1	la différence entre NL et NLO	7
Liste de tableaux CHAPITRE III		
Tableau III. 1	comparaison des spectres vibrationnels observés et calculés de l'EMPO (C ₁₀ H ₁₃ NO ₃)	41
Tableau III 2	Théorique et expérimental ¹³ C et ¹ H déplacements chimiques isotropes (par rapport au TMS, toutes les valeurs en ppm) pour EMPO (C ₁₀ H ₁₃ NO ₃)	43
Tableau III. 3	Energies des HOMO-LUMO de la molécule en (eV)	46
Tableau III.4	Valeurs de Energie totale ; moments dipolaires (Debye) ; hyperpolarisabilite de molécule EMPO obtenue par les deux méthode HF et DFT avec les bases des calcul 6-31G(d,) ; 31++G(d,p).	48

Résumé

Le travail présenté dans cette thèse a pour objectif l'étude théorique d'un matériau organique non linéaire optique. L'optimisation géométrique moléculaire, les fréquences de vibration et les valeurs de déplacement chimique (GIAO) ^1H et ^{13}C de la 3-[(1E)-N-éthyléthanimidoyl]-4-hydroxy-6-méthyl-2H-pyran-2-one ont été étudiées en utilisant les méthodes ab initio Hartree-Fock (HF) et fonctionnelle de densité (B3LYP : Becke-3-Lee-Yang-Parr) avec les bases 6-31G(d) et 6-31++G(d,p). De plus, les premières hyperpolarisabilités ont été calculées aux niveaux HF et B3LYP en utilisant les bases correspondantes. Pour comprendre ce phénomène dans le contexte du modèle des orbitales moléculaires, nous avons examiné les HOMO et LUMO moléculaires générés par les niveaux HF et B3LYP. Les fréquences de vibration calculées sont utilisées pour déterminer les types de mouvements moléculaires associés à chacune des bandes expérimentales observées. Les données de la 3-[(1E)-N-éthyléthanimidoyl]-4-hydroxy-6-méthyl-2H-pyran-2-one montrent une non-linéarité moléculaire de second ordre significative et fournissent la base pour la conception de matériaux optiques non linéaires efficaces.

Mots clés: HF;DFT, ONL, HOMO, LUMO, dérivés de la pyran-2-one

Abstract

The work presented in this thesis aims to theoretically study a nonlinear optical organic material. Molecular geometric optimization, vibrational frequencies, and the chemical shift displacement values of GIAO ^1H and ^{13}C of 3-[(1E)-N-ethyl ethanimidoyl]-4-hydroxy-6-methyl-2H-pyran-2-one were investigated using ab initio Hartree-Fock (HF) and density functional theory (B3LYP: Becke-3-Lee-Yang-Parr) methods with 6-31G(d) and 6-31++G(d,p) basis sets. Additionally, the first hyperpolarizabilities were calculated at the HF and B3LYP levels using the corresponding basis sets. To understand this phenomenon within the molecular orbital model, we examined the HOMO and LUMO orbitals generated by the HF and B3LYP levels. The calculated vibrational frequencies are used to determine the types of molecular motions associated with each of the experimentally observed bands. The data for 3-[(1E)-N-ethyl ethanimidoyl]-4-hydroxy-6-methyl-2H-pyran-2-one show significant second-order molecular nonlinearity and provide the basis for the design of efficient nonlinear optical materials.

Keywords: HF;DFT, ONL, HOMO, LUMO, pyran-2-one derivatives

ملخص

هدف العمل المقدم في هذه الأطروحة إلى دراسة نظرية لمادة عضوية غير خطية بصريًا. تم دراسة تحسين الهندسة الجزيئية، ترددات الاهتزاز، وقيم إزاحة التحول الكيميائي لـ ^1H GIAO و ^{13}C لمركب 3-[(1E)-N-إيثيل إيثانيميدويل]-4-هيدروكسي-6-ميثيل-2H-بييران-2-ون باستخدام طرق هارتر-فوك (HF) والوظيفية الكثافة (B3LYP) بيك-3-لي-يانغ-بار) مع مجموعات الأساس 31-6 G(d) و 31-6 ++G(d,p). بالإضافة إلى ذلك، تم حساب الاستقطابية الأولى عند مستويات HF و B3LYP باستخدام مجموعات الأساس المقابلة. لفهم هذه الظاهرة في سياق نموذج المدارات الجزيئية، قمنا بفحص المدارات الجزيئية العليا المشغولة (HOMO) والمدارات الجزيئية الدنيا غير المشغولة (LUMO) التي تم توليدها بواسطة مستويات HF و B3LYP. تم استخدام ترددات الاهتزاز المحسوبة لتحديد أنواع الحركات الجزيئية المرتبطة بكل من النطاقات التجريبية الملاحظة. تُظهر بيانات مركب 3-[(1E)-N-إيثيل إيثانيميدويل]-4-هيدروكسي-6-ميثيل-2H-بييران-2-ون عدم خطية جزيئية من الدرجة الثانية كبيرة وتوفر الأساس لتصميم مواد بصرية غير خطية فعالة. الكلمات المفتاحية: بييران-2-ون واحد, HOMO, LUMO, ONL, DFT; HF.

Remerciements	
Décidas	
Liste abréviations	
List de figure	
Liste de tableaux	
Résumé	
Table de matière	
INTRODUCTION GENERALE	

CHAPITRE I: La Théorie d 'Optique Non Linaire

INTRODUCTION.....	4
I.1 definition optique linaire	5
I.2 Définition optique non linaire	5
I.2 MATERIAUX POUR L'OPTIQUE NON LINEAIRE	6
I.2.1 Matériaux organique	6
I.2.2 Matériaux inorganiques	7
I.2.3 Les composés organométalliques	7
I.3 APERÇU SUR LES MATERIAUX UTILISES	8
I.3.1 Les matériaux chromophores push-pull.....	8
I.4 AVANTAGES DES MATERIAUX ORGANIQUES POUR L'OPTIQUE NON LINEAIRE (ONL).....	9
I.5 PROPRIETES OPTIQUES NON LINEAIRES	9
I.5.1 Ondes électromagnétiques	9
I.5.1.1 Equations de Maxwell	11
I.5.1.2 Equations de propagation	12
I.5.1.3 Vitesse de phase	12
I.6 ORIGINE DE LA NON LINEARITE OPTIQUE	12

I.7 LA POLARISATION	14
I.8 PRINCIPES DE BASE DE L'OPTIQUE NON LINEAIRE	15
I.9 HYPERPOLARISATION D'ONL	17
I.10 DES NOUVELLES PROPRIETES OPTIQUES ONT AINSI PU ETRE REVELEES :	18
I.11 QUELQUES PHENOMENES D'OPTIQUE NON-LINEAIRES	18
i.11.1 l'effet pockel($-\omega; 0; \omega$).....	19
I.11.2 génération seconde harmonique ($-2\omega; 0; \omega$).....	19
Figure I.7 processus de génération seconde harmonique	20
I.12 LES APPLICATIONS DE L'OPTIQUE NON LINEAIRE	20
I.12.1 Interactions laser-matériaux :	20
1.12.2 Technologies de l'information :	21
I.12.3 Télécommunications :	21
I.12.4 Optoélectronique et capteurs ONL	22
I.12.5 en medecine et biologie.....	22
REFERENCE	23

CHAPITRE II: METHODES DE CALCULS QUANTO-CHIMIQUES

I.INTRODUCTION	28
II.2 LES METHODES DE LA CHIMIE QUANTIQUE.....	29
II.2.1 Le théorique général sur hamiltolien	29
II.2.2 L'équation de Schrödinger	29
II.2.3 Approximation de Born Oppenheimer (Approximation adiabatique)	30
II.2.4 approximation de hartee.....	32

II.2.5 Approximation Hartree-Fock.....	33
II.3 AVANTAGES ET INCONVENIENTS DES METHODES <i>ab initio</i>	33
II.4 LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE DENSITE (DFT)	34
II.5 Approximations Fonctionnelles.....	35
II.5.1 Fonctionnelles d'échange-corrélation	35
 II.6 DIFFERENTS NIVEAUX D'APPROXIMATION	 36
II.6.1 Approximation de la densité locale LDA	36
II.6.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)	37
II.6.3 fonctionnelles hybrides	38
II.6.4 La fonctionnelle hybride B3LYP	38
II.7 base 6-31G et 6-311G	39
II.8 LES AVANTAGES ET LES INCONVENIENTS DE LA METHODE DFT	39
II.9 GENERALITE SUR LOGICIEL GAUSSIAN	40
II.9.1 Gaussian :	40
II.9.2 GaussView	40
REFERENCES	41

CHAPITRE III : Résultat et discussions

INTRODUCTION.....	46
III.1 Méthodologie des calculs	47
III.2 Résultats et discussion.....	48
III.2.1 Géométries	48
III.2.2 REPRODUCTION SPECTROSCOPIQUE.....	49
III.2.2.1 attributions des fréquences de vibration.....	49
III.2.2.2 Déplacements chimiques RMN.....	52

III.2.3 ETUDE DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIE DE EMPO	54
III.2.3.1 Orbitales moléculaires frontières (FMO)	54
III.2.3.2 propriétés optiques non lineaire de EMPO	56
III.3CONCLUSION	58
REFERANCES	59

Introduction Générale

Introduction générale

Les avancées scientifiques contemporaines engendrent de nouveaux paradigmes et des stratégies novatrices, profondément différents de ceux qui prévalaient dans le passé. Ces évolutions incluent l'adoption de nouveaux systèmes et techniques, notamment dans le domaine de la miniaturisation des dispositifs, en vue d'applications photoniques, fondées sur l'étude approfondie de l'interaction entre la lumière et la matière. La fabrication de micro et nanostructures est devenue un pilier incontournable dans la plupart des disciplines scientifiques modernes et dans le développement des nouvelles technologies, imprégnant ainsi la société par son influence prépondérante dans les domaines de la micro et optoélectronique.

Les matériaux organiques se sont rapidement révélés très prometteurs dans ce contexte, en raison principalement de leur facilité de manipulation et de leur capacité à être conçus comme des matériaux multifonctionnels. Pour qu'une molécule puisse exprimer une activité en optique non linéaire (ONL), elle doit présenter une polarisabilité élevée et ses électrons doivent être fortement délocalisés, comme c'est le cas par exemple pour les électrons π au sein d'une molécule organique conjuguée. Cet effet est encore plus marqué pour les molécules présentant un transfert de charge intramoléculaire significatif, où un groupement électro donneur interagit avec un groupement électro attracteur à travers un système π conjugué.

Le champ de l'optique non linéaire a émergé avec l'avènement du laser au début des années 1960. Les matériaux organiques ont rapidement suscité un intérêt considérable dans ce domaine en raison de leur potentiel prometteur en optique non linéaire (ONL). Leur attrait découle principalement de leur facilité de manipulation et de leur capacité à être conçus comme des matériaux multifonctionnels [1].

L'objectif fondamental d'un chimiste théoricien est d'anticiper, de valider ou de réinterpréter les résultats expérimentaux à l'aide de la modélisation moléculaire. En effet, la persévérance des chercheurs, conjuguée à la puissance croissante de leurs outils informatiques, favorise le développement de la chimie théorique et élargit son champ d'application [2-3].

Actuellement, plusieurs méthodes de calcul coexistent, parmi lesquelles on trouve les méthodes Hartree-Fock et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ces différentes méthodes sont intégrées dans des logiciels facilement accessibles et simples à utiliser. Notamment, la suite de programmes Gaussian, qui est mise à jour bi annuellement, est la plus fréquemment utilisée par les chimistes. Dans le domaine de la chimie quantique, la nature des grandeurs à calculer, ainsi que les bases et les méthodes à employer, sont définies de manière très claire à l'aide de mots clés situés au début du fichier de données. Cependant, la simplicité

Introduction générale

d'utilisation de ces programmes s'accompagne d'une certaine opacité quant aux opérations effectuées, ce qui peut occasionnellement entraîner des erreurs significatives, bien que le logiciel soit capable d'identifier certaines d'entre elles. En définitive, quelle que soit la méthode choisie, l'inadéquation de celle-ci par rapport au système étudié peut souvent passer inaperçue.

Notre recherche vise à examiner les liens entre les structures moléculaires et les propriétés optiques non linéaires (ONL), notamment en étudiant les HOMO LUMO et les hyperpolarizabilités et RMN de la molécule 3-[(1E)-N-ethylethanimidoyl]-4-hydroxy-6-methyl-2H-pyran-2-one. Pour ce faire, nous avons recours à diverses méthodes de modélisation de chimie quantique, telles que Hartree-Fock (HF) et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant différentes bases de données. Les calculs ont été effectués via le logiciel Gaussian09 [4].

Ce manuscrit est structuré en trois chapitres principaux :

- Le premier chapitre traite des généralités sur les propriétés optiques non linéaires (ONL).
- Le second chapitre détaille les différentes méthodes de modélisation moléculaire utilisées dans notre étude.
- Le troisième chapitre est consacré à l'analyse des résultats obtenus et à leur discussion.

Le document se conclut par une synthèse générale des connaissances et des découvertes réalisées au cours de cette recherche.

Référence

- [1]- Franken, P.A., Hill, A.E., Peters, C.W., Weinreich, G. Physical Review Letters 7 (4), pp. 118-119 (1961)
- [2]- J. Smith; M. Karplus, Journal of the American Chemical Society. 114 (1992) 801.
- [3]- H. Buyukuslu; M. Akdogan; G. Yildirim; C. Parlak, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 75 (2010) 1362.
- [4]- 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, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009

Chapitre I

LA THEORIE D 'OPTIQUE NON LINAIRE

INTRODUCTION

L'évolution de l'ONL est étroitement liée à l'invention du laser, avec les premiers effets non linéaires découverts peu après cette innovation par Maiman et Collins en 1960. La première manifestation d'un phénomène optique non linéaire fut observée par Franken en 1961. L'année suivante, la génération de la troisième harmonique fut mise en évidence par Terhune et Maker, et les premières expériences significatives à ce sujet furent publiées en 1965. En 1963, les premières expérimentations sur la modulation de l'indice de réfraction via l'effet électro-optique ont été réalisées.

Aujourd'hui, l'ONL constitue un domaine de recherche dynamique avec des applications étendues, allant de la recherche fondamentale aux applications industrielles. Ce champ englobe divers phénomènes ayant des implications dans les matériaux dédiés au traitement optique des signaux. On trouve sur le marché divers dispositifs tels que des commutateurs, modulateurs, et amplificateurs optiques ou électro-optiques basés sur les phénomènes ONL.

L'intérêt pour l'optique non linéaire s'est particulièrement porté sur les matériaux organiques, reconnus pour leur potentiel en nouvelles synthèses et leur applicabilité en ONL, photonique et optoélectronique, incluant le traitement tout optique du signal, les communications optiques, l'optique intégrée, et la limitation optique.

L'étude des propriétés optiques connaît une croissance soutenue en raison de son potentiel dans les domaines du stockage d'information, de la communication, de la technologie laser et du traitement d'images. Les matériaux initialement privilégiés étaient inorganiques, mais l'intérêt s'est progressivement déplacé vers les matériaux organiques en raison de leurs nombreux avantages.

Parmi les molécules étudiées, les molécules dipolaires de type "push-pull" se distinguent. Elles se composent d'un groupe électro-accepteur et d'un groupe électro-donneur, reliés par un pont π -conjugué polarisable, et sont caractérisées par un fort transfert de charge intramoléculaire, conférant d'importantes propriétés ONL quadratiques.

I.1 Définition optique linéaire :

L'optique linéaire s'occupe des situations où la réponse d'un milieu — comme la polarisation ou le courant — est directement proportionnelle à l'excitation, à savoir le champ électromagnétique. Cette interaction est définie par les relations de constitution du milieu, qui peuvent être scalaires dans un milieu isotrope, ou tensorielles dans un milieu anisotrope. Cependant, ce modèle linéaire, bien qu'il permette l'application du principe de superposition, reste une simplification idéalisée de la réalité.

Effectivement, la polarisation induite dans un diélectrique résulte de modifications dans la distribution équilibrée des charges sous l'influence d'un champ électrique. L'adéquation du modèle linéaire est limitée aux faibles amplitudes de champ électrique, spécifiquement inférieures à celles du champ microscopique qui maintient les électrons liés aux atomes et molécules constituant le milieu.

Avec l'avènement du laser, l'approximation linéaire n'est souvent plus valide, car le laser peut générer des champs électriques d'une magnitude équivalente ou supérieure à celle nécessaire pour la cohésion des charges dans le milieu. Tant que le champ ne cause pas de déformations irréversibles, le dipôle induit et la polarisation macroscopique peuvent être exprimés en termes de développements en série de puissances du champ électrique appliqué, dépassant ainsi les simples réponses linéaires.

