



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ Dr MOULAY TAHAR – SAÏDA -

Faculté des Sciences

Département Chimie

MEMOIRE

Présenté par

Melle. Ziani Zoubida

En vue de l'obtention du

Diplôme de MASTER

En Chimie matériaux organiques

Thème

Etude de l'effet de la polarisation non linéaire des isomères de l'acide hydroxybénzénsulfonique

Soutenu le : 25/05/2017 devant le jury composé de :

Président : *M_r. H. OIUCI* *MCA* *Université de Saida*

Encadreur : *M_r. M. BOUTALEB* *MCB* *Université de Saida*

Examinateur : *M_r. A. GEUNDOUZI* *MCB* *Université de Saida*

Examinateur : *M_{me}. M. CHABANI* *MAA* *Université de Saida*

Année universitaire : 2016/2017

Remerciements

*Au nom de Dieu tout puissant
Et à terme de mon mémoire je tiens à exprimer mon
S'insères remerciements et gratitude à :*

Mon encadreur

Mr. Boutaleb MILOUD

*Pour son soutien et conseils qui j'ai été
Très utiles à l'élaboration de ce mémoire de fin d'étude et qui
a menu*

Ce travail à bon terme.

*Tous ceux qui je apportés de l'aide de près ou
De loin, tous les enseignants de chimie de l'université de
Saida*

Un très grand remerciement à :

Mr. H. OUICI

Mr. A. GUENDOUZI

Mme. M. CHABANI

Dédicace

Je dédié ce mémoire :

À mes très chers parents

Qui ont sacrifié leurs vie pour moi en témoignage de

Tous ceux que je leurs dois

Et au grand amour que je leur porte.

À mes très chères sœurs et mes frères.

À toute la famille : « Ziani , Attig ».

À mes très chères sœurs :

« Houria , Afia , Nadia , Amira »

À mes très chers frères :

« Moussa, Mâamer, Mohamed, Abdelssamed»

À mes amies surtout :

« Setti et Sihem et fadila et Khadidja »

À mes enseignants

À tout qui pensent à moi.

Sommaire

SOMMAIRE

Introduction Générale.....	01
Chapitre I : Matériaux pour l'optique non linéaire	03
1/- Non linéarité optique	03
2/- Optique Non linéaire (ONL).....	04
3/-Théories de la réponse non linéaire.....	04
3/1- Principes de base de l'optique non linéaire.....	04
3/2- Origine du non linéarité: polarisation non linéaire.....	05
4/- Polarisation non-linéaire.....	07
4/1- Propriétés non linéaires des interactions matière-rayonnement.....	07
4/2- Polarisation linéaire induite par un champ électromagnétique.....	08
4/3- Réponses optiques non linéaires.....	08
5/- Polarisation non-linéaire.....	10
5/1- Susceptibilité non linéaire.....	11
5/2- Phénomènes d'optique non linéaire du second ordre.....	12
6/- Les matériaux pour l'optique non-linéaire.....	13
6/1- Les matériaux inorganiques.....	14
6/2- Les matériaux organiques.....	14
6/3- Les cristaux moléculaires.....	16
6/4- Les polymères.....	17
6/5- Les chromophores à forte réponse ONL.....	17
6/6- Les matériaux organiques type push-pull.....	18
7/- Phénomènes d'optique non linéaires du troisième ordre.....	20
7/1- Origine des effets cubiques.....	20
7/2- Effet Kerr optique.....	21
8/-Facteurs influant l'hyperpolarisabilité de la molécule organique	21
8/1- La non Centro-symétrie des molécules organiques.....	22
8/2- La conjugaison.....	22
8/3- groupement donneur et attracteur	23
9/- Architecture moléculaire des composés de type Push-Pull.....	23
10/- Les polymères conjugués	25

Références	26
Chapitre II : Calcul et approximations théoriques.....	27
1/- Les approximations de base	27
1/1- Hamiltonien exact du cristal	27
1/2- Approximation de Born-Oppenheimer.....	28
1/3- Approximation de Hartree.....	29
1/4- Approximation de Hartree-Fock.....	30
2/- Présentations de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	31
2/1- Introduction.....	31
2/2- Théorèmes de Hohenberg et Kohn	32
2/3- L'idée de Kohn et Sham.....	34
2/4- Equations de Kohn et Sham.....	35
Références.....	37
Chapitre III : Résultats et l'interprétation	38
1/-Méthodes de calculs.....	38
1/-1-La géométrie TDHF (Time Dépendent Hartree-Fock)	38
1/-2- La géométrie AM1 (Austin Model 1).....	39
2/- Géométrie moléculaire.....	40
3/- Etude structurale des trois isomères hydroxybénzénésulfonique.....	41
3/-1- Spectre IR de la molécule para – hydroxybénzénésulfonique.....	42
3/-2-Spectre UV-visible de la molécule hydroxybénzénésulfonique.....	43
3/-3- Orientation de la densité électronique dans les trois isomères.....	43
4/- Résultats de calcul et l'interprétation.....	44
4/-1- Géométrie AM1 transférée de Spartan version 5 vers Mopac 93	44
4/-2- Géométrie DFT transférée de Spartan version 5 vers Mopac 93	45
5/- Calcul par la méthode AM1.....	45
5/-1-Réponse ONL de la molécule Méta-hydroxybénzénésulfonique	45
5/-2- Réponse ONL de la molécule Ortho-hydroxybénzénésulfonique.....	46
5/-3- Réponse ONL de la molécule Para-hydroxybénzénésulfonique.....	47
5/-4- Réponse ONL de la molécule Hydroxybénzénésulfonique à différentes positions.	48
6/- Calcul par la méthode DFT	49
6/-1- Réponse ONL de la molécule Ortho-hydroxybénzénésulfonique (DFT)	49
6/-2- Réponse ONL de la molécule Méta-hydroxybénzénésulfonique (DFT).....	50

6/-3- Réponse ONL de la molécule Para-hydroxybénzéne-sulfonique (DFT).....	51
6/-4- Réponse ONL de la molécule Hydroxybenzène-sulfonique à différentes positions..	52
7/- Effet de la méthode de calcul sur l'hyperpolarisabilité.....	53
Références.....	54
Conclusion Général	55

Liste des Tableaux
et
Liste des figures

Liste des Tableaux

Tableau III.1	Calcul par AM1 des coefficients des hyperpolarisabilités β .	44
Tableau III.2	Calcul par DFT des coefficients des hyperpolarisabilités β .	45

Liste des Figures

Fig.I.1	Emission à double fréquence	03
Fig.I.2	Représentation schématique du mouvement des particules chargées dans un milieu diélectrique soumis à un champ électrique de fréquence ω .	06
Fig.I.3	Représentation qualitative de non linéarité de la réponse d'un matériau sous l'effet d'un champ électromagnétique intense E .	09
Fig.I.4	Effet du champ électrique sur un atome	11
Fig.I.5	Champ électrique E et polarisation P dans un milieu linéaire et milieu non linéaire	13
Fig.I.6	Échelle comparative des coefficients non linéaires de différents matériaux	14
Fig.I.7	Représentation schématique d'une molécule < push-pull >.	16
Fig.I.8	Molécule de para-nitroaniline.	18
Fig.I.9	Structure des molécules push-pull.	18
Fig.I.10	Réponse normal/ réponse non linéaire	19
Fig.I.11	Exemples typiques de systèmes π conjugués pour les molécules « push-pull ».	19
Fig.I.12	Para nitro aniline : $\Gamma \neq 0$ $\beta = 9.20 \cdot 10^{-30}$	22
Fig.I.13	Modèle d'une molécule push pull. D donneur A accepteur.	22
Fig.I.14	Exemple de quelques groupements donneurs et accepteurs d'électrons intervenant dans les molécules « push-pull »	23
Fig.I.15	Schéma d'une molécule de type « Push-Pull ».	24
Fig.I.16	Préparation d'un polymère orienté.	25
Fig.III.1	Positions (ortho, méta, para)- hydroxybénzénésulfonique	42
Fig.III.2	spectre IR de la molécule para – hydroxybénzénésulfonique	42
Fig.III.3	Spectre UV-visible de la molécule hydroxybénzénésulfonique	43
Fig.III.4	L'orientation de la densité électronique de polarisation	44
Fig.III.5	Calcul d'hyperpolarisabilité de la molécule Meta-hydroxybénzénésulfonique par géométrie AM1.	46
Fig.III.6	Calcul d'hyperpolarisabilité de la molécule Ortho-hydroxybénzénésulfonique par géométrie AM1.	47
Fig.III.7	Calcul d'hyperpolarisabilité de la molécule Para-hydroxybénzénésulfonique par géométrie AM1.	48
Fig.III.8	Calcul d'hyperpolarisabilité des molécules (méta, ortho, para) - hydroxybénzénésulfonique par géométrie AM1.	49
Fig.III.9	Calcul d'hyperpolarisabilité de la molécule Ortho-hydroxybénzénésulfonique par géométrie DFT.	50

Fig.III.10	Calcul d'hyperpolarisabilité de la molécule Méta-hydroxybénzénésulfonique par géométrie DFT.	51
Fig.III.11	: Calcul d'hyperpolarisabilité de la molécule Para-hydroxybénzénésulfonique par géométrie DFT.	51
Fig.III.12	Calcul d'hyperpolarisabilité des molécules (méta, ortho, para) - hydroxybénzénésulfonique par géométrie DFT.	52
Fig.III.13	Influence de la méthode de calcul	53

Listes des Abréviations

Liste des abréviations

A: groupement Attracteur.

Coll : Collaborateur.

eV: électrovolts.

Fig. : Figure.

IR : Spectroscopie Infrarouge.

nm : nanomètre.