I.2 Définition optique non linéaire :

L'optique non linéaire (ONL) étudie les interactions résultant de l'application de champs électromagnétiques puissants qui, en augmentant l'intensité lumineuse, révèlent des propriétés de non-linéarité telles que l'hyperpolarisation. Dans divers matériaux, ces interactions génèrent de nouveaux champs électromagnétiques caractérisés par des fréquences, phases ou autres propriétés physiques variables. Ces dernières années, les matériaux ONL se sont distingués par leur potentiel dans des applications futures en optoélectronique, notamment les communications optiques, l'informatique optique et l'optique d'image dynamique en raison de leur forte hyperpolarisation moléculaire. Les matériaux organiques, en particulier, démontrent une vaste gamme de propriétés non linéaires visuelles. Les matériaux ONL sont classifiés en plusieurs catégories : structures semi-conductrices multicouches, agrégats moléculaires macroscopiques et solides inorganiques conventionnels.

CHAPITRE I: La Théorie d 'Optique Non Linéaire

Une diversité de systèmes moléculaires inorganiques, organiques et métalliques a été explorée pour leur activité ONL [22, 23].

Au sein d'un matériau, les effets non linéaires se manifestent par l'interaction du champ électrique des ondes lumineuses incidentes avec le matériau, engendrant de nouvelles ondes de fréquences, de phases ou de polarisations modifiées [24].

Pour illustrer ces concepts, il serait pertinent de créer des tableaux comparatifs qui résument les différences entre l'optique linéaire (OL) et l'optique non linéaire (ONL), mettant en lumière les spécificités et les applications de chacune.

Tableau I. 1 : la différence entre NL et NLO

Propriété	Optique linéaire	Optique non linéaire
Relation entre la réponse et l'intensité	Proportionnelle	Non proportionnelle
Phénomènes	Réflexion, réfraction, diffraction, absorption, polarisation	Génération d'harmoniques, mélange de fréquences, paramètre optique, effet Pockels, effet Kerr
Exemples	Lentilles, miroirs, prismes, fibres optiques	Lasers à impulsions ultra-courtes, microscopie non linéaire, télécommunications optiques non linéaires
Limites	Ne permet pas de modifier la fréquence de la lumière	Nécessite des intensités lumineuses élevées

I.2 Matériaux pour l'optique non linéaire

I.2.1 Matériaux organique

Un matériau organique est défini par sa composition, qui inclut nécessairement du carbone. Des exemples courants tels que le bois, les végétaux, le charbon, le pétrole, et les êtres vivants sont tous riches en cet élément chimique et sont considérés comme d'origine naturelle, ayant été formés par des processus naturels [25].

CHAPITRE I: La Théorie d 'Optique Non Linéaire

Dans le domaine de l'optique non linéaire (ONL), les molécules organiques utilisées contiennent souvent un arrangement donneur-accepteur lié par un pont π -conjugué. Ce système, où les électrons π sont délocalisés entre les cycles aromatiques servant de donneurs ou d'accepteurs, facilite un transfert de charge significatif entre les groupes à ses extrémités. Ce mécanisme permet d'atteindre des moments dipolaires élevés, tant dans les états fondamentaux qu'excités, propices à une forte hyperpolarisabilité du deuxième ordre, essentielle pour les applications en ONL. Ces molécules, également nommées chromophores, sont souvent incorporées dans une matrice polymérique ou directement liées à la structure du polymère pour stabiliser leur position et assurer la non-centrosymétrie nécessaire du matériau [26].

Ces types de molécules, caractérisées par un fort moment dipolaire, sont souvent désignées sous le terme de molécules « push-pull ». Elles présentent des électrons π hautement polarisables, essentiels pour les applications envisagées en optique non linéaire.

I.2.2 Matériaux inorganiques

Les composés inorganiques, qui constituent le sujet d'étude de la chimie inorganique, sont généralement caractérisés par l'intégration d'un ou plusieurs atomes métalliques dans leur structure [27]. Actuellement, les composants optiques non linéaires (ONL) sont principalement fabriqués à partir de cristaux inorganiques appartenant à des familles telles que les borates, les phosphates, les sélénures, entre autres.

Parmi les matériaux inorganiques, seuls quelques-uns présentent des caractéristiques non isotropes et, en particulier, non-centrosymétriques, essentielles pour manifester des propriétés non linéaires en optique. Cependant, l'utilisation de ces matériaux inorganiques peut s'avérer complexe en raison de difficultés liées à leur mise en œuvre. Par conséquent, l'intérêt s'est porté vers les matériaux organiques possédant des propriétés non linéaires, notamment ceux qui sont polymériques, thermoplastiques ou filmogènes, car ils offrent des avantages en termes de facilité de traitement et d'application.

I.2.3 Les composés organométalliques :

Les composés organométalliques sont définis comme des entités chimiques où les atomes métalliques centraux sont directement liés aux atomes de carbone des radicaux ou des

molécules d'hydrocarbures. Ces composés se caractérisent par la présence d'une liaison métal-carbone. Le terme « organométallique » est couramment employé pour désigner un composé dans lequel des groupements organiques sont directement connectés à un métal via une liaison qui peut être ionique, covalente ou même délocalisée entre des groupes organiques et l'atome métallique. Les composés organométalliques les plus simples possèdent une liaison métal-carbone qui présente des caractéristiques typiquement similaires à celles des dérivés des constituants associés [28].

Ces composés jouent un rôle crucial dans de nombreux domaines de la chimie et de la technologie, notamment en catalyse, en synthèse chimique et dans des applications industrielles spécifiques, grâce à leur capacité unique à faciliter ou à accélérer des réactions chimiques à travers la formation ou la rupture de liaisons carbone-métal.

I.3 Aperçu sur les matériaux utilisés :

I.3.1 Les matériaux chromophores : push-pull

Les molécules push-pull sont caractérisées par une structure linéaire globale composée d'un groupement donneur et d'un groupement accepteur d'électrons, reliés par un système d'électrons π conjugués. Ce modèle est souvent représenté par la notation D- π -A. (**Figure .1**).

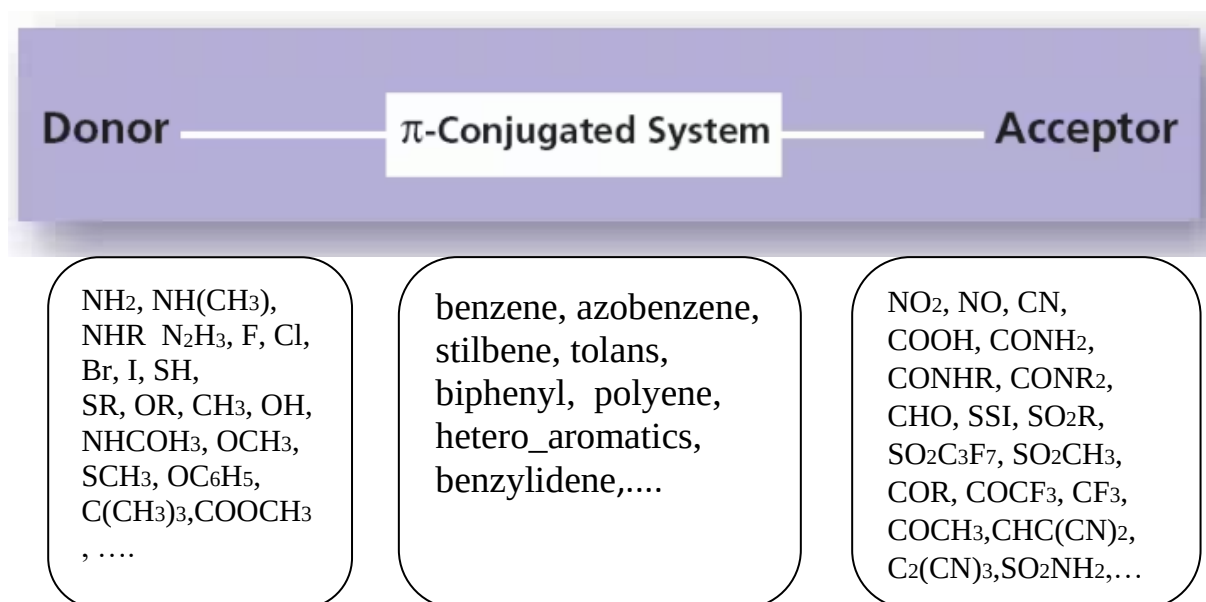


Figure I.1 Les chromophores push-pull présentent un transfert de charge important (CT) au sein de leur structure.

CHAPITRE I: La Théorie d 'Optique Non Linéaire

Ce transfert est facilité lorsque les groupes donneurs sont riches en électrons π et que les groupes accepteurs sont appauvris en ces mêmes électrons, ce qui augmente la non-linéarité optique de ces molécules [29, 30].

I.4 Avantages des matériaux organiques pour l'optique non linéaire (ONL):

- 1) Ils possèdent des non-linéarités optiques supérieures et des réponses optiques plus rapides comparées aux matériaux inorganiques.
- 2) Les matériaux organiques peuvent être synthétisés à partir de précurseurs relativement simples et peu coûteux.
- 3) Leur structure chimique peut être facilement modifiée pour ajuster leurs propriétés optiques non linéaires.
- 4) Ils peuvent être transformés en films minces, fibres optiques, ou autres formes adaptées à l'intégration dans divers dispositifs.
- 5) Ils peuvent être dopés avec d'autres matériaux pour améliorer leurs performances [31].

I.5 Propriétés optiques non linéaires :

Les matériaux démontrant un comportement optique non linéaire, qu'ils soient organiques ou inorganiques, sont largement étudiés pour leurs applications variées en optique non linéaire. Cela inclut les propriétés d'émission et d'absorption, la modulation optique, la génération de deuxième et troisième harmoniques, ainsi que leur utilisation dans des dispositifs de commutation optique, la micro-fabrication tridimensionnelle, la microscopie, l'optoélectronique, et même en médecine pour des techniques telles que la photothérapie dynamique à deux photons [32, 33].

I.5.1 Ondes électromagnétiques :

Les ondes lumineuses sont des ondes électromagnétiques. Dans le vide, une telle onde est généralement représentée par un couple de champs de vecteurs : le champ électrique $\vec{E}$ (exprimé en $V.m^{-1}$) et le champ magnétique $\vec{H}$ (exprimé en $A.m^{-1}$). Ces deux champs ne sont pas indépendants, leur relation faisant notamment intervenir les caractéristiques du milieu de propagation. La direction définie par le champ électrique se nomme la direction de polarisation de l'onde électromagnétique. Lorsqu'une onde électromagnétique se propage

CHAPITRE I: La Théorie d 'Optique Non Linéaire

dans un milieu matériel homogène, les champs lumineux ont pour effets probables d'induire dans la matière une polarisation $\vec{P}$, une aimantation $\vec{M}$ et une densité de courant $\vec{J}$ [34][35]. Dans ce travail, les matériaux sont considérés non magnétiques, c'est-à-dire sans aimantation induite, et sont tous des diélectriques pour lesquels la densité de courant induite est nulle. Le seul effet est en définitive de nature électrique et se traduit par la survenue d'une polarisation du matériau sous l'influence du champ électrique de l'onde. Ce nouveau champ de polarisation $\vec{P}$ est circonscrit dans le milieu diélectrique et peut avoir plusieurs origines dont les principales sont les suivantes [36] :

- 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 séparent, 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 comprend des entités polaires dont le moment dipolaire est susceptible d'être réorienté sous l'action du champ électrique.

Dans certains milieux ordonnés, certaines propriétés optiques fondamentales ne sont plus les mêmes dans toutes les directions de l'espace. Ces milieux sont alors désignés comme optiquement anisotropes. Pour ces matériaux, les tenseurs de susceptibilité électrique linéaire, de permittivité diélectrique relative et d'indice de réfraction ne peuvent pas s'écrire sous forme scalaire, comme c'est le cas pour les matériaux optiquement isotropes [37]. Ce sont en fait des tenseurs de rang 2, qui présentent des propriétés hermitiennes assurant notamment qu'il existe toujours une base orthogonale dans laquelle leurs expressions sont diagonales.

Equation d'onde en optique non linéaire Une onde électromagnétique et un milieu interagissent par l'intermédiaire de trois paramètres: la conductivité σ , la permittivité électrique ϵ et la perméabilité magnétique μ . Ces trois paramètres apparaissent clairement dans les équations de Maxwell et peuvent prendre la forme de tenseur afin de modéliser l'anisotropie du milieu, disposer d'une partie complexe afin de participer à l'atténuation globale de l'onde électromagnétique et dépendre de la fréquence (caractère dispersif du milieu) [38].

I.5.1.1 Equations de Maxwell :

Afin d'étudier la propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu matériel, on doit prendre en compte les interactions entre le champ électromagnétique et le milieu. L'approche classique que nous considérons s'appuie sur les équations de Maxwell en présence du milieu matériel, dont voici l'expression dans un milieu dépourvu de charges (absence de charges électriques et de courant électrique) [39] :

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \cdot \vec{D}(\vec{r}, t) &= 0 \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) &= 0 \\ \vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, t) &= -\frac{\partial \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t} \\ \vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}, t) &= \frac{\partial \vec{D}(\vec{r}, t)}{\partial t}\end{aligned}\tag{I.1}$$

$\vec{E}(\vec{r}, t)$ est le champ électrique, $\vec{D}(\vec{r}, t)$ le déplacement (ou induction) électrique, $\vec{B}(\vec{r}, t)$ le champ (ou induction) magnétique, $\vec{H}(\vec{r}, t)$ l'excitation (ou champ) magnétique. Dans un milieu diélectrique, la réponse du milieu aux excitations $\vec{E}(\vec{r}, t)$ et $\vec{H}(\vec{r}, t)$ est donnée par :

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \vec{E}(\vec{r}, t) + \vec{P}(\vec{r}, t)\tag{I.2}$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \mu_0 \vec{H}(\vec{r}, t)\tag{I.3}$$

Où μ_0 est la perméabilité du vide et $\vec{P}$ est la polarisation électrique.

- Le champ électrique $\vec{E}$ (Volt/m)
- Le champ magnétique $\vec{H}$ (Ampère/m)
- La densité de flux électrique $\vec{D}$ (Coulomb/m²)
- La densité de flux magnétique $\vec{B}$ (Webber/m²)

I.5.1.2 Equations de propagation :

d'une onde électromagnétique En rassemblant ces six dernières équations, on pourra remonter à l'expression de l'équation de propagation du champ électromagnétique qui se représente sous la forme suivante [40] :

$$\Delta \vec{E}(\vec{r},t) - \frac{1}{c^2} \frac{(\partial_z E^*(\vec{r},t))}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}^*(\vec{r},t)}{\partial t^2} \quad (I.4)$$

Qui est l'équation de propagation pour le champ électrique. En examinant cette équation, nous remarquons que le membre de droite est relatif à la réponse du milieu par rapport au champ électrique. En prenant le second membre nul, nous retombons bien sur l'équation d'Helmholtz qui prédit l'existence d'ondes électromagnétiques dans le vide à savoir un milieu de réponse nulle [38].

I.5.1.3 Vitesse de phase :

Les équations de propagation permettent d'introduire une vitesse de phase qui peut s'exprimer sous la forme suivante :

$$v_\varphi = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_r \mu_r}} = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_r \mu_r}} \quad (I.5)$$

Dans les milieux non magnétiques, $\mu_r = 1$ et

$$v_\varphi = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_r}} = \frac{c}{n} \quad (I.6)$$

On appelle n l'indice de réfraction.

I.6 Origine de la non linéarité optique :

Les matériaux optiques non linéaires peuvent être conceptualisés comme des ensembles de particules chargées noyaux et électrons interconnectées. Lorsqu'un matériau est exposé à un champ électrique produit par une onde optique, il y a un déplacement des charges : les charges positives (les noyaux) se déplacent dans le sens du champ, tandis que les charges négatives (les électrons) se déplacent dans le sens opposé. Ce mouvement génère une perturbation du nuage électronique de valence sous l'effet de la force de Coulomb, ce qui induit à son tour un moment dipolaire p .

Du fait que les noyaux possèdent une masse considérablement plus élevée que celle des électrons, l'approximation de Born-Oppenheimer nous permet de supposer que seuls les

CHAPITRE I: La Théorie d 'Optique Non Linaire

électrons sont sujets à un mouvement oscillatoire sous l'influence du champ électrique de l'onde lumineuse.

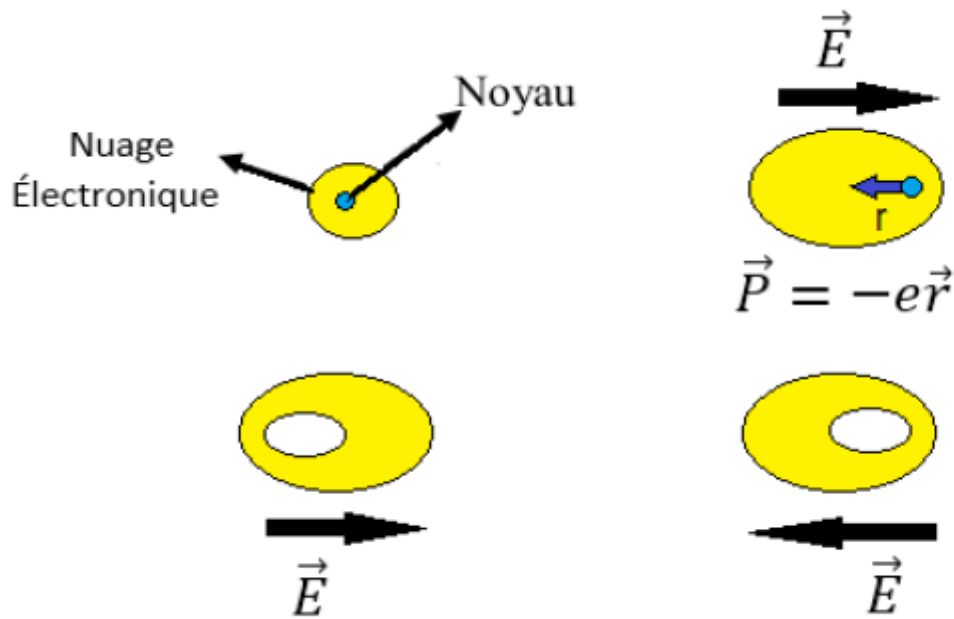


Figure.2 Déformation du nuage électronique d'une molécule soumise à un champ électrique oscillant, r : déplacement.

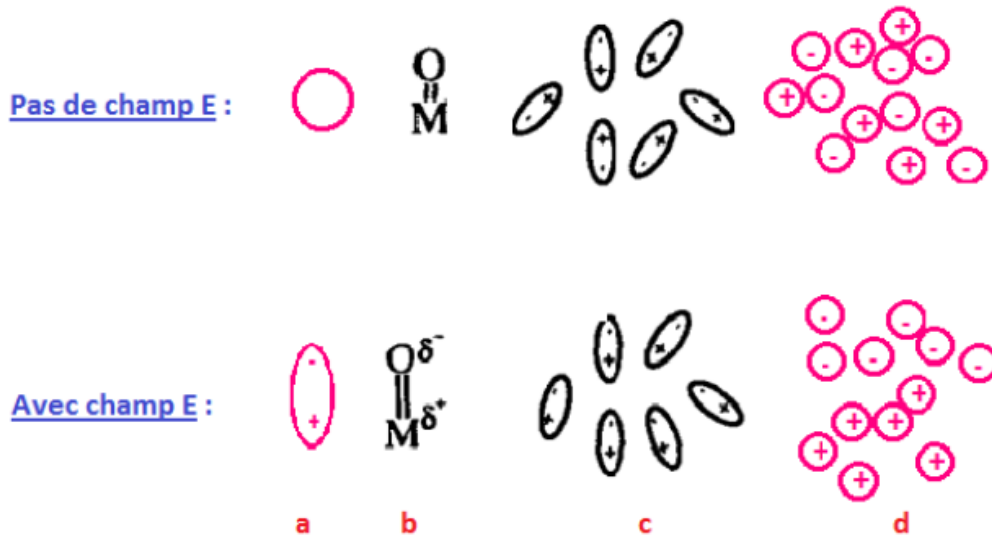


Figure I.3 Mécanismes différents pour induire la polarisation par (a) la redistribution de la densité électronique, (b) l'étirement de la bande, (c) l'alignement des dipôles et (d) la séparation des ions

I.7 La polarisation:

La polarisabilité dans un cristal résulte généralement de contributions des composantes individuelles de la maille (atomes, molécules) et des interactions entre ces éléments. Dans les cristaux inorganiques, la deuxième contribution est dominante car les atomes et les complexes sont peu polarisables individuellement mais sont liés par des liaisons fortes (ioniques, covalentes). Au contraire, dans les matériaux organiques, les interactions intermoléculaires sont faibles (Van der Waals, dipolaires, liaisons hydrogène). Chaque molécule est supposée fonctionner de façon indépendante. Les effets non linéaires ont donc presque exclusivement une origine Intramoléculaire.

La polarisation non linéaire est créée par le déplacement du nuage Electronique à l'échelle d'une molécule, sous l'effet d'un champ extérieur.

Les équations complètes pour calculer la grandeur du moment dipolaire totale (μ_{tot}), la polarisabilité totale (α_{tot}) et le premier ordre de l'hyper polarisabilité (β_{tot}), en utilisant les composantes x, y, z du programme Gaussienne 09 sont les suivantes:

$$\mu_{\text{tot}} = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2} \quad (\text{I.9})$$

$$\alpha_{\text{tot}} = \frac{\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}}{3} \quad (\text{I.10})$$

Où

μ est le moment dipolaire .

α est le tenseur de polarisabilité.

Il existe 3 mécanismes de polarisation :

- **Polarisation électronique :** cette polarisation est liée à la modification de la répartition des charges internes à chaque atome ou ion.

CHAPITRE I: La Théorie d 'Optique Non Linaire

- **Polarisation atomique** : cette polarisation concerne les déplacements des atomes ou des ions par rapport à leurs positions d'équilibre dans l'édifice auquel ils appartiennent (molécule ou réseau cristallin).
- **Polarisation d'orientation** : celle-ci concerne les édifices atomiques ou moléculaires possédant un moment dipolaire permanent

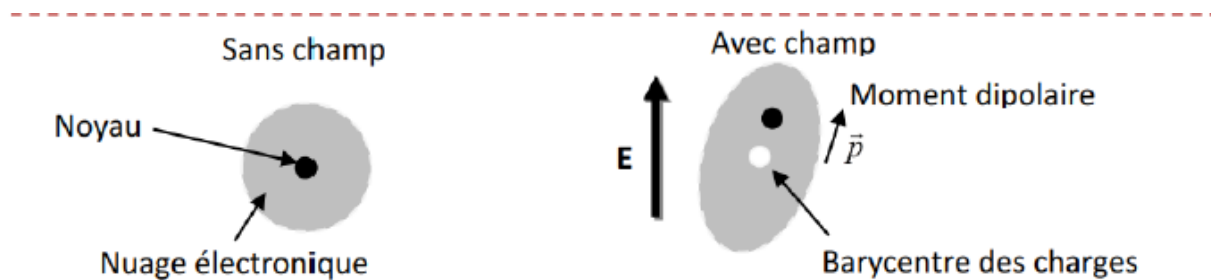


Figure I.4 l'effet d'un champ électrique sur un atome et son nuage électronique, génération d'un moment dipolaire

I.8 Principes de base de l'optique non linéaire :

La lumière, en tant qu'onde électromagnétique, est caractérisée par l'interaction orthogonale de deux champs : le champ électrique et le champ magnétique [41]. Selon les équations de Maxwell, qui décrivent la propagation de ces ondes [42, 43], cette propagation se fait de manière transverse, c'est-à-dire perpendiculairement aux vecteurs de ces deux champs.

Dans l'analyse de l'interaction de la lumière avec la matière, nous nous concentrons principalement sur l'effet du champ électrique, l'effet du champ magnétique étant généralement négligeable dans les milieux diélectriques [44]. Pour simplifier et mieux comprendre ces interactions [45], les matériaux optiques sont souvent modélisés comme des ensembles de particules chargées, incluant des électrons et des ions (noyaux des atomes). Lorsqu'un champ électrique est appliqué à un tel matériau, il induit le déplacement des charges : les charges positives se déplacent dans le sens du champ, tandis que les charges négatives se déplacent dans le sens opposé.

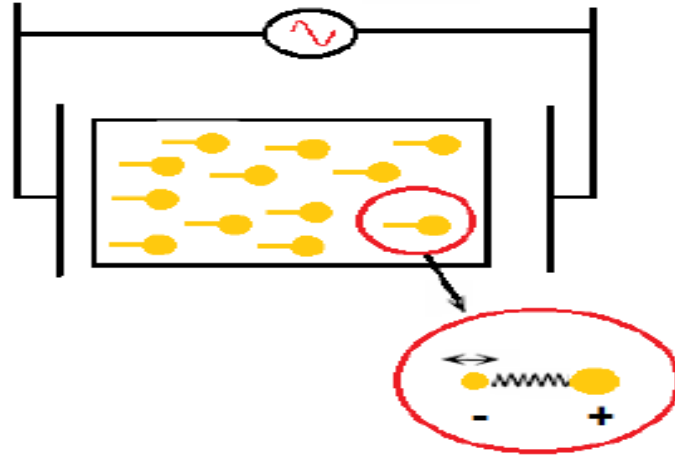


Figure I.5 Représentation schématique du mouvement des particules chargées dans un milieu diélectrique soumis à un champ électrique de fréquence ω .

Le mouvement des ions (charges positives) est négligé en raison de leur masse beaucoup plus importante que celle des électrons [47].

En présence d'une onde plus intense, un signal non linéaire, qui n'est plus négligeable, se superpose amenant ainsi une distorsion du signal. Après excitation par un champ E de fréquence ω , une réponse non linéaire oscillant à ω mais aussi à 2ω , 3ω ... vont alors apparaître. Il s'agit d'un phénomène de génération d'harmonique deux, trois...etc. La polarisation P doit alors être développée en fonction des puissances croissantes du champ électrique E [48].

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi^1 \vec{E} + \epsilon_0 \chi^2 \vec{E} \times \vec{E} + \epsilon_0 \chi^3 \vec{E} \times \vec{E} \times \vec{E} + \dots \quad (I.11)$$

χ^2 , χ^3 , Sont appelés susceptibilité non linéaire du milieu d'ordre 2,3,...

Dans le système d'unité international, les susceptibilités d'ordre 2 et 3 s'expriment en MV^{-1} et M^2V^{-2} respectivement.

I.9 Hyperpolarisation d'ONL :

Les polarisabilités moléculaires jouent un rôle crucial en reflétant la capacité d'un nuage électronique d'une molécule à se déformer sous l'influence d'un champ électromagnétique externe. Ces polarisabilités sont fondamentales pour comprendre les interactions intermoléculaires [49, 50]. La reconfiguration de la distribution des charges électriques d'une molécule est majoritairement caractérisée par des variations de son moment dipolaire. Par conséquent, les hyperpolarisabilités électroniques représentent des propriétés physiques clés à optimiser pour des applications en optique non linéaire.

La polarisabilité d'une molécule illustre sa réponse linéaire à un champ électrique externe en termes de variation de son moment dipolaire. En revanche, les premières et deuxièmes hyperpolarisabilités sont liées aux réponses quadratiques et cubiques du moment dipolaire respectivement. L'étude et l'évaluation des hyperpolarisabilités des systèmes moléculaires constituent ainsi un champ d'intérêt majeur en chimie théorique et quantique.

La recherche directe des liens entre ces propriétés moléculaires et le développement de nouveaux composés pour des applications en optique non linéaire a engendré de nombreux projets de recherche. En effet, l'analyse des réponses moléculaires est souvent plus accessible par des calculs théoriques que par des techniques de mesures expérimentales. Typiquement, de grandes valeurs de premières hyperpolarisabilités sont associées à des molécules organiques comprenant des groupements donneurs et accepteurs d'électrons, connectés par des segments conjugués. Ces structures facilitent la transmission de la déformation du nuage électronique à travers la molécule, ce qui est essentiel pour l'efficacité en optique non linéaire [52].

Pour le calcul hyperpolarisabilité totale β_{tot} on utilise l'expression suivante :

$$\beta_{\text{tot}} = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad (\text{I.12})$$

Où :

- $\beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz}$
- $\beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{xyx} + \beta_{yzz}$
- $\beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{xxz} + \beta_{yzz}$

I.10 Des nouvelles propriétés optiques ont ainsi pu être révélées :

- L'indice de réfraction varie avec l'intensité lumineuse.
- La lumière peut changer de pulsation. Elle peut par exemple passer du rouge au bleu lorsqu'elle traverse un milieu NL.
- Deux faisceaux lumineux peuvent interagir dans un milieu matériel NL.
- Lorsqu'on parle de l'optique NL, la propriété de non linéarité concerne le milieu traversé par la lumière et non pas la lumière elle-même. Aucun phénomène NL ne peut apparaître quand la lumière se propage en espace libre.

I.11 Quelques phénomènes d'optique non-linéaires :

Si on considère le cas d'une interaction de la matière avec une onde plane monochromatique on peut écrire l'amplitude du rayonnement comme suit[55]

$$(\omega_1, \omega_2) = (\omega_1 t) + (\omega_2) \quad (I.13)$$

Le moment dipolaire induit s'écrit par :

$$\mu_{\omega 3}^2 = \beta \cdot E(\omega_1, \omega_2) \cdot (\omega_1, \omega_2) = (\omega_1, \omega_2) \quad (I.14)$$

On écrit pour (ω_1, ω_2)

$$E(\omega_1, \omega_2) = \frac{E_1^2}{2} \csc(2\omega_1 t) + \frac{E_2^2}{2} \csc(2\omega_2 t) + \frac{E_1^2 + E_2^2}{2} + E_1 E_2 \csc[(E_1 + E_2)t] + E_1 E_2 \csc[(E_1 - E_2)t] \quad (I.15)$$

La rectification optique : $\frac{E_1^2 + E_2^2}{2}$

La génération de seconde harmonique : $\frac{E_1^2}{2} \csc(2\omega_1 t) + \frac{E_2^2}{2} \csc(2\omega_2 t)$

La génération de fréquence somme : $E_1 E_2 \csc[(E_1 + E_2)t]$

La génération de fréquence différence : $E_1 E_2 \csc[(E_1 - E_2)t]$

CHAPITRE I: La Théorie d 'Optique Non Linaire

I.11.1 L'effet pockel(- ω ; 0; ω):

Dans ce cas, la matière est soumise d'une part à une radiation de fréquence ω et d'amplitude E et d'autre part à un champ électrique statique E_{DC} (DC :direct curent) c'et -à-dire :

$$\mathbf{E}_1=\mathbf{E}_2, \mathbf{E}_2=\mathbf{E}_{DC}, \omega_1= \omega \text{ et } \omega_2=0$$

L'équation (I.15) simplifie en :

$$E^2(\omega, 0) = \frac{E^2}{2}\text{csc}(2\omega t) + \frac{E_{DC}^2 + E^2 + E_{DC}^2}{2} + 2E E_{DC}\text{csc}(\omega t) \quad (\text{I. 16})$$

Cette expression comprend trois terme :

Terme de GSH : $\frac{E^2}{2}\text{csc}(2\omega t)$

Terme statique : $\frac{E_{DC}^2 + E^2 + E_{DC}^2}{2}$

Terme de la rectification optique : $2E E_{DC} \text{csc}(\omega t)$

La figure de si dessus montre le processus de l'effet Pockel

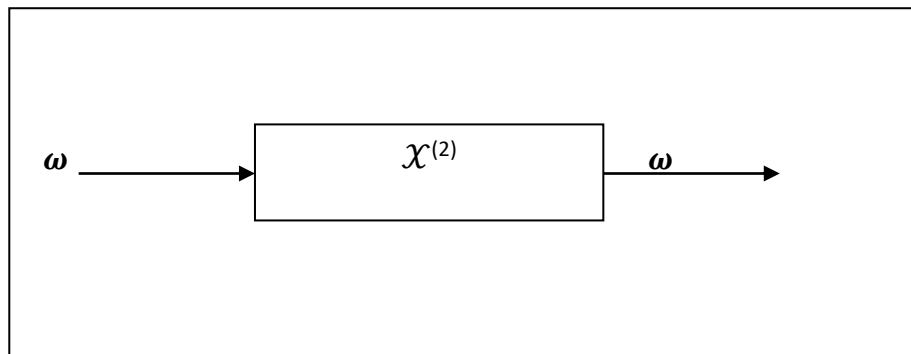


Figure I.6 de processus de l'effet Pockel

I.11.2 génération seconde harmonique (-2 ω ; 0; ω): :

une source lumineuse de deux photon de la même pulsation et direction de propagation ($E_1=E_2=E$) et de même amplitude $E_1=E_2=E$ pénètrent un matériaux possédant une susceptibilité électrique non linéaire d'ordre 2

CHAPITRE I: La Théorie d 'Optique Non Linéaire

Donc l'équation (I.15) se simplifie en :

$$(\omega, \omega) = 2(2\omega t) + 2E^2 \quad (I.17)$$

Dans ce cas on a deux terme :

Terme de polarisation statique (rectification optique) : $2E^2$

Terme de génération seconde harmonique : $(2\omega t)$

La figure de si dessus montre le processus de génération seconde harmonique :

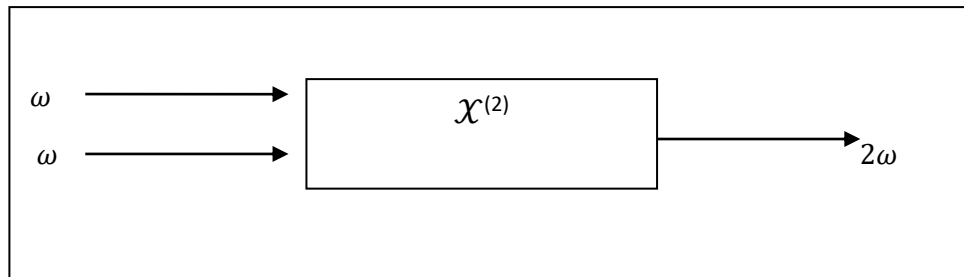


Figure I.7 processus de génération seconde harmonique

I.12 Les applications de l'optique non linéaire :

Le développement de matériaux optiques non linéaires (ONL) a été motivé par une multitude d'importantes applications qui peuvent être réalisées si les matériaux appropriés sont disponibles. Parmi les nombreux domaines reposant sur les différents phénomènes ONL : les télécommunications, l'optoélectronique, l'imagerie cellulaire et le diagnostic médical, la photothérapie, la microscopie SHG, le stockage d'informations, la commutation optique et le traitement du signal... etc [56-57].