ONL : Optique Non Linéaire.

P : Polarisabilité.

Tg : Température de transition vitreuse.

UV : Ultraviolet.

β : l'hyperpolarisabilité quadratique.

Γ : moment dipolaire à l'état fondamental.

μ^L : moment dipolaire linéaire.

μ^{nl} : moment dipolaire non linéaire.

ν : fréquence (cm^{-1}).

$\chi^{(1)}$: susceptibilité linéaire.

$\chi^{(2)}$: susceptibilité non linéaire du 2^{eme} ordre ou l'hyperpolarisabilité quadratique.

$\chi^{(3)}$: susceptibilité non linéaire du 3^{eme} ordre ou l'hyperpolarisabilité cubique.

ω : Fréquence du laser.

α : Polarisabilité linéaire.

ϵ_0 : permittivité du vide.

n : l'indice de réfraction.

E : Champ électronique.

N_{ex} : densité d'unités polarisables dans le milieu.

e : Charge de l'électron.

SHG : génération de seconde harmonique.

SFG : génération de fréquence-somme.

DFG : génération de fréquence-différence.

ITC : Transfert de charge Intramoléculaire.

λ : longueur d'onde.

Introduction Générale

Les progrès de la science imposent de nouveaux choix et de nouvelles stratégies qui sont très différents de ceux employés dans le passé, comme l'utilisation de nouveaux systèmes ou de nouvelles techniques. Durant les dernières années, un grand effort a été porté sur la miniaturisation des dispositifs en vue d'applications photoniques en se basant sur les études de l'interaction lumière-matière. La fabrication de micro et nano-structures est ainsi devenue un élément essentiel à la plupart des sciences modernes et nouvelles technologies, infiltrant la société à travers son rôle prédominant en micro et optoélectronique.

Les matériaux organiques sont apparus assez rapidement comme très prometteurs dans ce domaine. Ils sont intéressants en raison principalement de leur facilité de mise en œuvre et de la possibilité de concevoir des matériaux multifonctionnels. Pour qu'une molécule soit active en optique non linéaire (ONL), elle doit avoir une polarisabilité élevée. Ses électrons doivent être fortement délocalisés (par exemple les électrons π dans une molécule organique conjuguée). L'effet est encore plus important pour les molécules à fort transfert de charge intramoléculaire dans lesquelles il y a un groupement électro-donneur et un groupement électro-attracteur interagissant à travers un système π conjugué.

Les matériaux contenant des molécules photochromiques à fort transfert de charge intramoléculaire, pouvant présenter une hyperpolarisabilité moléculaire β élevée (du type "push-pull"), semblent être les matériaux les mieux adaptés pour satisfaire les exigences de l'optique intégrée. L'avantage majeur est aussi la possibilité d'induire une structure non-centro-symétrique au sein du matériau.

Afin de mieux comprendre les phénomènes optiques étudiés tout au long de ce mémoire, le premier chapitre comporte un rappel des définitions et des propriétés générales des processus et la théorie de l'optique non linéaire, en se basant sur les équations de Maxwell. Lorsque le champ électrique optique est intense, la densité de polarisation du milieu doit être développée au-delà de l'ordre un en champ. Les susceptibilités non linéaires d'ordres deux et trois sont introduites.

Le deuxième chapitre vise, à établir les méthodes théoriques et les approximations étudiées en terme modèle mathématique pour résolus les équations de Schrödinger, suivi d'un rappel sur la théorie de la densité fonctionnelle DFT.

Nous nous sommes intéressés dans un troisième chapitre, aux propriétés ONL des molécules organiques conjuguées de type “push-pull”, composées d'un groupement accepteur et d'un groupement donneur reliés par une chaîne conjuguée. Ces composés sont des isomères de position. Une étude complète au moyen des techniques de la génération de la seconde Harmonique SHG, deux méthodes approximatives AM1 et DFT seront présentée. Les résultats de calcul seront interprétés afin de pouvoir connaître l'influence de position dans le cycle benzénique sur les propriétés ONL.

Enfin, une conclusion générale résume tous les acquis de ce travail

Chapitre I

Matériaux pour l'optique non linéaire

L'optique non-linéaire concerne les processus apparaissant lorsqu'un milieu matériel est soumis à un faisceau lumineux suffisamment intense pour modifier la réponse du milieu au champ électromagnétique. A l'inverse de l'optique linéaire, il sera donc impossible de caractériser la réponse du milieu par des coefficients indépendants de la puissance d'excitation comme l'indice de réfraction ou le coefficient d'absorption. De nouveaux processus vont intervenir, donnant lieu à une grande richesse de phénomènes comme par exemple la génération de nouvelles fréquences. Ces processus sont dans certains cas nuisibles, par exemple lorsqu'ils perturbent la propagation de faisceaux intenses, mais le plus souvent ils sont exploités pour mettre en œuvre des expériences ou des dispositifs originaux, en optique classique comme en optique quantique.

1/- Non linéarité optique :

L'optique non linéaire étudie la réponse non linéaire de certains milieux à des champs électriques ou magnétiques dont l'un au moins est situé dans le domaine des fréquences optiques. Ce phénomène découvert par Franken et coll en 1961 après la découverte du laser à rubis [1,2]:



Fig. I-1 :Emission à double fréquence.

Le champ magnétique lumineux de 10^{13} W/cm^2 , ce qui correspond à un champ électrique associé de 10^8 V/cm , supérieur au champ coulombien qui lie les électrons périphériques d'un atome au noyau. (A titre de comparaison un champ électrique produit par l'arc électrique ne dépasse pas 10^3 à 10^4 V/cm et le champ associé à la lumière solaire est d'environ 10 V/cm). Sous l'effet de tel champ, les électrons d'un atome effectuent un mouvement de vibration non plus sinusoïdal, mais distordu. Les distorsions engendrent des harmoniques et des battements. Ainsi une onde intense peut augmenter l'indice du milieu qu'elle traverse et par conséquent modifier sa fréquence [3,4].

2/- Optique Non linéaire (ONL):

L'optique non linéaire est l'ensemble des phénomènes qui résultent de la non-linéarité de la réponse d'un milieu matériel à l'action d'une onde électromagnétique du domaine optique. Elle est une conséquence de l'invention du laser.

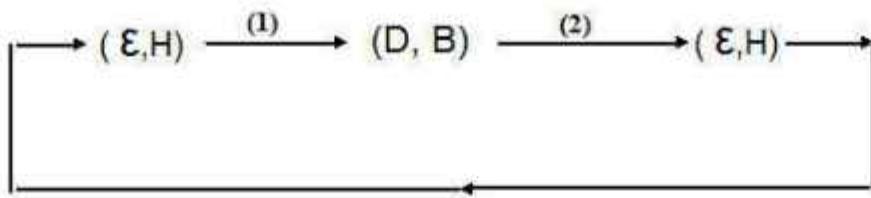
Le champ électrique d'une onde électromagnétique polarise tout système matériel. En champ fort, ce qui explique la nécessité de l'emploi du laser, la polarisation induite dévie du régime linéaire valable en champ faible. Certains effets de l'optique non linéaire sont la transposition en optique d'effets déjà connus à plus basse fréquence : génération d'harmoniques, amplification paramétrique. D'autres sont l'équivalent d'effets déjà connus en résonance magnétique nucléaire. Mais certains sont propres à l'optique, comme l'effet Raman stimulé, découvert par hasard. Ce qui est caractéristique de l'optique non linéaire, c'est l'importance du phénomène de propagation.

3/-Théories de la réponse non linéaire :

Les phénomènes optiques non linéaires sont en fonction "non linéaires" dans le sens où ils se produisent lorsque la réponse d'un système matériel à un champ optique appliqué dépend de façon non linéaire de la force du champ optique. Contrairement au domaine de l'optique linéaire, où l'intensité lumineuse transmise est proportionnelle à l'intensité lumineuse incidente comme pour le cas des interactions classiques : la diffusion élastique, la réfraction et la réflexion.

3/1- Principes de base de l'optique non linéaire :

Nous allons rappeler ici la description classique de l'optique non linéaire. Nous allons voir, de manière simple, comment des matériaux peuvent acquérir sous l'effet d'un champ une polarisation dépendant de façon non linéaire de l'amplitude de ce champ. Nous introduirons ensuite le formalisme de l'optique non linéaire en utilisant comme point de départ les équations de Maxwell.



- (1) Théorie de l'étude de l'action du champ sur la surface considéré : physique des solides.
- (2) Equation de maxwell : effet sur le champ électromagnétique (théorie de l'électromagnétisme et du rayonnement).

D =induction électrique
 ϵ =champ électrique

B =induction magnétique
 H =champ magnétique

3/2- Origine du non linéarité: polarisation non linéaire :

Afin de décrire simplement et de comprendre les interactions de la lumière avec la matière, les matériaux aux quels on s'intéresse en optique sont souvent modélisés en les considérant comme un ensemble de particules chargées : des électrons et des ions (noyaux des atomes). Lorsqu'un champ électrique est appliqué à cette matière, les charges se déplacent dans la direction du champ, les charges positives dans un sens, les charges négatives dans l'autre sens. [5]

Dans les matériaux conducteurs, les électrons peuvent se déplacer librement aussi longtemps que le champ électrique est présent donnant naissance à un courant électrique. Dans les matériaux diélectriques, les charges sont liées fortement les unes aux autres, bien que leurs liens possèdent une certaine "élasticité". En présence d'un champ électrique, ces charges ont un mouvement uniquement transitoire et s'éloignent légèrement de leur position d'origine. Ces petits déplacements se traduisent par l'apparition dans la matière de moments dipolaires électriques induits, ou autrement dit, par l'apparition d'une polarisation.