I.12.1 Interactions laser-matériaux :

La non-linéarité résulte de l'interaction virtuelle de la lumière avec le matériau. Cette section traite des applications où la lumière change le matériau à travers lequel elle passe, de manière permanente ou transitoire. Ces applications sont étiquetées comme: l'usinage (où le matériau est changé de façon permanente), la spectroscopie (où les atomes et les molécules sont temporairement modifiés) et les outils d'analyse (où les espèces sélectives sont

modifiées). Ce dernier comprend une grande variété d'applications où la sélectivité dans le procédé non linéaire permet d'analyser le matériau.

1.12.2 Technologies de l'information :

La croissance du domaine ONL est principalement due à la prometteuse technologie des matériaux associés aux propriétés optiques non linéaires.

La technologie de l'information dominante touchée par l'ONL est la fibre optique. Comme l'utilisation de capteur optique qui se développe rapidement, l'optique non linéaire se présente de diverses manières, cependant, il semble que la technologie ONL n'ait pas encore fait de percées majeures. En ce qui concerne le traitement du signal et le stockage des données, de nombreuses suggestions ont été faites, mais très peu ont été commercialisées.

Le stockage optique de données en trois dimensions peut être réalisé sur des disques durs multicouches constitués de chromophores actifs en absorption biphotonique. Cela permet d'avoir une augmentation de la densité d'information stockée par rapport aux technologies plus classiques déjà existantes [58].

I.12.3 Télécommunications :

Dans les premiers temps des télécommunications optiques, l'atténuation et la dispersion des fibres étaient les aspects les plus importants qui déterminaient le débit binaire et la distance maximale de la liaison dans les systèmes de communication. De nouvelles conceptions de fibres et une gestion plus ou moins intelligente de la dispersion pouvaient corriger ces effets.

L'augmentation du débit de données exige des matériaux pour assurer la masse et sans atténuer la qualité du signal. Une telle contrainte peut être obtenue avec des fibres optiques faites de matériaux actifs en ONL, par exemple certains polymères.

Une variété d'effets non linéaires peut se produire dans les fibres optiques, tous ayant des influences différentes sur le lien de communication. La modulation de phase automatique, par exemple, entraîne une modification du comportement de dispersion dans les systèmes de transmission à haut débit ; la modulation de phase croisée et la diffusion Raman et Brillouin

impliquent une diminution du rapport signal sur bruit ; et le mélange de quatre ondes dans les fibres à dispersion décalée augmentera la diaphonie entre les canaux adjacents [59,60].

I.12.4 Optoélectronique et capteurs ONL :

Nombreux capteurs optiques actuels sont basés sur des fibres optiques, dans lesquelles l'ONL peut jouer un rôle dans ce domaine. Les capteurs à fibre Brillouin sont sensibles à un certain nombre de variables et les capteurs à fibre Raman peuvent mesurer la température, ils peuvent utiliser l'ONL dans leurs processus de fabrication. Par exemple, de nombreux capteurs utilisent des miroirs de Bragg écrits dans la fibre, un processus qui implique très probablement l'optique non linéaire.

Les phénomènes d'ONL du deuxième ordre sont utilisés pour obtenir des modulateurs et des atténuateurs de fréquence ainsi que des filtres [61].

I.12.5 En médecine et biologie:

La microscopie optique non linéaire est en train de devenir un outil d'imagerie précieux pour les applications biomédicales tant in vitro qu'in vivo. L'imagerie des cellules et des tissus vivants peuvent être révélées par des sondes moléculaires par un certain nombre de procédés optiques non linéaires, tels que la fluorescence excitée par deux (ou multi) photons, la génération de la deuxième ou la troisième harmoniques (SHG et THG). Il est alors possible de faire de l'imagerie en trois dimensions de l'objet à étudier, l'absorption bi photonique n'ayant lieu qu'au point focal du laser [62,63]. De plus, la microscopie SHG permet l'imagerie de certains tissus biologiques fortement organisés, notamment ceux riches en collagène [64,65].

La photothérapie dynamique à deux photons consiste à détruire les cellules cancéreuses au moyen de sondes moléculaires (photo sensibilisateurs) excitées par un processus d'optique non linéaire (ONL). L'oxygène singlet $^1\text{O}_2$ produit par cette méthode tue alors les cellules. Cette technique permet d'exciter les chromophores dans la fenêtre de transparence des tissus biologiques. Une méthode bi photonique absorbe certains chromophores, tels que les porphyrines (colorants classiques utilisés pour cette technique) [66,67].

Référence:

[1]-livre les laser (Daniel hennequin , véronique zehnlé,Didier dangoisse ;Année:2013;Editeur:Dunod ;Collection:Sciences sup;Page:113

[2]-T.H Maiman ,Stimulated optical radiation in ruby ,Nature 1960

[3]-R.J. Collins, D.F. σelson, A.L. Schawlow, W. Bond, C.G.B. Garrett, and W. Kaiser.Coherence, narrowing, directionality, and relaxation oscillations in the light emission from ruby. Physical Review Letters, 1960.

[4]-Franken, P.A., Hill, A.E., Peters, C.W., Weinreich, G. Physical Review Letters 7 (4), pp. 118-119 (1961)

[5]-R.W. Terhune, P. D. Maker and C. M. Savage, Measurements of σonlinear Light Scattering,Phys. Rev. Lett, 1965.

[6]-R.W. Terhune, P. D. Maker and C. M. Savage, Measurements of σonlinear Light Scattering, Phys. Rev. Lett, 1965.

[7]-P.D. Maker and R.W. Terhune, Study of optical effects due to an induced polarization third order in the electric field strength, Phys. Rev, 1965.

[8]-J.E. Geusic, S.K. Kurtz, L.G. Van Uitert, and S.H. Wemple. Electro-σptic properties of some ABσ3 Perovskites in the paraelectric phase. Applied Physics Letters, 1964.

[9]-By Mathias σ. Senge, Marijana Fazekas, Eleni G. A. σotaras, Werner J. Blau, Monika

Zawadzka, σliver B. Locos, and Eimhin M. σi Mhuirheartaigh, σonlinear σptical Properties of Porphyrins, Adv. Mater, 2007.

[10]-A.A. Said , C. Wamsley , D.J. Hagan , E.W. Van Stryland , Bruce A. Reinhardt , Paul Roderer , Ann G. Dillard, Third- and fifth-order optical nonlinearities in organic materials, Chemic Physics Letters, 1994.

[11]-P. Sudheesh, N.K. Siji Narendran, K. Chandrasekharan, Third-order nonlinear optical responses in derivatives of phenylhydrazone by Z-scan and optical limiting studies-influence of noble metal nanoparticles, Optical Materials, 2013.

[12]-Jia-Tao Miao , Xing-Zhi Wu , Ru Sun , Ying-Lin Song , Jian-Feng Ge, The third-order nonlinear optical properties of charge flowable trimethine cyanine with quinolone groups, Dyesand Pigments, 2014.

[13]-Heyan Huang, Gouwei Deng, Jialei Liu, Jieyun Wu, Peng Si, Huanju Xu, Shului Bo, Ling Qui, Zhen Zhen, Xinhou Liu, A nunchaku-like nonlinear optical chromophore for improved temporal stability of guest-host electro-optic materials, Deys and pigments, 2013.

[14]-Tutt, L. W., & Boggess, T. F, A review of optical limiting mechanisms and devices using organics, fullerenes, semiconductors and other materials, Progress in quantum electronics1993

CHAPITRE I: La Théorie d 'Optique Non Linéaire

- [15]-Ralph, T. C., Boyd, R. W., Science, 318, 1251, 2007.
- [16]- Nalwa, H. S., Miyata, S., Nonlinear Optics of Organic Molecules & Polymers, 1ère
- [17]- A. J. Heeger. A. G. MacDiarmid. H. Shirakawa, The Nobel Prize in Chemistry 2000. The Royal Swedish Academy of Sciences. Stockholm, Sweden. (2000)
- [18]-Singer, K.D., Sohn, J.E., King, L.A., Gordon, H.M., Katz, H.E., and Dirk, C.W.,
2nd-Order Nonlinear-Optical Properties of Donor-Substituted and Acceptor- Substituted
Aromatic-Compounds. Journal of the Optical Society of America B OpticalPhysics. 6(7): pp.
1339-1350(1989)
- [19]- Orlov ,R., Sov. Phys. Crystallogr. 11, 410(1966)
- [20]- Prasad, P.; Williams, D. Introduction to Nonlinear Optical Effects In Molecules & Polymers; John Wiley & Sons: New York, NY, 1991 (Aldrich product Z22,382-4)
- [21]–François SANCHEZ,Group d’optique et d’optronique ,CORIA UMR 6614, imprimé le mai 1999,livre de Optique non-linéaire,page51
- [22]- Kanis DR, Ratner MA, Marks TJ (1994) Chem Rev 94:195–242
- [23]- Prasad PN, Williams DJ (1991) Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers. Wiley, New York
- [24]- R.D.Maker, RW, Terhune, M, Nisenoff, et C.M.Savage. Phys.Rev.Lett., 8, 21, 1962.
- [25] -G. Maroulis, J. Mol. Struct. (Theochem) 633 (2003) 177.
- [26]- C. Samyn, T. Verbiest, and A. Persoons. Second-order nonlinear optical polymers. Macromolecular Rapid Communications, 21:1 – 15, 2000 C. Samyn, T. Verbiest, and A. Persoons. Second-order nonlinear optical polymers. Macromolecular Rapid Communications, 21:1 – 15, 2000 .
- [27]- Manfred Wöhlecke, Klaus Betzler and Mirco Imlau, “Nonlinear Optics”, Summer Term 2003 University of Osnabrück, rev. 2005.
- [28]-IUPAC, Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book") (1997). Online corrected version: (2006) "organométallique". [doi:10.1351/goldbook.O04328](https://doi.org/10.1351/goldbook.O04328)
- [29]-Durand, R. Synthèse de complexes organométalliques de type Push-Pull et étude de leurs propriétés optiques et électroniques (Thèse de doctorat), Université de Rennes 1, 2018.
- [30]- Seferoğlu, Z., Org. Prep. Proced. Int., 49, 293, 2017.

CHAPITRE I: La Théorie d 'Optique Non Linéaire

- [31]- Thèse de Doctorat de Hasnaa El Ouazzani
- [32]- Ralph, T. C., Boyd, R. W., Science, 318, 1251, 2007.
- [33]- Nalwa, H. S., Miyata, S., Nonlinear Optics of Organic Molecules & Polymers, 1ère édition, CRC press, London, 1996.
- [34]- M. Born, and E. Wolf, Principles of optics, Pergamon Press, Oxford, 5 (1986)
- [35]- A. Yariv, and P. Yeh, Optical waves in crystals, Wiley, New York (2003)
- [36]- J. Luc : Propriétés optiques non linéaires et structuration photo-induite de nouveaux complexes organométalliques à base de ruthénium, Thèse de doctorat, Université d'Angers, 2008
- [37]- B. Boulanger, and J. Zyss, Chapter 1.7 : Nonlinear optical properties, in International tables for cristallography, International Union of Cristallography, Kluwert Academic, Dordrecht (2003)
- [38]- H. El Ouazzani : Propriétés optiques non linéaires du deuxième et troisième ordre de nouveaux systèmes organiques conjugués de type push-pull, Thèse de doctorat, Université d'Angers, 2012
- [39]- D.A. Kleinman, Phys. Rev. 26 (1962) 1977
- [40]- N.Bloembergen, Nonlinear Optics, W.A.Benjamin Inc. (1965).
- [41]- Gié H.,Sarmant J.P., Électromagnétisme Lavoisier (1993).
- [42] -Castellanos, A., Electrohydrodynamics, Springer-Verlag Series, (1998).
- [43]-Jones, T.B., Electromechanics of particles, Cambridge University Press,(1995).
- [44]- Armstrong J., Bloembergen N., Ducuing J., Pershan P. S., "Interactions between light waves in a nonlinear dielectric Phys.Rev. 127:1918 (1962).
- [45]- Interaction Rayonnement-MatièreI.S.T.G. (Polytech'Grenoble) Laboratoire de Spectrométrie Physique (2002).
- [46]- May M., Cazabat A.M., Optique, Licence de Physique, Editeur Dunod, Paris, (1996).
- [47]- FABRICE RAINERI thèse doctorat DE L'UNIVERSITE DE PARIS XI ORSAY (2004).
- [48]- Boyd R.W., Nonlinear Optics, Editeur Academic Press, Londres, (1992).
- [49]-Chemical Reviews, thematic issue Optical Nonlinearity in Chemistry, 1994.

CHAPITRE I: La Théorie d 'Optique Non Linéaire

- [50]- Matyushov D., R. SCHMID. J. Chem. Phys., 104, 8627, 1996.
- [51]- BLANCHARD-DESCE M., J. M. LEHN, M. BARZOUKAS, I. LEDOUX. J. ZYSS. Chem. Phys., 181, 1994, 281.
- [52]- ANDRÉ J. –M., J. DELHALLE. Chem. Rev., 91, 843. , 1991
- [53] -D.A.Kleinman,phys,Rev.,1962,126,1977
- [54]- J. Zyss, I. Ledoux, J.-F.Nicoud, Molecular Nonlinear Optics: Materials, Physics, and Devices, édité par Academic Press INC, Boston, 1993.
- [55]- T. Y. Fan, R. L. Byer, IEEE J. Quantum Electron. 1987, 23, 605-612.
- [56]- Prasad, P. N., & Williams, D. J., Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers, John Wiley & Sons , New York, 1991.
- [57]- Nowakowski, C., & Roux, A., Histoire des systèmes de télécommunication avec fil ou sans fil: des inventions pour communiquer, Tec & Doc-Lavoisier, Paris, 1994.
- [58]- Walker, E. P., Zhang, Y., Dvornik, A., Rentzepis, P., & Esener, S., Two-photon volumetric optical disk storage systems experimental results and potentials, in Optics in Computing, paper OFB2, Optical Society of America, Washington, 2003.
- [59]- Chaimowicz, J. C., & Grosmann, M., Introduction à l'optoélectronique: principes et mise en oeuvre, Dunod, Paris, 1992.
- [60]- Toffano Z., Optoélectronique: composants photoniques et fibres optiques, Ellipses, Paris, 2001.
- [61]- Aljoumaa, K., Synthèse et caractérisations d'une nouvelle famille de copolymères fluorés pour l'optique non linéaire quadratique, (Thèse de doctorat), ENS-Cachan, 2008.
- [62]- Liu, B., Zhang, H.L., Liu, J., Zhao, Y. D., Luo Q. M., & Huang, Z. L., J. Mater. Chem., 17, 2921, 2007.
- [63]- Squier, J., & Müller, M., Rev. Sci. Instrum., 72, 2855, 2001.
- [64]- Dubreuil, M., Rivet, S., & Grand, Y. L., Opt. Lett., 42, 4639, 2017.
- [65]- Chen, X., Nadiarynkh, O., Plotnikov, S., & Campagnola, P. J., Nat. Protoc., 7, 654, 2012.
- [66]- Fisher, W. G., Partridge, W. P., Dees, C., & Wachter, E. A., Photochem. Photobiol , 66, 141, 1997.
- [67]- Achelle, S., Couleaud, P., Baldeck, P., Teulade-Fichou, M. P., & Maillard, P., Eur. J. Org. Chem., 2011, 1271, 2011.

Chapitre II

Méthodes de Calculs Quanto-Chimiques

CHAPITRE II: Méthodes de Calculs Quanto-Chimiques

INTRODUCTION

La chimie assistée par ordinateur ("Computational Chemistry " en anglais) est le domaine de la chimie qui fait intervenir l'ordinateur ; ses applications peuvent être de différente nature, telles que l'élucidation et l'analyse de structures chimiques, le traitement d'informations chimiques ou encore la chimie théorique [1].

La modélisation moléculaire implique l'utilisation des méthodes de calcul théoriques (mécanique moléculaire, dynamique moléculaire, mécanique quantique ab-initio ou semi empirique...) permettant de déterminer la représentation graphique de la géométrie ou de la configuration des atomes d'une molécule et d'évaluer les propriétés physico-chimiques de la molécule étudiée. et pour but de prévoir la structure et la réactivité des molécules ou des systèmes de molécules. Les méthodes de la modélisation moléculaire peuvent être rangées en trois catégories [2].

Les méthodes quantiques. (MQ)

La mécanique moléculaire. (MM)

La dynamique moléculaire. (DM)

L'étude de systèmes de plus en plus compliqués, et permettant l'utilisation de techniques de calcul et de niveaux de théorie de plus en plus poussés [3].

CHAPITRE II: Méthodes de Calculs Quantochimiques

II.2 Les méthodes de la chimie quantique:

II.2.1 Le théorique général sur hamiltonien :

La chimie quantique définit la structure moléculaire comme un noyau autour duquel gravitent des électrons, qui sont décrits par leur probabilité de présence en un point et représentés par des orbitales [4].

$$H = -\frac{E^2}{2m} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \frac{E^2}{2} \sum_{k=1}^N \frac{\Delta_k}{M_k} - \sum_{i=1}^N \sum_{K=1}^N \frac{Z_k e^2}{r_{ik}} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{K=1}^N \sum_{L=1}^N \frac{Z_k Z_L e^2}{R_{KL}} \quad (\text{II.1})$$

Les équations de la chimie quantique sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger qui s'écrit pour les états stationnaires [5]:

$$H\Psi = E \Psi \quad (\text{II.2})$$

Ψ : Fonction d'onde de la molécule.

H : Hamiltonien totale d'une molécule comportant N noyaux et n électrons. Il est défini par la somme de cinq termes (**cinétique des électrons, cinétique des noyaux, répulsion entre électrons, répulsion entre noyaux et le terme d'attraction électrons noyaux**).

E : Energie totale d'une molécule.

II.2.2 L'équation de Schrödinger :

Toute l'information que l'on peut obtenir sur un système constitué d'un ensemble de particules est contenue dans la fonction d'onde Ψ du système. La fonction d'onde d'un système composé de N atomes et 2n électrons est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger (1) indépendante du temps suivante [6].

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) = E \Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) \quad (\text{II.3})$$

$\hat{H}$: l'opérateur Hamiltonien non relativiste .

$\Psi(\vec{r}_i)$: la fonction d'onde.

E : l'énergie de l'état fondamentale d'écrit par la fonction propre .

CHAPITRE II: Méthodes de Calculs Quanto-Chimiques

$(\vec{r}_i, \vec{R}_I)$: sont les coordonnées des électrons et des noyaux respectivement

Etant donné qu'un solide peut être modélisé par un système de N particules lourdes chargées positivement (noyaux) et de particules plus légères chargées négativement Z(électrons), le problème se pose quand les particules N+Z interagissant entre – magnétiquement dans ce cas hamiltonien exact du système s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_N + \hat{V}_{Nn} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{NN} \quad (\text{II.4})$$

$\hat{T}_n = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \vec{\nabla}_i^2$: est l'opérateur de l'énergie cinétique des électrons.

$\hat{T}_N = -\frac{1}{2} \sum_{I=1}^N \vec{\nabla}_I^2$: est l'opérateur de l'énergie cinétique des noyaux .

$\hat{V}_{Nn} = \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}$:est l'opérateur de l'énergie potentielle d'attraction noyaux électron .

$\hat{V}_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$:est l'opérateur de l'énergie potentielle de répulsion noyaux électron i et j.

$\hat{V}_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^N \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$:est l'opérateur de l'énergie potentielle de répulsion noyaux électron I et J.

Dans ce système d'unités atomique on a $m_e = 1$; $\hbar = 1$, $e = 1$ et $4\pi\epsilon_0 = 1$.

Grâce à l'utilisation des unités atomiques, l'hamiltonien se simplifie sous la forme :

$$\hbar = m_e \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1 \quad (\text{II.5})$$

II.2.3 Approximation de Born Oppenheimer (Approximation adiabatique) :

On considère que l'on peut séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons. C'est l'approximation de Born-Oppenheimer. Cette approximation est basée sur le fait que les électrons sont beaucoup plus légers que les noyaux. C'est-à-dire que le mouvement de ces derniers est bien lent en se basant sur cette idée, Born et Oppenheimer [7] :

$$H = \hat{H}_{el} = \hat{T}_n + \hat{V}_{Nn} + \hat{V}_{nn} \quad (\text{II.6})$$

CHAPITRE II: Méthodes de Calculs Quanto-Chimiques

Dans ce cadre, on considère que les atomes sont beaucoup plus lents (car plus gros) que les électrons. Le mouvement électronique peut ainsi être séparé de celui des noyaux: les électrons se déplacent alors sur une surface d'énergie potentielle dans le champ des noyaux. Pour les électrons, l'énergie cinétique des noyaux est considérée comme négligeable et le terme de répulsion entre les noyaux est considéré comme constant. Le Hamiltonien électronique peut ainsi être défini comme :

$$\widehat{H}_{el} \Psi_{el}^{\vec{R}_I}(\vec{r}_i) = E_{el} \Psi_{el}^{\vec{R}_I}(\vec{r}_i) \quad (II.7)$$

L'énergie totale du système est donnée par

$$E_{tot} = E_{el} + E_{nuc} \quad (II.8)$$

Une méthode semi-empirique est une méthode dans laquelle une partie des calculs nécessaire aux calculs Hartree-Fock est remplacé par des paramètres ajustés sur des valeurs expérimentales (l'hamiltonien est toujours paramètre par comparaison avec des composés références) En générale toutes ces méthodes sont très précisés pour les familles De produits donnés voisines de celles utilisées pour la paramètre (*CNDO*, *MINDO/3*, *NDDO*, *INDO*, *AM1*, *PM3* et *PM6*) [8-9].

CNDO: Complete Neglect of Differential Overlap [10-11]: Elles négligent complètement les intégrales des répulsions entre atomes non chimiquement liés.

INDO: Intermediate Neglect of Differential Overlap [10-11]: les approximations introduites sont presque les mêmes que celles de CNDO, sauf par l'estimation des intégrales bioélectroniques.

MINDO: Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap [10-11]: les intégrales bioélectroniques à deux centres sont estimées selon l'approximation d'Ono. Elles constituent une bonne alternative pour le calcul exact des énergies de formation, des potentiels d'ionisation et des distances interatomiques dans la plupart des molécules de dimension moyenne.

II.2.4 Approximation de Hartree:

Malgré que l'approximation de Born-Oppenheimer a traité la partie électronique seulement, nous sommes devant un problème à N corps à cause du terme d'interaction électron-électron. Elle ne peut pas être résolue exactement pour d'un seul électron. Douglas Hartree (1927) [12]. proposa une méthode permettant de calculer les fonctions d'onde et les énergies approchées d'ions et d'atomes. Pour cela, l'idée de base de cette approximation consiste à considérer que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres, leur mouvement est décorrélé. Ainsi, si on considère deux électrons 1 et 2, la probabilité de présence de V électron de coordonnées r_1 dans l'orbitale 1 est indépendante de celle de l'électron de coordonnées r_2 . Le Hamiltonien d'un tel système s'écrit:

$$H = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (\text{II. 9})$$

Où h est le Hamiltonien mono-électronique.

La fonction d'onde électronique qui permet de résoudre ce Hamiltonien est constituée d'un produit mono-électronique. Elle est appelée produit de Hartree [13] (Hartree Product(HP)):

$$\Psi^{\text{HP}}(X_1; X_2; \dots; X_N) = |\varphi_i(X_1)\varphi_j(X_1) \dots \varphi_k(X_N)| \quad (\text{II.10})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui ne prend pas en considération les interactions entre les électrons et des états de spin. Un grand mérite de cette approche est d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique [14]. Elle a quatre conséquences importantes:

- La répulsion coulombienne totale du système électronique est surestimée.
- Simple à résoudre, mais ne donne pas de très bons résultats.
- Chaque électron ressent sa propre charge.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Une fonction d'onde plus raisonnable doit être antisymétrique lorsqu'on fait un échange de deux électrons [15]. Cette dernière conséquence étant plus grave, l'approximation de «Hartree- Fock [16] prend compte le spin pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

CHAPITRE II: Méthodes de Calculs Quanto-Chimiques

II.2.5 Approximation Hartree-Fock:

L'approximation orbitélaire, introduite par Hartree en 1928 [17], consiste à écrire la fonction d'onde pour un système poly électronique sous forme de produit de spin-orbitales mono électroniques supposées normalisées.

$$\Psi_e(1; 2; 3; \dots; n_e) = |\varphi_{(1)}; \varphi_{(2)}; \dots; \varphi_{(n_e)}| \quad (\text{II.11})$$

Sachant que chaque spin-orbitale est le produit d'une fonction de position de l'électron ϕ_i et d'une fonction de spin $\eta(\mathbf{s}_i)$

$$\varphi_i(n_i) = \phi_i \cdot \eta(\mathbf{s}_i) \quad (\text{II.12})$$

On associe à la fonction de spin $\eta(\mathbf{s}_i)$ deux formes : α pour le spin $(\frac{1}{2})$ et β pour le spin $(-\frac{1}{2})$.

Ce concept a été ensuite généralisé par Hartree et Fock [18] en écrivant la fonction d'onde sous forme d'un déterminant de Slater construit sur la base des fonctions d'onde de chaque électron pour satisfaire le principe de Pauli [19]. Il est possible, dans ce cas, d'évaluer la meilleure fonction d'onde, pour un tel système en minimisant, l'énergie à l'aide du principe variationnel.

$$\Psi_e(1; 2; 3; \dots; n_e) = \frac{1}{\sqrt{n_e!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(2) & \varphi_3(3) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \varphi_3(3) \\ \varphi_1(n_e) & \varphi_2(n_e) & \varphi_{n_e}(n_e) \end{vmatrix} \quad (\text{II.13})$$

$\frac{1}{\sqrt{n_e!}}$: Est le facteur de normalisation

II.3 avantages et inconvénients des méthodes *ab initio*: [20]

Inconvénients

- Les calculs peuvent être très longs.
- Méthode compliquée.

Avantages

- Donne des informations sur toutes les propriétés liées à la structure électronique.
- Estimation des données thermodynamiques de toutes les espèces (neutres, radicaux, ions et espèces excitées).
- Les méthodes peuvent donner des informations très fiables.
- On travaille à 0 K mais on peut également prendre en compte la température.

II.4 La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) :

La méthode DFT (Density Functionnal Theory), développées de puis une dizaine d'années tendent à concurrencer les méthodes HF et poste HF. Elles sont fondées sur des équations différentes dans lesquelles l'énergie est exprimée en fonction de la densité électronique totale.[21].

Dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité on exprime l'énergie en fonction de la densité électronique. Les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920. Le modèle de Thomas-Fermi, développé en 1927 a été le premier à utiliser la notion de densité électronique pour calculer l'énergie d'un atome. Cependant, ce n'est qu'avec les deux théorèmes d'Hohenberg et Kohn en 1964 [22] que la théorie de la fonctionnelle de la densité a vu le jour sous sa forme moderne. L'idée de base de la DFT est que les moyennes des observables (notamment l'énergie) sont des fonctionnelles de la seule densité électronique (de l'état fondamental du système). L'intérêt majeur de la DFT est que cette densité électronique n'est définie que selon trois coordonnées d'espace, alors que la fonction d'onde globale du système possède 3N dimensions (pour N particules), ce qui la rend beaucoup plus lourde à manipuler. Afin de déterminer l'expression de la densité électronique ρ , on construit un système fictif où les électrons n'interagissent pas entre eux. La densité électronique ρ est alors égale à celle du système réel. Étant donné l'absence d'interaction entre électrons, la fonction d'onde du système fictif peut s'écrire sous la forme simple d'un seul déterminant de Slater dont la densité électronique est donnée par [23]:

$$\rho(x, y, z) = \sum_i \varphi_i^2 \quad (\text{II.14})$$

CHAPITRE II: Méthodes de Calculs Quanto-Chimiques

Où : φ_i est l'expression de l'orbitale fictive de l'électron i . L'énergie totale du système électronique est écrite comme la somme de l'énergie cinétique des électrons T_{el} , de l'énergie d'attraction coulombienne entre noyaux et électrons V_{el-noy} , de l'énergie de répulsion coulombienne entre électrons V_{el-el} et d'un terme d'échange-corrélation E_{xc} qui inclut l'énergie d'échange (**X**) entre électrons, et leur corrélation (**C**) dynamique :

$$E = T_{el} + V_{el-noy} + V_{el-el} + E_{xc} \quad (II.15)$$

Dans l'équation (II.15), le terme $T_{el} + V_{el-noy} + V_{el-el}$ représente l'énergie classique de la distribution de charges ρ . V_{el-el} est calculé comme si deux électrons notés 1 et 2 étaient représentés par leurs distributions de charges, de densité ρ :

$$V_{el-el} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{\rho(r_{12})} \overrightarrow{dr_1} \overrightarrow{dr_2} \quad (II.16)$$

L'équation de Schrödinger du système fictif s'écrit :

$$\frac{1}{2} \nabla^2 \varphi_i + (V_{el-noy} + V_{el-el} + E_{xc}) \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \quad (II.17)$$

V_{el-el} et E_{xc} dépendent de ρ , et vice-versa. Cette équation devra donc être résolue de façon itérative comme dans le cas de la méthode Hartree-Fock. La forme du terme d'échange-corrélation n'étant pas connue, le **but** a été d'élaborer une fonctionnelle E_{xc} qui traduise le mieux possible la situation réelle. E_{xc} peut être séparée en deux fonctionnelles E_x et E_c , qui correspondent respectivement à l'échange (interactions entre électrons de même spin) et à la corrélation (interactions entre électrons de spins différents) [24].

II.5 Approximations Fonctionnelles

II.5.1 Fonctionnelles d'échange-corrélation :

Kohn et Sham ont décrit en 1965 une procédure de résolution d'un calcul DFT très similaire à la méthode HF. Les électrons sont ici considérés comme des particules indépendantes qui n'interagissent pas entre elles et les équations sont résolues de manière auto-cohérente [25]. L'énergie du système s'écrit comme la somme de quatre termes, dont trois sont calculables de manière exacte, à savoir, l'énergie cinétique des électrons, l'énergie potentielle d'attraction électrons-noyaux et une partie de l'énergie de répulsion électron-électron. Le dernier terme rassemble les corrections au modèle ainsi que l'ensemble des

CHAPITRE II: Méthodes de Calculs Quanto-Chimiques

termes qu'on ne peut pas calculer sans approximation ; il est appelé énergie d'échange-corrélation et on la note **Exc**. Les équations de la DFT étant similaires à celles des calculs HF, les temps de résolution sont proches. Ce pendant, dans un calcul DFT la corrélation est prise en compte alors qu'elle ne l'est pas dans un calcul HF. Pour le même temps de calcul, on aura donc un résultat meilleur. C'est pour cette raison que la DFT est autant utilisée à l'heure actuelle. Précisons tout de même que certains problèmes ne peuvent être résolus par la DFT [26].

II.6 Différents niveaux d'approximation:

II.6.1 Approximation de la densité locale LDA :

L'approximation de la densité locale (LDA) proposée pour la première fois par Kohn et Sham (1965) repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(\mathbf{r})$ c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène.

L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (II.18)$$

Où $[\rho]$ représente l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons uniforme. Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation), où l'énergie d'échange et corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow(\mathbf{r}), \rho \downarrow(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (II.19)$$

La LDA suppose que la fonctionnelle est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) = \varepsilon_x(\rho(\mathbf{r})) + \varepsilon_c(\rho(\mathbf{r})) \quad (II.20)$$

ε_x est l'énergie d'échange et ε_c l'énergie de corrélation (II.20).

CHAPITRE II: Méthodes de Calculs Quanto-Chimiques

L'énergie d'échange pour un gaz homogène d'électrons (terme d'échange de Dirac [27]) symbolisé par S car reprise par Slater est connue exactement :

$$\varepsilon_x(\rho(r)) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.21})$$

Pour l'énergie de corrélation $\varepsilon_x(\rho(r))$ aucune forme analytique exacte n'est connue. plusieurs para métrisations ont été proposées, les plus élaborées sont celles de Perdew et Zinger[28] et Perdew et Wang [29], mais la fonctionnelle approchée la plus utilisée est celle proposée par Vosko et collaborateurs [30]. Elle est basée sur une interpolation des résultats de calculs Monte-Carlo quantiques très précis sur un gaz uniforme d'électrons réalisés par Ceperley et Alder[31].