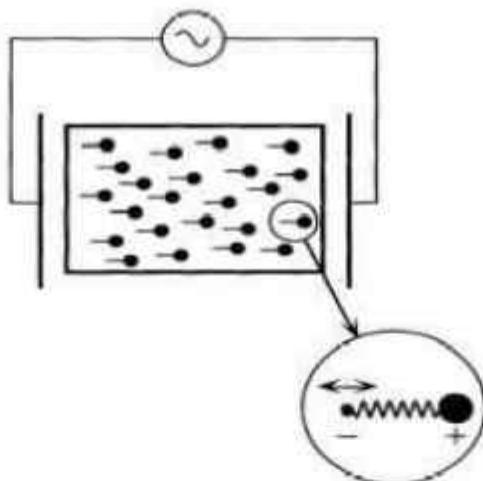


Fig. I-2 : Représentation schématique du mouvement des particules chargées dans un milieu diélectrique soumis à un champ électrique de fréquence ω . Le mouvement des ions (charges positives) est négligé en raison de leur masse beaucoup plus importante que celle des électrons.

Sous l'action du champ électrique provenant d'une onde lumineuse de fréquence ω , les charges du diélectrique vont alors se comporter comme des dipôles oscillant à la fréquence ω du champ exciteur. L'effet du champ magnétique sur les particules chargées est quant à lui beaucoup plus faible et peut être négligé. De plus, étant donné que la masse des électrons est beaucoup plus faible que celle des ions, on peut considérer comme significatif seulement le déplacement des électrons. On peut alors décrire ce système à l'aide d'un modèle mécanique simple où l'électron de masse m et de charge $-e$ est lié à l'ion par un ressort. Cette situation est représentée sur la Fig. I-2. [6]

En physique, la dépendance linéaire d'une quantité en fonction d'une autre est presque toujours une approximation qui reste valable dans un domaine limité de l'espace des paramètres. Dans le cas présent, le déplacement des électrons peut être considéré linéaire avec le champ électrique lorsque ces déplacements sont petits. Lorsqu'ils deviennent plus grands, la force de rappel devient non linéaire en fonction de x de manière à contenir le mouvement des électrons au voisinage de l'ion. Ceci est pris en compte dans le modèle du ressort mécanique par l'intermédiaire des termes anharmoniques suivant :

$$\xi^{(2)}\chi^2 + \xi^{(3)}\chi^3 + \dots$$

Dans la limite où ces termes sont suffisamment petits devant la composante harmonique, il est possible de trouver une solution par perturbation en effectuant un développement de $\chi(t)$ en puissances de l'amplitude du champ électrique. On obtient alors pour la polarisation du milieu P :

$$P = P_0 + \varepsilon_0 (\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots)$$

Dans cette expression, $\chi^{(1)}$ représente la susceptibilité linéaire discutée précédemment et les quantités $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$, ..., sont appelées susceptibilités non linéaires du milieu. Ces susceptibilités non linéaires sont à l'origine de nombreux phénomènes. Nous allons décrire dans la suite comment une onde se propage dans des milieux possédant de telles propriétés.

4/- Polarisation non-linéaire :

L'interaction du champ électrique E d'une onde lumineuse et d'un milieu diélectrique (supposé non magnétique) est gouvernée par la polarisation P . Cette polarisation représente la densité de moment dipolaire électrique par unité de volume et traduit le déplacement des charges faiblement liées du milieu sous l'influence du champ électrostatique. Lorsque ce champ est suffisamment intense la réponse du milieu (donc la polarisation) est une fonction non-linéaire de l'excitation dite hyperpolarisation. La polarisation totale du milieu peut alors s'écrire sous forme d'une série de Taylor:

$$P = P_0 + \varepsilon_0 (\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots)$$

4/1- Propriétés non linéaires des interactions matière-rayonnement:

Un matériau peut être essentiellement considéré comme un ensemble de particules chargées (noyaux et électrons, ions éventuellement). Soumises à un champ électrique, les charges tendent à se déplacer : les charges positives dans le sens du champ électrique, les charges négatives dans le sens opposé. Lorsqu'une onde lumineuse traverse un milieu transparent, elle agit par l'intermédiaire de ses champs électriques et magnétiques sur les charges se trouvant dans ce milieu. C'est le phénomène de polarisation qui résulte de la déformation et de l'orientation des nuages électroniques qui peut être d'origine microscopique ou macroscopique. En effet, la relation entre P et E est linéaire quand le champ électromagnétique est faible mais devient non linéaire lorsque celui-ci devient élevé au point de modifier la force de rappel exercée par l'électron sur le noyau.

4/2- Polarisation linéaire induite par un champ électromagnétique:

La propagation de la lumière dans un milieu transparent est gouvernée par ses propriétés diélectriques et la réponse au champ électromagnétique, au niveau microscopique, est exprimée par la polarisation:

$$P = \alpha E$$

Qui caractérise le déplacement des charges. Il s'agit d'une fonction linéaire du champ, si ce dernier oscille à une fréquence donnée, la polarisation induite oscille à la même fréquence (ou α est la polarisabilité linéaire et E le champ électrique appliqué).

À l'échelle macroscopique, la polarisation P du milieu s'écrit:

$$P = -N_{ex} = \epsilon_0 \chi^{(1)} E$$

Avec N densité d'unités polarisables dans le milieu (ici les électrons), e charge de l'électron, x déplacement de la charge induit par le champ, $\chi^{(1)}$ susceptibilité linéaire (ou du premier ordre) du matériau.

Elle est reliée à la permittivité ϵ et à l'indice de réfraction n par la relation:

$$\epsilon = n^2 = 1 + 4\pi \chi^{(1)}$$

$\chi^{(1)}$ peut être évalué à partir du modèle classique de la polarisabilité linéaire, où les électrons sont liés aux atomes selon un potentiel harmonique.

4/3- Réponses optiques non linéaires :

En appliquant un champ électromagnétique plus intense générant des énergies proches de celle des interactions coulombiennes Noyau/Electrons, l'oscillation devient anharmonique (asymétrique). Dans le cas de l'exemple d'une molécule constituée d'un groupement accepteur d'électrons (A) et d'un groupement donneur d'électrons (D) reliés par un système de liaisons π délocalisées, la non-linéarité de la réponse peut s'illustrer par une différence de la délocalisation électronique lors de l'excitation par un champ oscillant

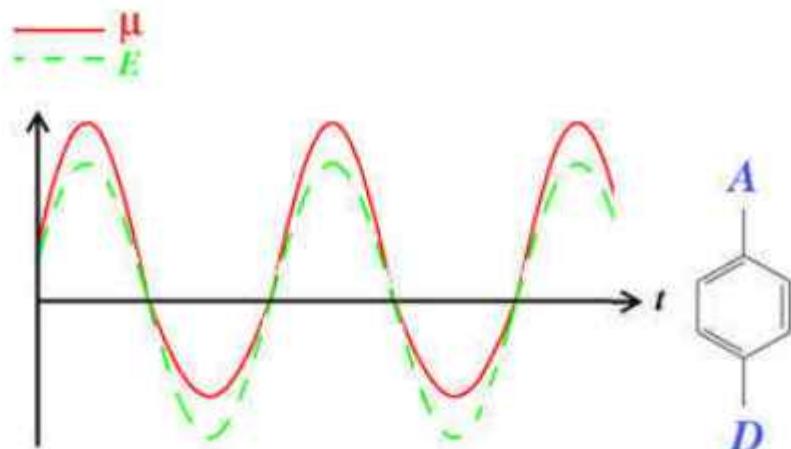


Fig. I-3 : Représentation qualitative de non linéarité de la réponse d'un matériau sous μ l'effet d'un champ électromagnétique intense E .

Ainsi d'un point de vue moléculaire, le moment dipolaire induit par ce champ peut se décomposer en un moment dipolaire linéaire μ' et un autre non linéaire μ'' :

$$\mu = \mu^{(1)} + \underbrace{\mu^{(2)} + \mu^{(3)} + \dots}_{\mu''}$$

La décomposition de cette expression en série de Fourier est donnée par :

$$\mu = \mu^{(1)} + \mu^{(2)} + \mu^{(3)} + \dots = \alpha E + \beta E E + \gamma E E E + \dots$$

Où β et γ sont respectivement les hyper-polarisabilités du premier ordre et du second ordre. Les hyper-polarisabilités sont des grandeurs tensorielles respectivement.

$$\mu_i^{(2)} = \sum_{j,k} \beta_{ijk} E_j E_k \quad \mu_i^{(3)} = \sum_{j,k,l} \gamma_{ijkl} E_j E_k E_l$$

Où $i,j,k,l = x,y,z$. De la même manière que pour α , on peut définir β et γ en fonction des dérivées seconde et troisième du moment dipolaire par rapport au champ E .