II.6.2 Approximation du gradient généralisé (GGA) :

La première amélioration que l'on puisse apporter à la méthode LDA consiste à introduire le gradient de la densité dans l'expression de l'énergie d'échange-corrélation. En effet, le gradient de la densité permet de prendre en compte la variation de la densité au voisinage de chaque point.

Cette technique est appelée approximation de l'expansion du gradient GEA (GEA= gradient expansion approximation en Anglais). Cependant, les premiers résultats obtenus avec ces méthodes ne permettent pas d'apporter l'amélioration, au contraire : Les résultats sont encore moins bons que ceux de LSDA.

Les raisons sont notamment reliées au fait qu'une fonctionnelle quelconque de type GEAN ne revérifie pas les règles de somme, contrairement à la fonctionnelle LSDA. En revanche l'approximation du gradient généralisé GGA [32] qui introduit une combinaison entre les termes locaux et en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange-corrélation.

On écrit donc :

$$E_{XC}^{GGA} = \int \varepsilon_{XC}^{GGA} ((\rho(r), \nabla_p(r))) dr \quad (\text{II.22})$$

Les fonctionnelles les plus répandues sont celles de A. D. Becke(B) [33] pour l'échange, et celle de J. P. Perdew (P) [34] et de Lee-Yang-Parr(LYP) [35] pour la corrélation, ainsi que celles de Perdew et Wang (PW) [36], avec les variantes 86 et 91, d'où finalement les

CHAPITRE II: Méthodes de Calculs Quanto-Chimiques

mots-clés BLYP, BPW86 et BPW91. Avec ces méthodes, les résultats sont meilleurs qu'avec LSDA, notamment la surestimation des énergies de liaisons est fortement réduite.

II.6.3 Fonctionnelles hybrides :

De nombreuses fonctionnelles ont été développées depuis, tant pour l'échange que pour la corrélation. Parmi les plus connues et les plus utilisées on peut citer les fonctionnelles d'échange de Becke (B88) [33] et de Perdew et Wang (PW91) [37]. Pour la corrélation, on dispose, entre autres, des fonctionnelles de Perdew (P86) [37], de Lee, Yang et Parr (LYP) [38] et de Perdew et Wang (PW91) [37]. Toutes ces fonctionnelles permettent une amélioration de l'estimation des énergies de liaison dans les molécules.

Il est important de noter que n'importe quelle fonctionnelle d'échange (ou de corrélation) d'une méthode peut être combinée avec n'importe quelle fonctionnelle d'échange (ou de corrélation) d'une autre méthode ce sont les fonctionnelles dites «hybrides» [39] et la fonctionnelle de ce type actuellement la plus utilisée est celle connue sous l'acronyme B3LYP [40]. BLYP indique qu'il s'agit d'un calcul DFT avec la fonctionnelle d'échange de Becke (B88) et la fonctionnelle de corrélation de Lee-Yang-Parr, (LYP).

II.6.4 La fonctionnelle hybride B3LYP :

La fonctionnelle hybride B3LYP (Becke 3-paramètres Lee-Yang-Parr) est une fonctionnelle à trois paramètres combinant les fonctionnelles d'échange local, d'échange de Becke et d'échange HF (exact), avec les fonctionnelles de corrélation locale (VWN) et corrigée du gradient de Lee, Yang et Parr [41]. La fonctionnelle d'échange-corrélation B3LYP [42,43] est l'une des fonctionnelles les plus populaires:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a)E_X^{LSDA} + a E_X^{exact} + b \Delta E_X^{B88} + (1 - c) E_C^{LSDA} + c E_C^{LYP} \quad (II.23)$$

où E_{LYP} C'est la partie de corrélation définie par Lee, Yang et Paar, ΔE_X^{B88} celle d'échange définie par Becke, et les paramètres a, b et c sont déterminés par ajustement par rapport à des données expérimentales.

Généralement, les valeurs typiques sont $a = 0,2$; $b = 0,7$ et $c = 0,8$. L'introduction d'échange exact permet d'améliorer les résultats des calculs, même si la fraction d'échange à utiliser dépend du système étudié.

CHAPITRE II: Méthodes de Calculs Quanto-Chimiques

Généralement, $\alpha = 0,2$ est une valeur correcte pour de nombreux systèmes [43]. L'approche DFT possède l'avantage d'introduire les effets de corrélation électronique à un coût moindre par rapport aux méthodes *ab-initio* traditionnelles.

II.7 Base 6-31G et 6-311G :

La base 6-31G est constituée de deux familles de fonctions, une fonction de base approchée par 6 gaussiennes pour décrire les électrons de cœur et deux fonctions de base approchées respectivement par trois gaussiennes «interne» et une gaussienne «externe» pour décrire les électrons de valence [44].

Concernant la base 6-311G, chaque OA de cœur d'un atome est représentée par une gaussienne unique contractée composée de 6 primitives et chaque orbitale de valence par trois gaussiennes «interne» et une gaussienne «externe».

Dans la base 6-311G, encore plus étendue, chaque orbitale de valence est représentée par cinq gaussiennes, réparties en trois groupes [35].

II.8 Les avantages et les inconvénients de la méthode DFT :

Les calculs DFT peuvent être coûteux en termes de temps et de ressources informatiques surtout pour systèmes à grand nombre d'atomes cela peut limiter son application à des systèmes simples ou à des études de courte durée.

Les avantages :

La DFT peut être appliquée à une large variété de systèmes des molécules simples aux matériaux complexes, en passant par les surfaces et les nanostructures cela en fait un outil polyvalent pour la recherche en chimie ; en physique ; science de matériaux et ingénierie

Donne l'information sur toutes les propriétés liées à la structure électronique.

Les informations données sont très fiables.

Son coût de calcul est bien moins important que celui des calculs Hartree-Fock [36].

CHAPITRE II: Méthodes de Calculs Quanto-Chimiques

II.9 Généralité sur Logiciel Gaussian :

Un logiciel de modélisation moléculaire comprend de manière générale les modules suivants : Construction, visualisation et manipulation des molécules ; Calculs ; Sauvegarde des structures et gestion des fichiers ; étude des propriétés moléculaires [45].

II.9.1 Gaussian :

GAUSSIAN est un logiciel de chimie numérique, créé à l'origine par John Pople et sorti en 1970 (Gaussian 70) [46]. Il a été depuis sans cesse mis à jour [47,48]. Le nom vient de l'utilisation par Pople d'orbitales gaussiennes pour accélérer le calcul par rapport aux logiciels utilisant des orbitales de Slater.

Gaussian 09 peut être utilisé pour modéliser un grand nombre de propriétés tels que:

- Les énergies de formation en utilisant un grand nombre de méthodes de calculs, incluant ceux de la mécanique moléculaire (AMBER, Dreiding, UFF). Et les méthodes semi-empirique (AM1, PM3,...), et ab initio (Hartree-Foc, PM2, PM4, ...). La théorie de la fonctionnelle de la densité (B3LYP, MPWPW91, B3PW91 ...)[49]
- Les géométries d'équilibres ou d'états de transition (optimisée en coordonnées internes) la recherche de structure moléculaire ou cristalline.
- Les spectres de vibration, incluant IR, intensités Raman.
- Les propriétés magnétiques, incluant déplacements chimiques et constants de couplage RMN.
- Les spectres de molécules chirales : rotations optiques, VCD et ROA [50]

II.9.2 GaussView :

GaussView est un logiciel avec une interface graphique complète pour rendre l'utilisation de Gaussian plus intuitive et visualiser les résultats[51]. Avec GaussView on peut construire les systèmes moléculaires qui nous concernent rapidement et efficacement, en utilisant la fonction de construction des molécules. On peut également l'utiliser pour mettre en

CHAPITRE II: Méthodes de Calculs Quanto-Chimiques

place et lancer les calculs Gaussian, et pour visualiser les divers résultats. Gauss View peut visualiser un large panneau de résultats de Gaussian, y compris:

- Structures optimisées.
- Orbitales moléculaires, avec la possibilité de les manipuler.
- Densités électroniques, potentiels électrostatiques et autres surfaces.
- Spectres IR et Raman, avec des modes normaux associés.
- Optimisation de géométrie animée, IRC (Coordonnées de Réaction Intrinsèques) et résultats de trajectoire.

CHAPITRE II: Méthodes de Calculs Quanto-Chimiques

Référence:

- [1]- Doucet, J.P.; Weber, J. Computer-aided molecular design: Theory and applications, Academic Press, London, 266 (1996)
- [2]- J. Introduction à la modélisation moléculaire, pp.37-41, 2004.
- [3]- Rivail, J.L. Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes, Deuxième édition, Savoirs Actuels, Inter-Editions / CNRS Editions (1994).
- [4]- Donald B. Boyd. K. B. Lipkowitz, Molecular Mechanics. The Method and Its Underlying Philosophy. J. Chem. Educ, 59, pp.269, 1982.
- [5]- E. Schrödinger, Ann.Phys. Leipzig, 79, pp.361, 489, 734, 1926.
- [6]- Schrödinger, E. Ann. Phys. 1926, 79, 361. (b) Schrödinger, E. Ann. Phys. , 79, 489, 1926
- [7]- Born, Oppenheimer J.R., Ann.d.physic.84(1927) 457-484
- [8]- J. J. P. Stewart, J. Comput. Chem. 45,81(1990).
- [9]- J.J.P. Stewart, MOPAC2009, Stewart Computational Chemistry, Version 9.310L web:
[http: // Open mopac.net](http://Openmopac.net).
- [10]- Pople. J.A, Santry. D. P. and Segal, G.A., J. Chem. Phys., 43, (1965), 5129.
- [11]- Pople. J.A. and Segal. G.A., J. Chem. Phys., 43, (1965). 5136
- [12]- Baird. N.C. and Dewar. M.J.S., J. Chem. Phys., 50, (1969), 1262.
- [13]- Bingham. R.C, Dewar.M.J.S. and Lo. H., J. Am. Chem. Soc., 97, (1975), 1285
- [11]- C.J.Cramer, "Essentials of Computational Chemistry Theories and Models (England: John Wiley & Sons Ltd, 2004).
- [13]- D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24: 89 (1928).
- [14]- M.M.A, 1984.G.Silk: Ultrasonictrans du cersforon des tructivetesting. Adam HilgerLtd., Accord
- [15]- V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, 795 (1930).
- [16]-Samir Matar, Approches Mono électronique, Institut de chimie de matière condensée du Bordeaux(14 sep 2004).
- [17]- a) Hartree, Douglas R. "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field.Part I. Theory and methods."Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical

CHAPITRE II: Méthodes de Calculs Quanto-Chimiques

Society.Vol. 24.No. 1. Cambridge university press, 1928.

b) Hartree, D. R. "The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part iii. term values and intensities in series in optical spectra." Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society.Vol. 24.No. 3. Cambridge University Press, 1928.

[18]- a) Fock, Vladimir. "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems."Zeitschrift für Physik 61.1 (1930): 126-148.

b) V. Fock, Z. Phys., 62 (1930) 795..

c) J. C. Slater, Phys. Rev, 48 (1930) 35.

d) J. C. Slater, Adv. Quantum Chem., 6 (1972) 1.

[19]- Rivail, J. L. "Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes, inter-Editions." Editions du CNRS: Paris (1989).

[20]- G.J. Kearleyet B. Nicola, J. Phys. IV, 10, 237, 2000.

[21]- HALOUAN, Walid. ETUDE THEORIQUE DES MOLECULES ORGANIQUES A BASE TTF. Diss. Université laarbi tebessi tebessa, 2017.

[22]- HOHENBERG, Pierre et KOHN, Walter. Inhomogeneous electron gas. Physical review, 1964, vol. 136, no 3B, p. B864.

[23]- CARDEY, Bruno. Etude théorique des mécanismes d'oxydation de thiols en milieu d'intérêt biologique. 2007. Thèse de doctorat. Université de Franche-Comté., <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00435559>

[24]- HOHENBERG, Pierre et KOHN, Walter. Inhomogeneous electron gas. Physical review,1964, vol. 136, no3B ,p. B864.

[25]- ESSAFI, Stephanie Labouille. Etudes Théoriques de Nouvelles Réactions

Organométalliques: de la Catalyse à l'Or à la Chimie des Lanthanides Divalents.

2012. Thèse de doctorat. Ecole Polytechnique.<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01251520>

[26]- <http://bu.umc.edu.dz/theses/chimie/KHE6155.pdf>

[27]- Dirac, Paul AM. "Note on exchange phenomena in the Thomas atom." Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society.Vol. 26.No. 3. Cambridge University Press, 1930.

[28]- Perdew, J.P. and Zunger, A. Self-Interaction Correction to Density-Functional Approximations for Many-Electron Systems. Physical Review B, (1981), 23, 5048-5079

CHAPITRE II: Méthodes de Calculs Quanto-Chimiques

- [29]- Perdew JP, Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys Rev B* 1992; 45(23): 13244.
- [30]- S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nussair, *Can. J. Phys*, 1980, 58, 1200.
- [31]- Ceperley, David M., and Berni J. Alder. "Ground state of the electron gas by a stochastic method." *Physical review letters* 45.7 (1980): 566.
- [32]- Perdew, John P., Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. "Generalized gradient approximation made simple." *Physical review letters* 77.18 (1996): 3865.
- [33]- Becke, Axel D. "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior." *Physical review A* 38.6 (1988): 3098.
- [34]- Perdew, John P. "Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas." *Physical Review B* 33.12 (1986): 8822.
- [35]- Lee, Chengteh, Weitao Yang, and Robert G. Parr. "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density." *Physical review B* 37.2 (1988): 785.
- [36]- Perdew, John P., Kieron Burke, and Yue Wang. "Erratum: Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system [*Phys. Rev. B* 54, 16 533 (1996)]." *Physical Review B* 57.23 (1998): 14999.
- [37]- Perdew, John P., P. Ziesche, and H. Eschrig. "Electronic structure of solids' 91." (1991).
- [38]- Perdew, John P., P. Ziesche, and H. Eschrig. "Electronic structure of solids' 91." (1991).
- [39]- J. Harris, R.O. Jones, *J. Phys.* 41, 170, (1974).
- [40]- Becke, A.D. Density-Functional Thermo chemistry. III. The Role of Exact Exchange. *Journal of Chemical Physics*, 98, (1993), 5648-5652.
- [41]- [http://dx.doi.org/10.1021/j100096a001\(journal_chemistry\)](http://dx.doi.org/10.1021/j100096a001(journal_chemistry))
- [42]- <http://bu.umc.edu.dz/theses/chimie/KHE6155.pdf> these magister Constantine
- [43]- PROYN OV, E. I., VELA, A., et SALAHUB, D. R. Nonlocal correlation functional involving the Laplacian of the density. *Chemical physics letters*, 1994, vol. 230, no 4-5, p. 419-428. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(94\)01189-3](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(94)01189-3)
- [44]- Hehre, W., et al. "Gaussian 70, quantum chemistry program exchange program no. 236." University of Indiana, Bloomington, IN (1970).
- [45]- A.E. Reed, L.A. Curtiss, et F. Weinhold, *Chem Rev.* (1988). 88 ,899–926.

CHAPITRE II: Méthodes de Calculs Quanto-Chimiques

- [46]- Y. Zhao, D.G. Truhlar, Chem. Acc. (2008). 120, 215.
- [47]- M. MERCY. (2010). Thèse, Université de Toulouse.
- [48]- Grisolia, Maricarmen. Étude de structure électronique et de processus dynamiques de systèmes chimiques complexes. Diss. Toulouse 3, 2010.
- [49]- Reims, Atelier thématique "Modélisation des propriétés de molécules : pratique du logiciel Gaussian" URCA-ROMEO, 2008.
- [50]- David Young, Computational Chemistry, Wiley-Interscience, Appendix A.2.4, p 336, Gaussian, 2001.
- [51]- Sir John A. Pople, Journal of Computational Chemistry, Wiley Interscience, vol. 25 n°9 2004.

Chapitre III

Résultats et discussion

Introduction

L'optique non linéaire (ONL) traite des interactions des champs électromagnétiques appliqués dans divers matériaux pour générer de nouveaux champs électromagnétiques, modifiés en fréquence, phase ou autres propriétés physiques. Ces dernières années, les matériaux ONL ont suscité un intérêt croissant en raison de leur potentiel futur dans le domaine de l'optoélectronique, comme la communication optique, le calcul optique, la commutation optique et le traitement d'image dynamique [1, 2]. En raison de leurs hyperpolarisabilités moléculaires élevées, les matériaux organiques présentent un certain nombre de propriétés optiques non linéaires significatives. Les matériaux ONL sont classés en structures semi-conductrices multicouches, assemblages macroscopiques basés sur des molécules et solides inorganiques traditionnels. Une variété de systèmes moléculaires inorganiques, organiques et organométalliques ont été étudiés pour leur activité ONL [1].