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

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

Ainsi, dans le cas général le tenseur β qui nous intéresse particulièrement présente 27 termes et s'écrit :

$$\beta = \begin{bmatrix} \beta_{xxx} & \beta_{xyy} & \beta_{zxx} & \beta_{xxy} & \beta_{xyy} & \beta_{zxy} & \beta_{xzx} & \beta_{xyx} & \beta_{zyx} \\ \beta_{yxx} & \beta_{yyy} & \beta_{yzx} & \beta_{yyx} & \beta_{zyx} & \beta_{yzx} & \beta_{yxy} & \beta_{yyx} & \beta_{zyx} \\ \beta_{zxy} & \beta_{zyx} & \beta_{zzx} & \beta_{zyx} & \beta_{zyx} & \beta_{zxy} & \beta_{zxy} & \beta_{zyx} & \beta_{zyx} \end{bmatrix}$$

D'un point de vue macroscopique, la polarisation induite par ce champ peut s'écrire :

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

Les termes $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ sont les susceptibilités du second ordre et troisième ordre et sont à l'origine de la réponse non linéaire des systèmes étudiés. [7]

5/- Polarisation non-linéaire :

Dans le modèle classique de description de l'interaction entre la lumière et la matière, on considère que la matière est composée de particules chargées (des électrons et des noyaux). Lorsque l'on applique un champ électrique E , les charges se déplacent sous l'action de la force de Lorentz. Les charges positives se déplacent dans le sens du champ électrique et les charges négatives dans le sens contraire. Dans le cas d'un milieu électrique, les particules sont liées les unes aux autres et ces liaisons présentent une certaine élasticité que l'on représente par une susceptibilité électrique, si bien que l'on considère l'ensemble des particules constituant la matière comme un réseau de dipôles électriques oscillant. Le mouvement collectif de ces particules sous l'action du champ électrique est appelé la polarisation qui, en première approximation, est considérée comme linéaire en champ. Cela signifie que la réponse du milieu est proportionnelle à l'excitation. On utilise donc le modèle de l'oscillateur harmonique. Par analogie avec une masse fixée à un mur par l'intermédiaire d'un ressort, où la masse serait l'électron, le mur représenterait le noyau atomique et le ressort représenterait le lien entre les particules, on comprend bien que la réponse du système, i.e. le déplacement de la masse est proportionnel à l'excitation. Dans ce cas, on écrit cette polarisation de la manière suivante :

$$P_L^{(1)} = \zeta \chi^{(1)} E$$

ou ζ est la permittivité électrique du vide, $\chi^{(1)}$ est la susceptibilité électrique et est un tenseur d'ordre deux dans le cas le plus général. Toute fois, cette dépendance linéaire de la polarisation avec le champ électrique est une approximation comme la plupart des systèmes physiques réels, lorsque l'on ne considère qu'une dépendance linéaire entre deux grandeurs physiques quelconques. Ainsi, le d'dépendance n'est linéaire que lorsque le déplacement des charges est petit. En toute rigueur, l'oscillateur est anharmonique et cette anharmonicité devient flagrante dès que l'amplitude du champ est grande ou que l'élasticité est forte. On est alors, en toute rigueur, contraint d'effectuer un développement de la polarisation totale en série de puissances du champ et d'inclure des termes de polarisation d'ordres supérieurs, dit non-linéaires :

$$P = \zeta \sum_{n=1}^{\infty} \chi^{(n)} E \dots E = P_L + P_{NL}$$

$\chi^{(n)}$ est la susceptibilité non-linéaire d'ordre n et est un tenseur de rang $n + 1$. Il y a n champs E dans la définition de la polarisation non-linéaire d'ordre n . [8]

5/1- Susceptibilité non linéaire :

Le champ électrique macroscopique dans lequel est plongé le matériau est souvent différent du champ électrique local qui agit réellement sur les constituants microscopiques et donc crée la polarisation. Il est donc important de différencier la polarisation macroscopique de celle microscopique, ou autrement dit, distinguer la susceptibilité (grandeur macroscopique) de la polarisabilité (grandeur microscopique).

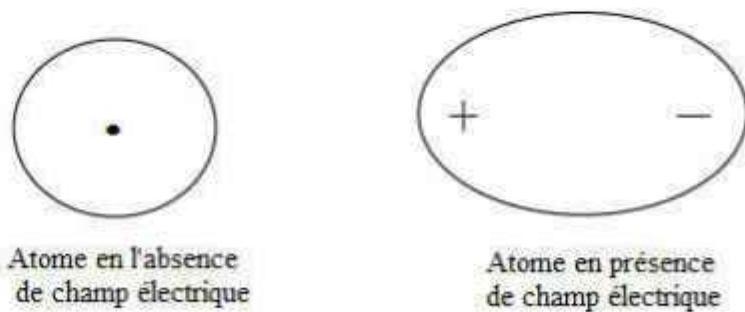


Fig. I-4 : Effet du champ électrique sur un atome

Sous l'effet d'un champ électrique il y a création de moments dipolaires électriques.

* Si le champ incident est faible et le milieu isotrope, les dipôles induits sont proportionnels au champ électrique et alignés le long de ce champ. Le matériau se comporte en diélectrique linéaire. Le moment dipolaire moyen par unité de volume ou polarisation du milieu P est alors:

$$P = P_0 + \chi_1 E$$

E = Champ électrique appliqué

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

χ_1 = Susceptibilité linéaire.

* Si le champ incident est fort, les dipôles ne croissent plus linéairement avec le champ appliqué.

5/2- Phénomènes d'optique non linéaire du second ordre :

L'optique non linéaire est basée sur des processus mettant en jeu dans la matière des phénomènes apparaissant lorsqu'on la sonde à l'aide de sources lumineuses intenses. Avec de telles intensités, la matière peut générer des processus non linéaires, trouvant leur origine dans de nouvelles sources de polarisation électrique. Ces sources de polarisation non linéaires sont à la base des processus tels que la génération du second harmonique (SHG), la génération de fréquence-somme ou différence (SFG ou DFG), qui sont tous des phénomènes du second ordre, c'est-à-dire qu'ils proviennent d'une source de polarisation non linéaire du second ordre du matériau ainsi éclairé. Notre étude sera limitée dans cette thèse au phénomène de doublage de fréquence. Bien que ce dernier, comme tous les phénomènes non linéaires, soit susceptible de se produire dans n'importe quel matériau, son efficacité dépend fortement des propriétés de symétrie de ce matériau.

Il existe d'autres processus optiques non linéaires du deuxième ordre. Citons :

- Somme de fréquence
- Différence de fréquence
- Génération de second harmonique (doublage de fréquence)
- Amplification paramétrique
- Effet électro-optique (Pockels)

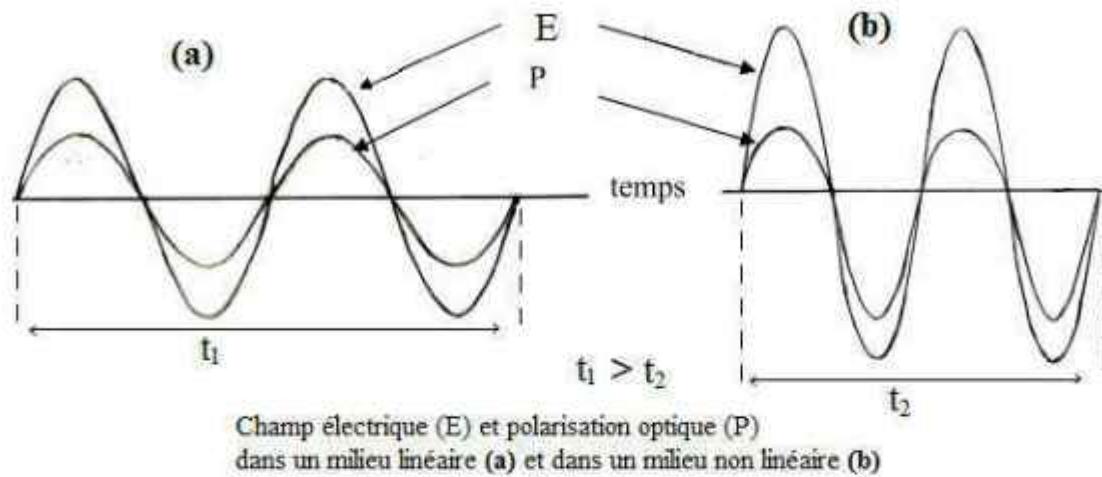


Fig. I-5: Champ électrique E et polarisation P dans un milieu linéaire et milieu non linéaire [9]

6/- Les matériaux pour l'optique non-linéaire :

Les matériaux organiques avec des cycles aromatiques représentent une classe importante de composés présentant une non-linéarité élevée. Ils présentent certains avantages par rapport aux matériaux inorganiques. En effet, la propagation des charges qui détermine la polarisation suit des mécanismes très différents dans les deux cas. Pour les composés inorganiques, essentiellement ioniques, cette polarisation est surtout due à des déplacements d'ions relativement massiques. Ces déplacements sont forcément limités dans un réseau ordonné et les polarisations électroniques ne peuvent contribuer que faiblement aux effets non linéaires.

Les matériaux organiques, quant à eux, sont à la base de systèmes ayant des électrons π conjugués. Cette fois-ci, les charges ne sont pas confinées dans qui augmente la polarisabilité. De plus, les matériaux organiques présentent des non linéarités non résonantes plus importantes, dues à des excitations ultra rapides d'états électroniques, qui permettent donc des réponses extrêmement rapides . [10]

Ces dernières années plusieurs types de matériaux inorganiques, organiques et organo-minéraux ayant de bonnes propriétés optiques non linéaires (ONL) ont été proposés. Certains de ces cristaux ont même atteint un niveau élevé de développement .ce pendant, plusieurs problème

au niveau de la qualité globale de ces matériaux restent à résoudre, d'avantage de recherches sont nécessaire pour améliorer leurs qualités optiques ainsi que leur propriétés mécaniques.

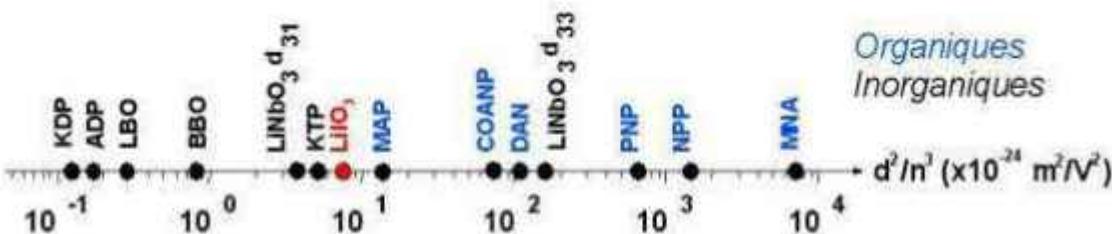


Fig. I-6 : Échelle comparative des coefficients non linéaires de différents matériaux.

6/1- Les matériaux inorganiques :

Comme nous l'avons expliqué, ces matériaux ont été les premiers étudiés dans le cadre de l'optique non-linéaire. Ces cristaux (car il s'agit principalement de cristaux) offrent beaucoup d'avantages comme par exemple leur grand domaine de transparence, leur forte résistance aux dommages optiques, leur très grande qualité cristalline ou bien encore leur bonne stabilité thermique et chimique. Néanmoins, dans ces matériaux, les électrons responsables des phénomènes non-linéaires, sont très peu polarisables car déjà engagés dans de fortes liaisons chimiques. Leurs coefficients non-linéaires sont donc relativement faibles. Toutefois le compromis transparence-efficacité stabilise les place en bonne position pour la réalisation de dispositifs non-linéaires à l'échelle industrielle.

6/2- Les matériaux organiques :

Actuellement les chimistes organiciens sont capables d'inventer de nouvelles molécules susceptibles de présenter des temps de réponse très courts car les effets non linéaire auxquels ils donnent naissance sont d'origine purement électronique.

De plus ils présentent un seuil de dommage optique plus élevé que les matériaux inorganiques. Il est donc possible de faire varier très facilement la structure chimique des composés organiques, ce qui permet d'ajuster en particulier la transparence et la valeur de l'hyperpolarisabilité β de ces molécules.

En effet pour qu'une molécule organique présente une telle grandeur il faut qu'elle ait une structure non-centro-symétrique et quelle possède les caractéristiques suivantes :

- Contenir des électrons délocalisés sur une grande longueur de conjugaison,

C'est à dire que la molécule doit être longue, plane et conjuguée : système aromatique ou système push-pull à deux cycles aromatique reliés par une liaison.

- Présenter une structure contenant un groupement donneur d'électrons et un groupement attracteur d'électrons à l'autre extrémité, pour avoir une déformation très dissymétrique de nuage d'électrons et aussi pour assurer un transfert de charge. L'augmentation de la valeur de l'hyperpolarisation s'obtient en augmenter la force d'un groupement attracteur ou d'un groupement donneur ou les deux. [11]

Les avantages de ces molécules sont basés sur leur mode d'élaboration. Les couches de LB sont utilisées et constituées de molécules dont la partie non linéaire de la molécule dont la partie polaire est la partie non linéaire de la molécule et la chaîne hydrophobe peut être greffée aussi bien sur un groupement attracteur. La force des radicaux donneur et attracteur est en rapport direct avec les valeurs des coefficients d'hyperpolarisabilité β mesurés des composés organiques. Ainsi, ces matériaux organiques possèdent les qualités que doivent avoir les sous-unités moléculaires des matériaux pour la génération de la seconde harmonique SHG non centro-symétrique c'est-à-dire que le transfert de charge intramoléculaire entre un donneur d'électrons et un accepteur d'électrons s'établit par un système d'électrons délocalisés (noyaux aryles). Le noyau aryle du côté de l'accepteur peut également être une pyridine. Ces matériaux essaient de cumuler les avantages des cristaux minéraux utilisés (résistance mécanique, stabilité chimique, large bande de transparence, solution solide).

Dans un solide inorganique, les électrons sont soit entièrement délocalisés, comme par exemple les électrons de conduction des métaux. Soit fortement attachés à un ou deux atomes dans une liaison chimique. Dans ce cas ils sont localisés sur des dimensions de l'ordre de $0,5\text{\AA}^0$ à 2\AA^0 . Les molécules organiques peuvent présenter des portions planes ou quasi linéaires sur lesquelles les électrons s'arrangent en un nuage distribué de part et d'autre du squelette formé par les noyaux, et ne sont attachés que sur une distance variant de 5\AA^0 à 100\AA en ce qui concerne la non linéarité, il est nécessaire de plus que la molécule soit asymétrique, et l'on peut dire, de manière qualitative, que pour optimiser la non linéarité quadratique d'une molécule, il convient d'augmenter le produit [12].

Les structures organiques utilisées en optique non-linéaire quadratique sont des molécules à transfert de charge intramoléculaire. Ces molécules présentent, dans de nombreux

cas, des hyperpolarisabilités moléculaires β très élevées. De telles structures sont constituées d'un système central appelé transmetteur, comportant un ensemble d'électrons π délocalisés (cycles aromatiques, doubles liaisons...) aux extrémités duquel sont fixés un groupement donneur (D) et un groupement accepteur (A) d'électrons. Ces molécules sont appelées molécules < push-pull >.

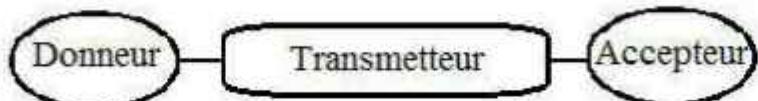


Fig. I-7 : Représentation schématique d'une molécule < push-pull >.

Les molécules << push-pull >> soumises à un champ optique intense, présentent des oscillations anharmoniques (diode moléculaire) [13] responsables des effets non-linéaires. L'ingénierie moléculaire permet de concevoir des structures < push-pull > en nombre quasi illimité en modifiant les groupements (A), (D) ou la nature du groupement transmetteur. Il est alors possible de réaliser des cristaux, ou des couches minces possédant de fortes nonlinéarités, lorsque l'arrangement final des molécules demeure non-centrosymétrique.

6/3- Les cristaux moléculaires :

La grande richesse de la chimie organique a permis ces dernières années, la synthèse de nombreux cristaux moléculaires par des techniques proches de celles employées pour les matériaux inorganiques. La diversité des cristaux obtenus ne doit cependant pas masquer les problèmes liés à la croissance cristalline. En effet, ces matériaux cristallisent souvent suivant un arrangement centro-symétrique (interactions électrostatiques minimales au sein de la maille cristalline). De plus leurs qualités cristallines sont nettement inférieures à celles des minéraux. Les cristaux moléculaires présentent souvent de faibles tenues mécaniques et thermiques ce qui complique leur mise en forme (découpe, polissage) et limite leur emploi à des applications de faibles puissances (seuil de dommage optique très faible). L'ingénierie moléculaire a néanmoins permis la synthèse de plusieurs cristaux possédant de très fortes non-linéarités quadratiques [14,15].

6/4- Les polymères :

La possibilité de déposer ces matériaux sur de grandes surfaces et les substrats les plus divers, a certainement été un facteur déterminant dans le développement fulgurant qu'ont connu les polymères ces dernières années. Cette famille regroupe un ensemble de matériaux qui utilisent les fortes hyperpolarisabilités des molécules organiques, en les stabilisants dans des matrices amorphes de polymères. Plusieurs techniques ont été développées pour stabiliser les molécules non-linéaires appelées chromophores.

La première d'entre elles conduit à l'obtention de polymères dopés et consiste à mélanger deux solutions, l'une contenant le polymère, l'autre les chromophores. Le dépôt du mélange sur le substrat est réalisé par centrifugation. Dans cette situation le film obtenu est centro-symétrique. Il est donc nécessaire pour rompre l'orientation aléatoire et faire apparaître les non-linéarités, d'orienter les chromophores soit sous champ électrique [16] en chauffant le film à une température proche de sa température de transition vitreuse puis en refroidissant l'ensemble, soit sous champ optique laser, si le chromophore est photo-isomérrable [17].

Toutefois, les films obtenus présentent quelques inconvénients. Ils possèdent en effet de très faibles résistances mécaniques et sont par conséquent très fragiles. De plus, la concentration en chromophores dans le polymère reste limitée, une trop forte concentration étant synonyme de problèmes de solubilité. Mais le principal défaut des polymères dopés provient de la faible stabilité des propriétés non-linéaires induites [18,19], la matrice n'étant pas suffisamment rigide pour empêcher une relaxation de l'ordre orientationnel obtenu lors de la polarisation des chromophores. Pour résoudre ces problèmes, d'autres solutions sont rapidement apparues, dans lesquelles le chromophore est intégré au polymère soit à partir d'une chaîne latérale soit directement dans son squelette.

6/5- Les chromophores à forte réponse ONL :

Une grande famille de molécules organiques présentant de forte réponse non linéaire quadratique est basée sur une structure du type accepteur- π -donneur où deux groupements respectivement accepteur et donneur d'électrons sont reliés par un réseau de liaisons π . Ce type de molécules présente généralement un fort moment dipolaire et est appelé « push-pull ».

Le modèle moléculaire « push-pull » est constitué d'un groupement donneur d'électrons (D) relié par un système π conjugué à un groupement accepteur d'électrons (A). Le système conjugué peut être représenté par un tunnel stilbenique ou azoïque ou iminique entre deux cycles arylique qui peuvent être des benzènes, cyclopentanes, pyridines... etc. Le système π est responsable de la conjugaison à l'extérieur du cycle alors que cette dernière sera assurée par les cycles. Un exemple classique de molécule « push-pull » est justifié par le squelette de la molécule para-nitroaniline (p-NA).

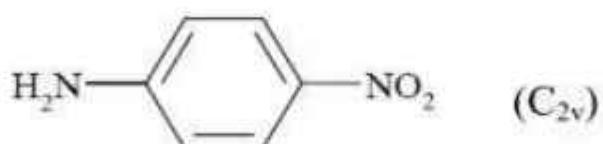


Fig. I-8 : Molécule de para-nitroaniline.