Le p-nitroaniline (PNA) est l'une des premières molécules montrant un comportement optique non linéaire appréciable et continue d'être un prototype reconnu des chromophores organiques ONL. Sa première hyperpolarizabilité, β , a été étudiée à la fois expérimentalement et théoriquement dans divers solvants et à différentes fréquences (voir, par exemple [3,4], et les références qui s'y trouvent). Les mesures expérimentales et les calculs théoriques de l'hyperpolarizabilité moléculaire β sont devenus l'un des facteurs clés dans la conception des matériaux ONL de deuxième ordre [5,6]. La détermination théorique de l'hyperpolarizabilité est très utile pour comprendre la relation entre la structure moléculaire et les propriétés optiques non linéaires. Elle fournit également des indications aux expérimentateurs pour la conception et la synthèse de matériaux ONL organiques. La non-linéarité des chromophores organiques peut être modulée synthétiquement en variant la composition ou la longueur des systèmes π conjugués, et en évaluant les effets de divers groupes donneurs et accepteurs d'électrons.

L'objectif de la présente étude est de décrire et de caractériser la structure moléculaire, les fréquences vibratoires, les déplacements chimiques, la première hyperpolarizabilité et les énergies des orbitales frontières du 3-[(1E)-N-éthyléthanimidoyl]-4-hydroxy-6-méthyl-2H-pyran-2-one (EMPO).

La présence du groupe hydroxyle en position ortho, par exemple, a été considérée comme l'un des éléments importants, favorisant l'existence de liaisons hydrogène

intramoléculaires (O–H---N et O---H–N) ainsi que le tautomérisme, qui rend compte de la formation de tautomères énol-imino ou céto-amino [7,8]. Dans le domaine de la chimie de coordination, ce type de bases de Schiff hydroxylées en position ortho a reçu une attention considérable, notamment dans l'étude de la formation de complexes [9,10]. L'équilibre tautomérique, ainsi que les caractérisations structurales et optiques par des études spectrales FT-IR, FT-RMN et UV–vis–NIR ont été étudiés par Manivannan et Dhanuskodi [11].

Dans cette étude, les structures géométriques optimisées, les fréquences fondamentales, les déplacements chimiques RMN ^1H et ^{13}C GIAO, la première hyperpolarizabilité et l'influence de la variation des énergies des orbitales moléculaires les plus haut occupées et les plus bas inoccupées (HOMO–LUMO) de l'EMPO à l'état fondamental ont été calculées en utilisant les méthodes Hartree–Fock (HF) et théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) (B3LYP) avec les ensembles de bases 6–31G(d) et 6–31++G(d,p). Ces résultats sont comparés avec les déplacements chimiques RMN ^1H et ^{13}C expérimentaux (en solution de CDCl_3) et les fréquences vibratoires. Une comparaison des spectres expérimentaux et théoriques peut être très utile pour faire des attributions correctes et comprendre la relation structure moléculaire–déplacement chimique de base. Ainsi, ces calculs sont précieux pour fournir un aperçu de l'analyse moléculaire.

III.1. Méthodologie des calculs

Les structures moléculaires de l'EMPO à l'état fondamental sont optimisées en utilisant les méthodes HF et B3LYP avec les ensembles de bases 6–31G(d) et 6–31++G(d,p). Ensuite, les fréquences vibratoires pour les structures moléculaires optimisées ont été calculées. Les fréquences vibratoires pour ces espèces sont respectivement échelonnées par 0.8929 et 0.9613, et 0.89 et 0.96.

La géométrie de l'EMPO, ainsi que celle du tétraméthylsilane (TMS), est entièrement optimisée. Les déplacements chimiques RMN du ^1H et du ^{13}C sont calculés selon l'approche GIAO [12,13], en appliquant les méthodes B3LYP et HF [14] avec les ensembles de bases 6–31G(d) [15] et 6–31++G(d,p) [16]. Un certain nombre d'articles ont récemment été publiés sur le calcul des déplacements chimiques RMN par des méthodes de chimie quantique [17,18]. Ces articles indiquent que l'optimisation géométrique est un facteur crucial pour une détermination précise du déplacement chimique RMN calculé. La méthode des orbitales atomiques incluant le jauge (GIAO) [19,20] est l'une des approches les plus courantes pour

calculer les tenseurs de blindage magnétique nucléaire. Il a été démontré qu'elle fournit souvent des résultats plus précis que ceux calculés avec d'autres approches, pour une même taille de base [21].

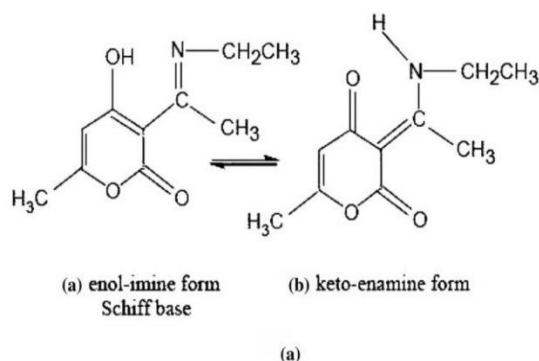
Les valeurs théoriques des déplacements chimiques du ^1H et du ^{13}C ont été obtenues en soustrayant les valeurs de blindage magnétique isotropique (IMS), qui sont calculées avec l'approche GIAO, des valeurs IMS du TMS [8, 21, 22]. Par exemple, les IMS moyennes du ^{13}C du TMS sont prises en compte pour le calcul des déplacements chimiques du ^{13}C de tout atome de carbone X, et ainsi, les déplacements chimiques peuvent être calculés en utilisant l'équation suivante :

De plus, les valeurs de la première hyperpolarizabilité ont été calculées en utilisant l'Équation 3 tirée de [23,6]. Tous les calculs sont effectués en utilisant le programme de visualisation moléculaire Gauss-View [24] et le logiciel Gaussian 03 [25].

III.2. Résultats et discussions

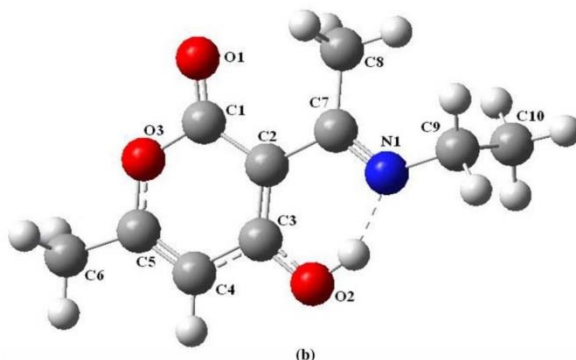
III.2.1. Géométries

La structure chimique et la structure géométrique optimisée de l'EMPO sont présentées dans la Figure III.1 et Figure III.2. La structure moléculaire de l'EMPO montre deux formes différentes: la forme énol-imine (base de Schiff) et la forme céto-énamine. Ces formes sont illustrées dans la Figure III.1 a [11].



Figures III.1 structure chimique de 3-[(1E)-N-éthyléthanimidoyl]-4-hydroxy-6-méthyl-2H-pyran-2-one (EMPO).

Les distances de liaison O1–C1 et O1–C5 pour l'anneau de pyrane dans différentes structures moléculaires ont été obtenues comme étant de 1,367(2) et 1,380(3) Å [26]. Ces distances de liaison (O3–C1 et O3–C5) ont été calculées à 1,373 et 1,333 Å avec HF et B3LYP/6–31G(d), et à 1,372 et 1,333 Å avec HF et B3LYP/6–31++G(d,p).



Figures III.2 Numérotation des atome.

Différents substituant dépendant de l'anneau de pyrane sont définis par les longueurs de liaison O2–C3 [1,300 Å avec HF/6–31G(d)], C2–C7 [1,489 Å avec HF/6–31G(d)] et C5–C6 [1,493 Å avec HF/6–31G(d)]. Selon les différents substituant sur l'anneau de pyrane [27], ces résultats sont cohérents. La liaison hydrogène O2–H---N1 [O–H 0,983 Å, H---N 1,645 Å et O–H---N 147,1° avec HF/6–31G(d)] existe entre le groupe hydroxyle et l'atome N1. Les autres niveaux de calcul sont similaires à ceux de HF/6–31G(d). Ici, les paramètres optimisés les plus importants de l'EMPO sont présentés.

III.2.2. Reproduction spectroscopique

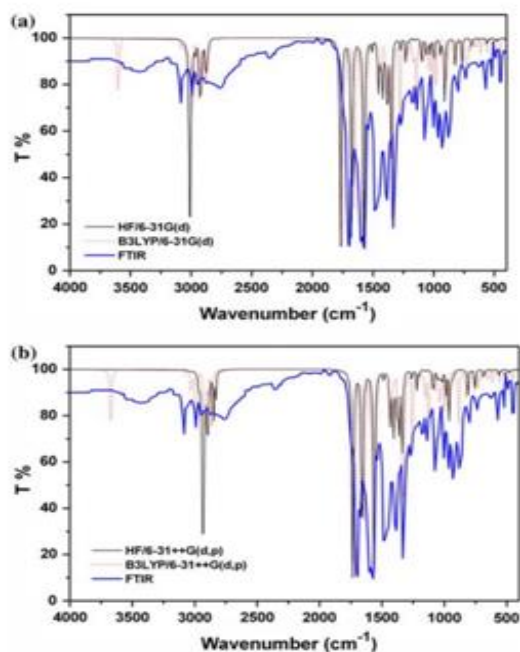
III.2.2.1. attributions des fréquences de vibration

Basé sur les géométries optimisées, les fréquences vibratoires ont été déterminées par les mêmes méthodes et ensembles de bases. Nos calculs pour l'EMPO sont comparés aux résultats expérimentaux. Les bandes calculées dans la région mesurée de 4 000–400 cm⁻¹ proviennent des vibrations de l'étirement O–H, C–H, de l'étirement asymétrique et symétrique du méthyle, et des vibrations internes, etc. pour l'EMPO.

Les assignations des bandes vibrationnels ont été faites en utilisant le programme de visualisation moléculaire Gauss-View [28]. Les résultats théoriques et expérimentaux de l'EMPO sont montrés dans le Tableau III.1. Les autres vibrations caractéristiques essentielles

de l'EMPO sont l'étirement C=O, C=C, C=N, et C–O. Ces modes ont été observés à 1 691, 1 659, 1 595, et 1 326 cm^{-1} [11]. Ces modes ont été calculés à 1 767, 1 678, et 1 423 cm^{-1} en utilisant le niveau HF/6–31G(d) et à 1 755 et 1 639 cm^{-1} en utilisant le niveau B3LYP/6–31G(d) (Tableau III.3), ces différences résultant de différents atomes ou groupes d'atomes substituant dans la structure moléculaire.

Les spectres infrarouges (IR) simulés, où l'intensité (km/mol) est tracée contre les fréquences vibrationnels harmoniques (cm^{-1}), et les spectres IR expérimentaux sont montrés dans la **Figure III.3**. Nous devons ajouter que les intensités IR expérimentales incluent habituellement des effets anharmoniques qui ne sont pas présents dans les quantités théoriquement prédites. Les différences d'intensité rapportées dans la littérature suggèrent même des erreurs possibles plus élevées pour certaines molécules.



Figures III.3 a simulé (niveaux HF et B3LYP/6–31G(d)) et expérimentalement (FT-IR) [11] ;
b simulé (HF et B3LYP/6–31++G(d,p) niveaux) et expérimental (FT-IR) [11] Spectres IR de
l'EMPO ($\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_3$)

L'exactitude des mesures expérimentales s'améliore ces dernières années avec les avancées de la technologie spectroscopique ainsi que le développement de logiciels sophistiqués pour la déconvolution des bandes, la séparation et l'ajustement des courbes spectrales [29]. En raison de la complexité des modes vibratoires, il est difficile d'attribuer toutes les bandes, donc nous avons seulement analysé certaines fréquences vibratoires qui

facilitent l'assignation des pics observés. Dans la **Figures III.3**, les positions des pics des spectres simulés concordent bien avec les spectres expérimentaux. Les plus grandes différences remarquables entre les spectres se situent dans les intensités, bien qu'elles soient également en accord qualitatif avec les résultats expérimentaux.

En Hartree-Fock, toutes les fréquences vibrationnel sont surestimées et en accord avec cette méthode avec une erreur moyenne de 10–20 % [30 ,31]. Dans nos résultats, les modes d'étirement O–H et C–H sont estimés avec une erreur moyenne de 4,1 % pour le niveau HF/6–31G(d) et des erreurs moyennes de 30,9 % et 33,5 % pour les niveaux B3LYP, respectivement.

Tableau III. 1 comparaison des spectres vibrationnels observés et calculés de l'EMPO (C₁₀H₁₃NO₃)

Assignements	FT-IR[11](cm ⁻¹) With KBr	HF				B3LYP			
		6-31G(d)		6-31++G(d,p)		6-31G(d)		6-31++G(d,p)	
		Freq	IR	Freq	IR	Freq	IR	Freq	IR
v O-H str.	2750	-	-	-	-	3601	0.1	3672	0.1
v ring C-H str.	2943	3065	0.9	-	-	-	-	-	-
v _{as} CH ₃ asym. str.	2988	2993	0.1	-	-	-	-	-	-
v C=O str.	1691	1767	0.1	17.35	0.1	1755	1	1722	1
v C=N str.+ ring C=C str.	1595	1678	0.1	1659	0.1	-	-	-	-
v ring C=C str.	1659	-	-	-	-	1639	0.1	1627	0.1
β CH ₂ bend.	1573	-	-	-	-	-	-	-	-
βCH ₂ bend(CH ₃)	1475 et 1445	-	-	1436	0.1	-	-	-	-
v C-OH str.	1326	1423	0.2	1406	0.1	-	-	-	-
ρ _ω CH ₃ wag	1386 et 1362	-	-	1379	0.1	1389	0.1	-	-
β ring CH ₃ bend	1130	-	-	-	-	1169	0.1	1156	0.1

Les autres modes sont estimés avec des erreurs plus faibles. Seuls les résultats obtenus par les méthodes DFT sont en bon accord avec les résultats expérimentaux ; et parmi ceux-ci, les résultats B3LYP sont les plus cohérents. Il faut se rappeler que l'erreur expérimentale dans les intensités IR en phase gazeuse disponibles est souvent d'au moins 10 % et inclut dans la plupart des cas des effets anharmoniques et de chevauchement des bandes [11]. De plus, l'exactitude des intensités expérimentales pour les bandes faibles peut être inférieure à celle des bandes fortes. De plus, comme on peut le voir dans la **Figures III.3**, les spectres infrarouges simulés sont généralement plus proches du pourcentage de transmission dans les spectres IR expérimentaux.

III.2.2.2. Déplacements chimiques RMN ^{13}C

Les résultats de ces calculs sont tabulés dans le Tableau III.2. Les valeurs théoriques des déplacements chimiques du ^{13}C et du ^1H (par rapport au TMS) de l'EMPO sont comparées aux valeurs expérimentales (**Tableau III.2**) [11].

En RMN du ^1H expérimental, le signal à 1,37 ppm est divisé en un triplet en raison de l'influence du groupe CH_2 adjacent [11]. Cette déclaration est calculée à 0,77 et 0,78 ppm avec les niveaux HF et B3LYP. De même, le signal à 3,53 ppm se divise en un multiplet en raison du groupe CH_3 adjacent et peut-être en raison de la forte liaison hydrogène intramoléculaire entre l'O-H...N [11]. De plus, la stabilisation par résonance de l'EMPO favorise fortement la forme énolique dans la Fig. 1. Le déplacement chimique déblindé à 14,10 ppm du proton énolique soutient cet équilibre tautomérique. Il est à noter que le pic OH énolique est déblindé par rapport au proton OH des alcools puisque la forme énolique est fortement stabilisée par la liaison hydrogène intramoléculaire. Cette observation est similaire à l'équilibre tautomérique familier de l'acétylacétone. Le proton résiduel dans le solvant apparaît à 7,31 ppm. En RMN du ^{13}C , l'absence de pics pour la forme céto (b) est confirmée [11]. En revanche, le $\text{C}=\text{N}$ a été observé à 162,5 ppm indiquant le composé base de Schiff (dans la Fig. 1). Ce déplacement chimique est obtenu à 154,391 et 157,289 ppm, et 145,668 et 151,278 ppm via les niveaux HF et B3LYP. Les autres déplacements chimiques peuvent être vus dans le Tableau 3.