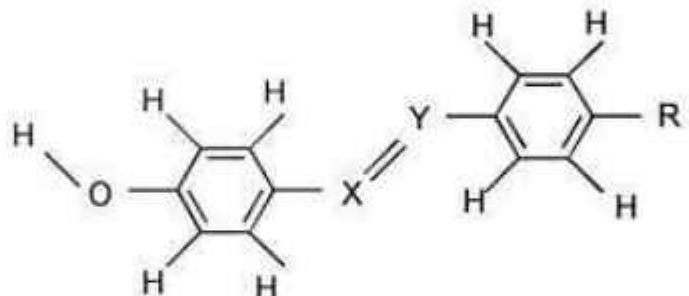


Fig. I-9 : Structure des molécules push-pull. [7]

6/6- Les matériaux organiques type push-pull :

Les chromophores qui sont l'objet de notre étude sont des molécules à transfert de charge(push-pull) qui présentent des fortes propriétés quadratique ONL ce sont en fait des molécules constituées d'un donneur et d'un accepteur d'électron ainsi qu'un chemin de conjugaison, ces produits permettant le transfert de charge intramoléculaire entre le donneur vers l'accepteur, ces molécules asymétriques possèdent un moment dipolaire fondamental l'application d'un champ électrique(en particulier optique) va déformer le nuage électronique créant ainsi une polarisation induite grâce à l'asymétrie(donneur, accepteur) elle ne va pas être la même si le champ électrique s'accompagne d'une réponse non linéaire.

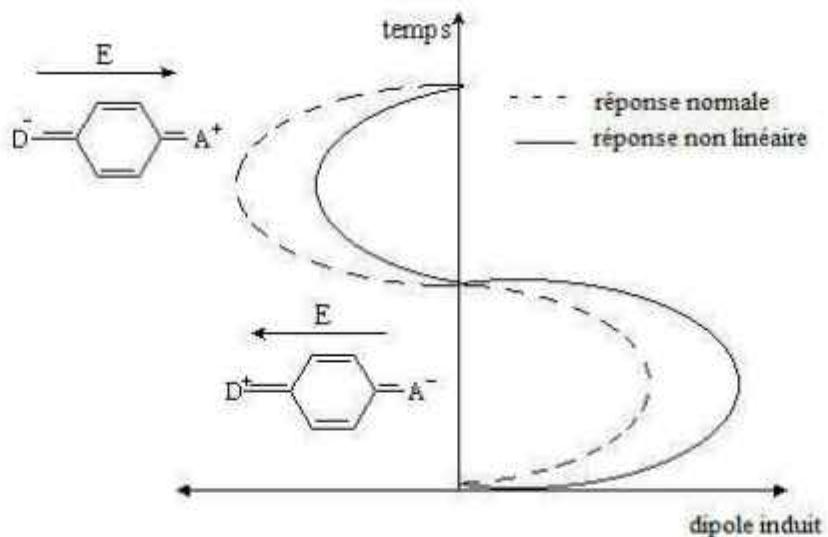


Fig. I-10 : Réponse normal/ réponse non linéaire

Des études récentes ont montré que l'efficacité des polymères photo-réfractifs à basse température de transition vitreuse était due à deux mécanismes : une contribution orientationnelle et une contribution électro-optique. Ces mêmes études montrent également qu'on peut définir un facteur de mérite $FOM(\omega) = \frac{\mu^2 \Delta \alpha(\omega)}{9kT} + f_\omega \mu \beta(\omega)$

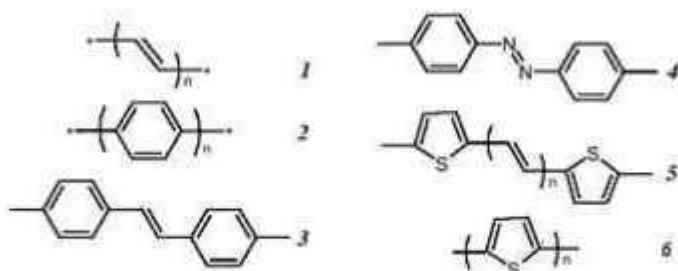


Fig. I-11 : Exemples typiques de systèmes conjugués pour les molécules « push-pull ». (1) polyènes, (2) polyphényles, (3) stilbène, (4) azobenzène, (5) polyène- α , ω -dithiophènes, (6) polythiophènes. [7]

7/- Phénomènes d'optique non linéaires du troisième ordre :

Nous allons à présent nous intéresser aux effets associés au terme du troisième ordre de la susceptibilité non linéaire. Dans ce cas là, la polarisation dépend du cube de l'amplitude du champ électrique $p^{(3)} = \chi^{(3)} E^{(3)}$ ce qui peut donner lieu à un certain nombre de phénomènes d'optiques non linéaire différents.

On peut ainsi élaborer des films formés de couche de type X ou Z, c'est-à-dire où toutes les molécules sont disposées dans le même sens. On peut encore élaborer des films formés de couches de type A, B, A, B, c'est-à-dire où des couches sont formées de molécules A et d'autres de molécules B, les différentes couches étant alternées. Le fait remarquable de ces structures est qu'elles conduisent à des films dont l'axe de maximum d'hyperpolarisabilité est perpendiculaire au substrat. Ceci entraîne qu'une onde lumineuse arrivant perpendiculairement au substrat (le champ électrique associé étant donc parallèle au substrat) n'a pas d'interaction avec ces films.

7/1- Origine des effets cubiques :

En présence d'effets non linéaires provenant d'une source excitatrice intense comme le laser, le matériau devient le siège d'un certain nombre de processus (échauffement, électrostriction) qui peuvent se produire et conduire à des changements de propriétés.

Il existe différents mécanismes qui peuvent contribuer à la réponse non linéaire du troisième ordre. On peut isoler quatre contributions à l'indice non linéaire ayant différentes origines : électrostrictive, nucléaire, électronique et thermique [20] :

- Les processus électroniques très rapides, de l'ordre de la femto-seconde $\tau \approx 10-15$ s. Ils sont dus à la distorsion du nuage électronique sous l'effet du champ électrique et du potentiel créé par le squelette moléculaire figé.

- Les processus nucléaires sont dus aux vibrations et rotations des molécules. Leurs lentes mobilités par rapport aux mouvements électroniques induisent des temps de réponse qui peuvent être beaucoup plus longs (entre 100fs et quelques nanosecondes)

- Les processus électrostrictifs sont dus aux propagations d'ondes acoustiques induites par le faisceau laser dans le matériau. Les temps de réponses de ces effets sont typiques du

temps de parcours d'une onde acoustique dans un matériau, c'est à dire de l'ordre de la nanoseconde.

- Les processus thermiques (variation de température induite par absorption): dans un milieu absorbant, l'énergie absorbée finit par retourner à la translation et provoque une élévation locale de la température et par conséquent une variation de l'indice de réfraction. Ce processus généralement lent est par contre très souvent très efficace.

7/2- Effet Kerr optique :

Découvert en 1875 par le physicien écossais John Kerr, l'effet Kerr est l'un des processus non linéaires d'ordre trois. C'est une biréfringence causée par la polarisation électronique et nucléaire des molécules sous l'effet de la lumière. La réponse électronique est essentiellement instantanée, alors que la polarisation nucléaire implique une réorientation des molécules.

Lorsque le champ électrique est interrompu, la biréfringence d'origine électronique disparaît instantanément, alors que la décroissance de la biréfringence nucléaire nécessite à nouveau la réorientation moléculaire.

Ce phénomène se réfère à la dépendance en intensité de l'indice de réfraction. Il se traduit par une modulation de l'indice de réfraction du milieu non linéaire en fonction de l'intensité de l'onde qui traverse le matériau. C'est cet effet qui est à l'origine de l'auto-focalisation (self-focusing) des faisceaux lasers de très forte intensité.

8/-Facteurs influant l'hyperpolarisabilité de la molécule organique :

Les matériaux organiques présentent des temps de réponses très intéressant ou leurs excitation sous un champ électromagnétique donne des temps très courts (inférieur au picoseconde 10^{-12} second)

Ils possèdent un seuil de dommage optique plus élevé, d'autre part les matériaux organiques présentent des valeurs d'hyperpolarisabilité plus élevé que les semi conducteur connus et ceci reviens aux [14] :

8/1- La non Centro-symétrie des molécules organiques :

Dans la chimie organique, il est très facile de synthétiser des structures non centrosymétriques, ces molécules asymétriques possèdent un moment dipolaire fondamentale puissant, cette propriété donne à la molécule après leur excitation par un champ électrique ou électromagnétique une déformation de nuage électronique qui est ensuite traduit par un dipôle induit la long de la structure moléculaire et qui résulte automatiquement un moment dipolaire fort.

Exemple :



Fig. I-12: Para nitro aniline : $\Gamma \neq 0$ $\beta = 9.20 \times 10^{-30}$

8/2- La conjugaison :

L'effet de conjugaison augmente automatiquement le transfert de charge intramoléculaire (ITC) et l'existence des électrons chromophore de type $\pi-\pi^*$ donne aux matériaux une naissance à des effets de seconde harmonique, ces effets provoquent des non linéarités fortes. La conjugaison sera plus importante tant que la longueur de système délocalisé est grande.

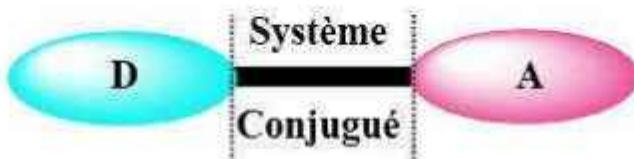


Fig. I-13: Modèle d'une molécule push pull. D donneur A accepteur.

8/3-groupement donneur et attracteur :

Les chimistes organiciens permettent d'élaborer des structures organiques bien orientées, de savoir faire greffer un radical à tel endroit (groupement donneur d'électrons et un groupement attracteur d'électrons) pour assurer une déformation très dissymétrique de nuage électronique.

L'augmentation de la valeur de l'hyperpolarisabilité s'obtient en augmentant la force d'un groupement attracteur ou groupement donneur ou les deux au même temps.

Exemple :

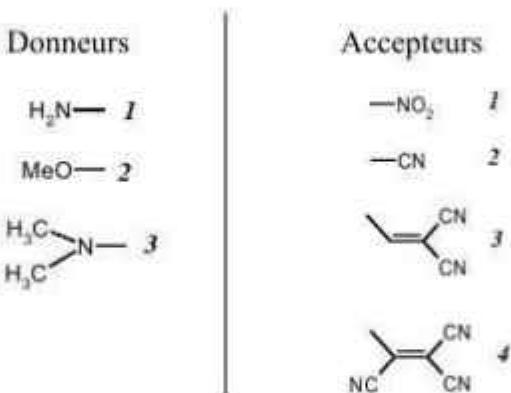


Fig. I-14 : Exemple de quelques groupements donneurs et accepteurs d'électrons intervenant dans les molécules « push-pull ».

Pours les donneurs : (1) Amino, (2) methoxy, (3) dimethylamino.

Pour les accepteurs : (1) nitro, (2) cyano, (3) dicyanoéthényle, (4) tricianoéthényle

9/-Architecture moléculaire des composés de type Push-Pull :

Les systèmes π -conjugués sont des systèmes dans lesquels nous avons la présence d'une succession de liaisons simples et de liaisons multiples (généralement double) formant ainsi des liaisons dites conjuguées. Cette conjugaison qui implique une délocalisation électronique le long du système conjugué est typique pour les composés aromatiques tels que le benzène. Dans cette partie, notre étude a été consacrée aux molécules organiques de type π -conjugué faisant intervenir des électrons mobiles susceptibles de transiter d'une partie de la molécule à une autre; ce qui constitue un cas de transfert de charge. Ce type de chromophore est appelé « donneur-accepteur » ou « push-pull », ou encore unidimensionnel, en raison de la forte directionnalité du transfert de charge au sein de la molécule.

Ces molécules de type (D- π -A) sont alors constituées typiquement d'un groupement donneur et d'un groupement accepteur d'électrons placés en positions conjuguées aux extrémités d'un système π conjugué (ou "chemin de conjugaison") appelé transmetteur [15] comme schématisé dans la fig. I-15. Elles présentent toutes un fort moment dipolaire, ainsi qu'un fort transfert de charge intramoléculaire photo-induit par une excitation lumineuse, ce qui correspond à une redistribution de charge entre le groupe donneur et le groupe accepteur. Par conséquent, ces molécules peuvent présenter des non linéarités quadratiques pouvant être très élevées car la condition de non-centrosymétrie moléculaire est vérifiée par ces systèmes qui sont généralement des systèmes dissymétriques.

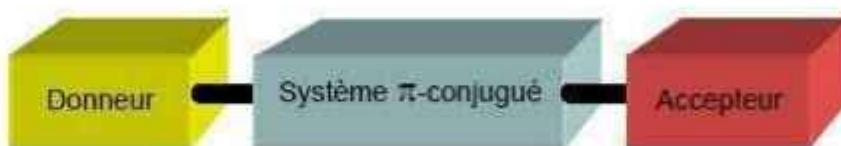


Fig. I-15 : Schéma d'une molécule de type «Push-Pull».

Plus précisément, dans leur état fondamental, ces molécules ont un moment dipolaire μ_0 permanent non nul. Sous excitation par champ électrique ou optique, μ_0 change de valeur suite à une délocalisation du nuage électronique, ceci lorsque la molécule passe dans un état excité où la délocalisation est encore plus amplifiée. Il y a alors une forte différence $\Delta\mu$ entre le moment dipolaire à l'état fondamental et à l'état excité. Les composés possédant de fortes hyperpolarisabilités quadratiques doivent avoir dans leur extrémités des substituants avec un caractère donneur ou accepteur le plus fort possible. Les substituants les plus communs sont, rangés par leur force croissante :

– Pour les accepteurs d'électrons [21,22] :



– Pour les donneurs d'électrons :



Afin d'avoir une grande amplitude de transfert de charge, le transmetteur doit conduire la densité électronique sans amortir le flux électronique tout le long de la molécule. La

capacité d'un système conjugué à guider le transfert de charge est intimement corrélée à sa géométrie (longueurs et angles des liaisons, angles dièdres...).

10/- Les polymères conjugués :

Un polymère est formé par la répétition d'une même entité (monomère) attachée aux unités voisines par le biais de liaisons chimiques covalentes. Cependant, les polymères organiques capables d'émettre de la lumière sont qualifiés de « conjugués » et ils sont issus de la répétition régulière de monomères contenant des électrons π , de manière à obtenir une chaîne ne présentant pas d'interruption de la conjugaison ; le système d'électrons π est complètement étendu sur toute la chaîne. Les polymères conjugués conducteurs ont connu un essor considérable qui remonte en fait à l'année 1977 lorsque Heeger, MacDiarmid et Shirakawa, ont mis en évidence, l'existence d'une conductivité de type métallique dans le polyacétylène dopé. Cette découverte fut couronnée par le prix Nobel de chimie en 2000 [23]. Dans les années qui suivirent leur découverte, des applications basées sur les propriétés conductrices des polymères conjugués ont vu le jour.

Ces derniers se distinguent par la présence de liaisons de type π entre les atomes de carbone de la chaîne. Ces liaisons π , proches les unes des autres, engendrent la formation d'un nuage d'électrons π , qui a la faculté de se déplacer très aisément le long de cette chaîne conjuguée. Au début des années 1990, il est apparu clairement à la communauté scientifique que les polymères conjugués sont également très intéressants en tant que semi-conducteurs. Ils ont par exemple la capacité d'émettre de la lumière dans le domaine du visible, ce qui permet d'envisager de nombreuses applications tels que les OLEDs, FETs,....

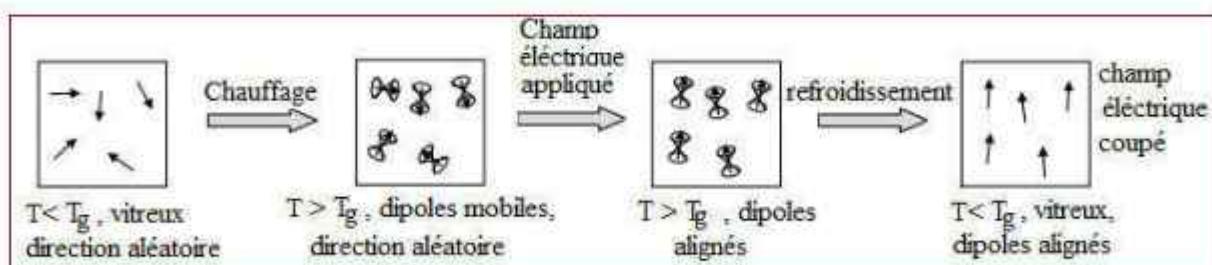


Fig. I-16 : Préparation d'un polymère orienté.

Références :

- [1]: P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, G. Weinreich, Phys. Rev.Lett, (1961),7,118.
- [2]: J.A.Armstrong, N.Bloembergen, J.Ducuing and P.S.Pershan, Interaction between light waves in a non linear dielectric, Phys. Rev., 127, 1918(1962).
- [3]: R. Sutherland, Handbook of Nonlinear Optics, 2nd Edition, Marcel Dekker, 2003.
- [4]: Y. Shen, The Principles of Nonlinear Optics, Wiley-Interscience, 1984.
- [5]: P. Schmidt and H. Oppermann. Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 623:174, 1997.
- [6]: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00009192>
- [7]: http://ori-oai.u-bordeaux1.fr/pdf/2009/MANCOIS_FABIEN_2009.pdf
- [8]: A.Ryon, L.Canioni, B. Bousquet, M .Couzi, V. Rodriguez, C. Rivero, T. Cardinal, E. Fargin, M. Richardson and K. Richardson, Phys. Rev B. (2007), 75, 104207
- [9]: <http://www.fsr.ac.ma/cours/chimie/jouhari/master%20chimie%200809/ChapV.pdf>
- [10]: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00990867>
- [11]: G.MAYER.C.R-ACAd-Sci-paris.B267.54,1968
- [12]: Dlmitriev and coll. Handbook of Nonlinear optical Crystals, Springer, Berlin, 1990
- [13]: J.Zyss et I. Ledoux, L'écho des recherches, 127,19, (1987).
- [14]: J. Zyss, D.S. Chemla et J.F. Nicoud, J. Chem. Phys.,74,4800, (1981).
- [15]: J. Zyss, J.F. Nicoud, M. Coquillay, J. Chem. Phys.,81,4160, (1984).
- [16]: S. Herminghaus, B.A. Smith et J.D. Swalen, Journal of the Optical Society of America 8,8,2311, (1991).
- [17]: C. Fiorini, F. Charra, J.M. Nunzi, P. Raymond, Nonlinear Optics, 9,539. (1995).
- [18]: B.K. Mandal, Y.M. Chen, J.R. Jeng, T. Takatashi, J.C. Huang, J. Kumar, S. Tripathy, European Polymer Journal, 27,735, (1991).
- [19]: M. Ahlheim, F. Lehr, Macromol. Chem. Phys., 195,361, (1994).
- [20]: A. Royon, L. Canioni, B. Bousquet, M. Couzi, V. Rodriguez, C. Rivero, T. Cardinal, E.Fargin, M. Richardson and K. Richardson, Phys. Rev B. (2007), 75, 104207
- [21]: S. R. Marder, D. N. Beratan et L.-T. Cheng, "Approches for optimizing the first electronic hyperpolarizability of conjugated organic molecules". Science 252, pp. 103–106 (1991).
- [22]: S. R. Marder, J. W. Perry, G. Bourhill, C. B. Gorman, B. G. Tiemann et K. Mansour, Science 261, pp. 186–189 (1993).
- [23]: A. J. Heeger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 40, 2591.