Tableau III.2 Théorique et expérimental ^{13}C et ^1H déplacements chimiques isotropes (par rapport au TMS, toutes les valeurs en ppm) pour EMPO ($\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_3$)

Atome	Exp [11] (ppm) (CDCl_3)	Déplacement chimique calculé (ppm)			
		HF		B3LYP	
		6-31G(d)	6-31++G(d,p)	6-31G(d)	6-31++G(d,p)
C3	184.544	175.486	177.510	161.529	166.671
C7	162.500	171.326	173.445	162.036	165.029
C1	175.635	154.391	157.289	145.668	151.278
C5	-	161.21	164.894	151.788	157.674
C2	107.463	88.598	89.79	93.964	96.601
C4	96.421	92.874	93.160	94.806	97.141
C9	38.913	37.310	38.344	41.558	44.093
C6	19.707	18.503	18.98	18.530	20.212
C8	17.920	17.39	16.956	16.807	17.048
C10	14.315	15.443	16.438	14.53	15.363
H(O2)	14.10	13.06	15.44	12.24	14.66
H(C4)	5.64	5.09	5.38	4.96	5.41
H(C9).	3.53	3.05	3.02	3.18	3.31
H(C9)	3.53	2.99	2.99	3.23	3.34
H(C6)	2.64	1.47	1.59	1.22	1.39
H(C6)	2.64	1.92	1.98	1.76	1.89
H(C6)	2.64	1.91	1.97	1.76	1.88
H(C8)	2.64	1.71	1.85	1.67	1.88
H(C8)	2.14	1.99	2.11	1.93	2.11
H(C8)	2.14	1.94	2.07	1.84	2.04
H(C10)	1.37	0.67	0.69	0.69	0.79
H(C10)	1.37	0.97	0.97	0.94	0.94
H(C10)	1.37	0.68	0.67	0.66	0.66

III.2.3. Etude des propriétés physico-chimie de EMPO

Les propriétés intéressantes de cette molécule proviennent essentiellement de la présence des liaisons doubles conjuguées ainsi que de la délocalisation des électrons π le long de la chaîne.

Aussi, un effort considérable a été consacré à la compréhension des propriétés fondamentales de cette molécule. Théoriquement, il est difficile d'étudier les propriétés électroniques de ce système où le désordre structural joue un rôle majeur dans la détermination de leurs propriétés physiques.

III.2.3.1 Orbitales moléculaires frontières (FMO)

Les orbitales moléculaires frontières jouent un rôle crucial dans la détermination de la réactivité chimique, la stabilité moléculaire, ainsi que les propriétés électriques et optiques [32]. Les orbitales moléculaires les plus importantes sont l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital) qui peut intervenir dans une réaction en tant que donneur d'électrons, et l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital), qui, puisqu'elle est vide, peut recevoir des électrons.

Conventionnellement, La HOMO représente la capacité de donner un électron tandis que la LUMO représente la capacité d'accepter un électron. L'écart entre ces deux orbitales donne le gap énergétique.

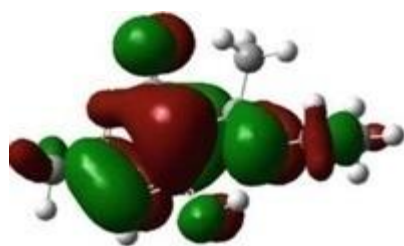
Nous avons présenté les valeurs des orbitales HOMO et LUMO et leur écart d'énergie (le gap (ΔE)) obtenu par la méthode d'HF et la théorie de la fonctionnelle de la densité avec les ensembles de bases 6-31G(d) et 6-31++G(d,p). représenté dans la **figure III.4** A partir de la structure optimisée de la molécule en question, nous avons effectué une analyse des orbitales moléculaires.

Tableau III.3 Energies des HOMO-LUMO de la molécule en (eV)

	Méthode / de calcul	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE
EMPO	HF/6-31G(d)	-8.578	2.578	11.156
	HF/6-31++G(d,p)	-8.734	1.032	9.766
	B3LYP/6-31G(d)	-5.965	-1.299	4.666
	B3LYP/6-31++G(d,p)	-6.354	-1.647	4.707

Les calculs indiquent que la molécule EMPO contient 236 orbitales moléculaires, dont 52 orbitales sont occupées. Le tableau représente les énergies HOMO/LUMO est le gap énergétique avec les ensembles de bases 6-31G(d) et 6-31++G(d,p). La valeur absolue du gap énergétique 4.666 obtenue par la méthode B3LYP/6-31G(d) est inférieure à l'énergie de gap obtenue par la méthode d'HF. La faible valeur du gap énergétique obtenue permettra un écoulement facile des électrons. Par conséquent, ce gap facilite ainsi le transfert de charge intramoléculaire qui se produit dans la molécule à travers le trajet π - π conjugué. Cette absorption électronique correspond à la transition de l'état fondamental au premier état excité et c'est une excitation électronique de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée vers l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée.

Les petites valeurs d'écart d'énergie indiquent que la molécule étudiée est plus réactive et peuvent être très prometteuses pour les applications optiques non linéaires (NLO).



HF/6-31G(d)

$E_{\text{HOMO}} = -8.578 \text{ (eV)}$



HF/6-31G(d)

$E_{\text{LUMO}} = 2.578 \text{ (eV)}$



B3LYP/6-31++G(d)

$E_{\text{HOMO}} = -6.354 \text{ (eV)}$



B3LYP/6-31++G(d)

$E_{\text{LUMO}} = -1.647 \text{ (eV)}$

Figure III.4 Orbitales HOMO, LUMO de la molécule EMPO.

La phase positive est représentée en rouge tandis que la phase négative est représentée en verte. Ces orbitales moléculaires du composé EMPO sont illustrées dans la **figure III.4**. Comme le montre la **figure III.4**, les deux orbitales sont sensiblement réparties sur le plan de la conjugaison. On remarque aussi que l'orbitale HOMO/LUMO a B3LYP dans les deux bases est fortement localisé sur toute la molécule tandis que l'orbitale HOMO/LUMO a HF dans les deux bases est principalement délocalisée sur toute la molécule sauf le fragment CH_3 ; O_2 .

Pour comprendre ce phénomène dans le contexte d'une image orbitale moléculaire, nous avons examiné les HOMOs moléculaires (les donneurs p) et les LUMOs moléculaires (les accepteurs p). Les niveaux HF et B3LYP ont généré les HOMO et LUMO de l'EMPO, comme indiqué dans la Figure III.4 Les résultats pour l'EMPO sont présentés dans le Tableau III.2 La Figure III.4 montre la variation de la différence HOMO–LUMO pour l'EMPO. On peut voir qu'il y a un chevauchement entre les HOMO et LUMO moléculaires, ce qui est nécessaire pour obtenir de grandes réponses de second ordre [1]. Cette situation peut être clairement vue dans la Figure III.4

III.2.3.2 Propriétés optiques non linéaires de EMPO

Généralement, l'activité optique non linéaire est directement liée aux valeurs de la l'hyperpolarisabilité de premier ordre β_{tot} . A partir des géométries optimisées, Le moment dipolaire et l'hyperpolarisabilité du premier ordre ont été calculés par les deux méthode DFT et HF avec deux base de calcul 6-31G(d) ; 6-31G++(d,p). Les paramètres NLO sont regroupés dans le tableau **Tableau III.4**

Tableau III.4 Valeurs de Energie totale ; moments dipolaires (Debye) ; hyperpolarisabilite de molécule EMPO obtenue par les deux méthode HF et DFT avec les bases des calcul 6-31G(d,) ; 31++G(d,p).

Méthode / de calcule	$E_{\text{total}}(\text{a.u})$	$\mu(\text{D})$	$\beta(10^{-30}\text{esu})$
HF/6-31G(d)	-665.289	2.2601	1.604
HF/6-31++G(d,p)	-665.329	2.2613	1.776
B3LYP/6-31G(d)	-669.294	5.2719	1.002
B3LYP/6-31++G(d,p)	-669.343	5.5062	1.379
PNA	-	6.87 ^a	2.886 ^b

β la valeur a été calculée à l'aide de l'équation 3 tirée de [23.6]

^{a,b} Les résultats du PNA sont tirés de la référence [3,28]

On peut conclure que, tous ces résultats prédisent que la molécule EMPO pourrait être des candidats potentiels pour de futures recherches sur les propriétés optiques non linéaires.

On peut conclure que, tous ces résultats prédisent que la molécule EMPO pourrait être des candidats potentiels pour de futures recherches sur les propriétés optiques non linéaires.

Les spectres de transmission UV-vis-NIR (solution) et d'absorption (cristal) de l'EMPO ont été donnés [11]. Dans leurs études, la fenêtre de transparence optique a été mesurée à 380–1100 nm et sa coupure inférieure s'est produite à 350 nm. Comme mentionné dans leur travail, cela permet d'obtenir une transmission harmonique élevée pour le laser Nd:YAG [11]. Mais l'écart énergétique HOMO–LUMO et les valeurs de la première hyperpolarizabilité pour l'EMPO ont été obtenus à 11,156–4,707 eV et $1,604–1,002 \times 10^{-30}$ esu.

Ces résultats ne sont pas directement soutenus par les expériences, car les hyperpolarizabilités expérimentales n'ont pas été présentées. Les valeurs de l'écart énergétique qui couvrent approximativement la région UV-vis soutiennent les spectres de transmission et d'absorption expérimentaux.

De plus, selon les résultats expérimentaux et théoriques, les valeurs de la première hyperpolarizabilité et du moment dipolaire pour le PNA ont été obtenues à $2,886–46,0 \times 10^{-30}$ esu et 6,87–8,0 D [1, 3, 32, 29]. De plus, l'écart énergétique pour le PNA a été trouvé à 10,115 eV [31]. Ces résultats soutiennent nos résultats.

III.3. Conclusion

Dans cette étude, pour tester les niveaux de théorie HF et DFT avec différents ensembles de bases, les fréquences vibratoires et les déplacements chimiques calculés et expérimentaux de l'EMPO ont été comparés. Les niveaux B3LYP, qui incluent les effets de corrélation électronique, ont montré une meilleure correspondance avec les fréquences vibratoires expérimentales et les déplacements chimiques du ^{13}C . De plus, la forme énol-imine (base de Schiff) de l'EMPO présente une activité optique non linéaire de second ordre. La première hyperpolarizabilité est rapportée comme étant assez faible. En résumé, la cohérence des résultats des paramètres géométriques, des fréquences fondamentales, des intensités infrarouges, des déplacements chimiques, de la première hyperpolarizabilité et des valeurs énergétiques HOMO–LUMO avec les données expérimentales pour diverses analyses de structures moléculaires peut varier en fonction des différentes approches théoriques. Une variation supplémentaire des différentes positions des groupes aromatiques substituant et du réseau de conjugaison π contenant la base de Schiff dans la structure centrale est nécessaire pour parvenir à une conclusion concrète.

References:

- [1] -Kanis DR, Ratner MA, Marks TJ (1994) *Chem Rev* 94:195–242
- [2] -Prasad PN, Williams DJ (1991) *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers*. Wiley, New York
- [3] -Jensen L, van Duijnen PT (2005) *J Chem Phys* 123:074307–7
- [4] -Sophy KB, Shedde SV, Pal S (2008) *J Phys Chem A* 112:11266–11272
- [5] -Rice JE, Handy NC (1991) *J Chem Phys* 94:4959–4971 [4] Salek P, Vahtras O, Helgaker
- [6]-Atalay Y, Avcı D, Başoğlu A (2008) *Struct Chem* 19:239–246T, Agren H (2002) *J Chem Phys* 117:9630–9645
- [7] -Casanovas J, Namba AM, Leon S, Aquino GLB, da Silva GJV, Aleman CJ (2001) *J Org*
- [8] -Avcı D, Atalay Y (2009) *Struct Chem* 20:185–201
- Chem* 66:3775–3782
- [9] -Ditchfield R (1972) *J Chem Phys* 56(11):5688–5691
- [10] -Wolinski K, Hinton JF, Pulay P (1990) *J Am Chem Soc* 112(23):8251–8260
- [11] -Manivannan S, Dhanuskodi S (2004) *J Cryst Growth* 262: 473–478
- [12] -Elmali A, Kabak M, Kavlakoglu E, Elerman Y, Durlu TN (1999) *J Mol Struct* 510:207–214
- [13] -Yeap G-Y, Ha S-T, Ishizawa N, Suda K, Boey P-L, Mahmood WAK (2003) *J Mol Struct* 658:87–99
- [14]-Temel H, Ilhan S, Sekerci M, Ziyadanogullari R (2002) *Spectrosc Lett* 35:219–228
- [15] -Caruso U, Roviello A, Sirigu A (1988) *Liq Cryst* 3:1515–1523
- [16]-Chesnut DB (1996) In: Lipkowitz KB, Boyd DB (eds) *Reviews in computational chemistry*, vol 8, chap 5. VCH, New York, p245
- [17]-de Dios AC (1996) *Prog Nucl Magn Reson Spectrosc* 29:229–278
- [18]-Rauhut G, Puyear S, Wolinski K, Pulay P (1996) *J Phys Chem* 100:6310–6316
- [19]-Ditchfield R, Hehre WJ, Pople JA (1971) *J Chem Phys* 54: 724–728
- [20]-Frisch MJ, Pople JA, Binkley JS (1984) *J Chem Phys* 80:3265–3269
- [21]-Ditchfield R (1974) *Mol Phys* 27:789–807
- [22]-Rohlfing CM, Allen LC, Ditchfield R (1984) *Chem Phys* 87:9–15
- [23]-Avcı D, Cořmert H, Atalay Y (2008) *J Mol Model* 14:161–169
- [24]-Frisch A, Dennington RD II, Keith TA, Millam J, Nielsen AB, Holder AJ, Hiscocks J (2007) *Gauss view version 4.1 user manual*. Gaussian Inc, Wallingford, CT

- [25]-Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Montgomery Jr. JA, Vreven T, Kudin KN, Burant JC, Millam JM, Iyengar SS, Tomasi J, Barone V, Mennucci B, Cossi M, Scalmani G, Rega N, Petersson GA, Nakatsuji H, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Klene M, Li X, Knox JE, Hratchian HP, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cami R, Pomelli C, Ochterski JW, Ayala PY, Morokuma K, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Zakrzewski VG, Dapprich S, Daniels AD, Strain MC, Farkas O, Malick DK, Rabuck AD, Raghavachari K, Foresman JB, Ortiz JV, Cui Q, Baboul AG, Clifford S, Cioslowski J, Stefanov BB, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Martin RL, Fox DJ, Keith T, Al-Laham MA, Peng CY, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill PMW, Johnson B, Chen W, Wong MW, Gonzalez C, Pople JA (2004) Gaussian 03, revision E.01. Gaussian Inc., Wallingford, CT
- [26] -Dincer M, Yıldırım _I, Koca _I, Özdemir N (2004) Acta Cryst E60:o207–o209
- [27] -R. R. Saravanan, S. Seshadri, S. Gunasekaran, R. Mendoza-Meroño , Garcia-GrandaS. Spectrochim. Acta Part A, 121 268-275, (2014)
- [28] -Davis D, Sreekumar K, Sajeev Y, Pal S (2005) J Phys Chem B 109:14093–14101
- [29] -Ching L-T, Tam W, Stevenson SH, Meredith G, Rikken G, Marder SR (1991) J Phys Chem 95:10631–10643
- [30] -Galabov B, Yamaguchi Y, Remington RB, Schaefer HF III (2002) J Phys Chem A 106:819–832
- [31] -Scott AP, Radom L (1996) J Phys Chem 100:16502–16513
- [32] -Avcı D, Atalay Y (2009) Int J Quant Chem 109:328–341

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Conclusion générale

Nous avons effectué une étude théorique détaillée en utilisant les méthodes de chimie quantique afin de déterminer les propriétés structurales et vibrationnelles de composé organique 3-[(1E)-N-éthyléthanimidoyl]-4-hydroxy-6-méthyl-2H-pyran-2-one (EMPO). les calcul en utilisant les méthodes Hartree–Fock (HF) et théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) (B3LYP) avec les ensembles de bases 6–31G(d) et 6–31++G(d,p).implémentées dans le programme Gaussian 09 . Les fréquences de vibration sont étudiés en utilisant les deux méthode de DFT avec les mêmes bases.

L’analyse computationnelle nous a permis de spécifier les propriétés électroniques de la molécule EMPO, les niveaux d’énergie HOMO, LUMO, le gap énergétique, le moment dipolaire, et l’hyperpolarisabilité ,

La méthode de DFT et reste la méthode la plus appropriée pour ce type de paramètres Par conséquent, ces résultats montrent que ce composé présentent une délocalisation électronique importante et ils peuvent avoir des applications diverses en relation avec le transfert d’électrons.

Ces simulations numériques permettent néanmoins d’obtenir des informations fiables sur le rôle de la structure géométrique sur les propriétés ONL. Elles constituent un outil précieux pour prédire l’évolution des caractéristiques moléculaires, et permettent ainsi d’optimiser le choix des molécules, avant de les synthétiser. Il pourrait être intéressant de synthétiser les composés ayant la plus grande valeur de β et la plus petite valeur de l’écart énergétique.