Chapitre II

Calcul et approximations théoriques

1/- Les approximations de base :

1/1- Hamiltonien exact du cristal: [1, 2]

On considère un système en mécanique quantique possédant plusieurs particules en interaction (N noyaux + M électrons), l'hamiltonien total (\hat{H}_T) associé à ce système, est la somme de l'opérateur énergie cinétique total, \hat{T}_T , et de l'opérateur décrivant l'ensemble des interactions coulombiennes, \hat{V}_T :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_T + \hat{V}_T \dots \dots \dots \text{ (II.1)}$$

L'opérateur hamiltonien non relativiste total, peut s'exprimer plus précisément selon l'expression :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} \dots \dots \dots \text{ (II.2)}$$

Dans laquelle les termes $\hat{T}_n, \hat{T}_e, \hat{V}_{n-e}, \hat{V}_{e-e}, \hat{V}_{n-n}$ correspondent respectivement aux termes suivants, exprimés en unités S.I :

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} : \text{énergie cinétique des } N \text{ noyaux de masse } M_n$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} : \text{énergie cinétique des } M \text{ électrons de masse } m_e$$

$$\hat{V}_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} : \text{interaction coulombienne attractive noyau-électron}$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{interaction coulombienne répulsive électron- électron}$$

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} : \text{interaction coulombienne répulsive noyau- noyau.}$$

Soit :

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \dots \dots \text{ (II.3)}$$

1/2- Approximation de Born-Oppenheimer :

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations. Suivant Born et Oppenheimer [3], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons, ceci est dû au rapport $M_n/m_e \approx 1800$, cette observation offre la possibilité de découpler les mouvements nucléaires et électroniques. Dans ce cas, la fonction d'onde totale du système $\psi_R(\vec{R}, \vec{r})$ peut, être écrite comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les noyaux, $\Phi(\vec{R})$, et d'une autre fonction d'onde décrivant les électrons $\psi_R(\vec{r})$ [4].

$$\psi_R(\vec{R}, \vec{r}) = \Phi(\vec{R}) \psi_R(\vec{r}) \dots \quad (\text{II.4})$$

Dans le cadre de cette approximation nous pouvons alors considérer les électrons qui seront traités de façon adiabatique [3]. Le traitement adiabatique consiste à négliger les termes couplés ($i \neq j$) qui proviennent de l'opérateur cinétique des noyaux agissant sur la fonction d'onde électronique $\psi_R(\vec{r})$, et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient alors une constante qu'on peut choisir comme une nouvelle référence des énergies. Les conséquences de cette double simplification peuvent mesurer l'évolution des termes contenus dans l'hamiltonien total du système (équation II.2 et II.3) et le nouvel hamiltonien issu de l'approximation de Born-Oppenheimer. [2,5,6].

$$\hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \dots \quad (\text{II.5})$$

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \dots \quad (\text{II.6})$$

1/3- Approximation de Hartree :

Cette approximation est due à DOUGLAS HARTREE en 1928 [7,8], qui consiste à supposer que chaque électron du système polyélectronique peut être décrit par sa propre fonction d'onde. Il en ressort que chaque électron est soumis à un potentiel global, issu du potentiel de confinement, d'une part et des autres électrons, d'autre part. La fonction d'onde globale $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ est ainsi décomposée en un produit de fonctions d'onde élémentaires décrivant l'état d'un électron particulier [9] :

Dans cette approximation, les électrons sont considérés comme étant indépendants, chacun d'eux se meut dans le champ moyen créé par les autres électrons et par les noyaux.

L'équation de Schrödinger relative à une particule, appelée équation de Hartree [10], s'écrit sous la forme :

où : $\hat{H}_i = -\frac{1}{2}\Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + V_i(\vec{r})$ (II.9)

$V_{ec}(\vec{r})$ représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux dans le système, $V_i(\vec{r})$ est le potentiel de Hartree pour le $i^{\text{ème}}$ électron qui remplace l'interaction électrostatique électrons-électrons avec tous les autres électrons [3]. Ce potentiel est calculé en supposant qu'il existe une densité des électrons $\tilde{\rho}_j$ associée à chaque électron. Cette densité n'est autre que la probabilité de présence de l'électron.

$$V_i(\vec{r}) = \int d^3\vec{r}' \frac{\tilde{\rho}_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \dots \quad (II.10)$$

La densité d'électrons $\tilde{\rho}_i(\vec{r})$ dans l'équation (II.10) est donnée par

$$\tilde{\rho}_i(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=0 \\ j \neq 0}}^{N_p} |\psi_j(\vec{r})|^2 \quad \dots \quad (\text{II.11})$$

Somme étendue aux N_e états mono-électroniques occupés.

En substituant les équations (II.9), (II.10) et (II.11) dans (II.08), s'obtient l'équation de Hartree pour un système mono-électronique:

$$\left(-\frac{1}{2} \Delta_i + V_{\text{ext}}(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} \int d^3 \vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.12})$$

Le potentiel de Hartree $V_i(\vec{r})$, donné par la relation (II.10), qui en détermine les fonctions d'onde mono-électroniques $\psi_i(\vec{r})$ est exprimé en terme de ces mêmes fonctions d'onde selon l'équation de (II.11). C'est la raison pour laquelle cette approche est *appelée approximation du champ auto-cohérent* [9].

Pour trouver une solution auto-cohérente avec la formulation de Hartree, et si le nombre d'états mono-électroniques occupés N_e mis en jeu est très grand, la densité mono-électronique $\tilde{\rho}_i(\vec{r})$ est supposée égale à la densité électronique totale $\tilde{\rho}(\vec{r})$.

$$\tilde{\rho}_i(\vec{r}) = \tilde{\rho}(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^{N_e} |\psi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.13})$$

1/4- Approximation de Hartree-Fock

En 1930 Fock [12] a montré que les solutions de l'hamiltonien de l'expression (I.09) sont contradictoires avec le principe d'exclusion de PAULI, car les fonctions correspondantes ne sont pas antisymétriques par l'échange de deux électrons quelconques. L'antisymétrisation de la fonction d'onde électronique s'écrit, en permutant deux électrons par exemple :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{N_e}) = -\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{N_e}) \quad (\text{II.14})$$

Une telle description obéit donc au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de mêmes nombres quantiques de ne pouvoir occuper simultanément le même état quantique. Or, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron i occupe précisément l'état i .

Hartree et Fock [13] ont généralisé ce concept en montrant que le Principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant, appelée « *déterminant de Slater* » [14].

$$\psi(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \vec{r}_2\vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_1(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \psi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{N_e}(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_{N_e}(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \end{vmatrix} \dots \quad (\text{II.15})$$

où $\vec{\sigma}$ représente le spin.

La fonction ψ donnée par l'équation (II.15) conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule [15] :

$$\left(-\frac{1}{2} \Delta_i + V_{\text{ext}}(\vec{r}) + \sum_{j=1}^{N_e} \int d^3\vec{r} \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \psi_i(\vec{r}) - \sum_{j=1}^{N_e} \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int d^3\vec{r}' \frac{\psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j(\vec{r}') = E_i \psi_i(\vec{r}) \dots \quad (\text{II.16})$$

Ces équations de Hartree-Fock sont difficiles à résoudre quand le système étudié comporte un grand nombre d'électrons. Les interactions électrons-électrons produisent des termes d'énergie supplémentaires en plus de ceux de l'approximation de Hartree-Fock (AHF), qui sont appelés termes d'énergie de corrélation selon Wigner [16].

2/- Présentations de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):

2/1- Introduction :

Une autre manière de formuler et de résoudre le problème de la structure électronique du solide est d'utiliser la théorie de fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory) de Hohenberg et Kohn [17] qui consiste à écrire l'énergie totale du système des électrons en interactions comme une fonctionnelle de la densité électronique. La DFT est définie comme une théorie exacte permettant de déterminer l'état fondamental d'un système à N électrons [18].

La détermination des propriétés électroniques d'un système à N électrons revient en principe à la détermination de la fonction d'onde $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$, où r_i représente la position de chaque électron i . La fonction d'onde $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ est solution de l'équation de Schrödinger électronique :

$$H\Psi = E\Psi \quad \dots \quad (\text{II.17})$$

Où l'hamiltonien H du système d'électrons (de masse m_e et charge e) en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$, les noyaux étant considérés comme fixes, est la somme de trois termes :

$$H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^N \nabla_i^2}_{T} + \underbrace{\sum_i^N V(r_i)}_{V_{ext}(r)} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|}}_{V_{ee}} \quad (\text{II.18})$$

Dans l'équation (II.18), T désigne l'énergie cinétique du système et V_{ee} , le potentiel d'interaction entre les électrons. Le potentiel externe, $V_{ext}(r)$ est dans le cas présent le potentiel d'interaction coulombienne entre les électrons et les noyaux (repérés par l'indice α)

$$V(r_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}}$$

La résolution de l'équation (II.17) devient très vite complexe en raison du terme d'interaction entre les électrons, V_{ee} . La DFT constitue donc, en quelque sorte, une alternative à ce problème.

2/2- Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

La DFT repose sur le double théorème de Hohenberg et Kohn (1964) [17], qui s'applique à tout système de N électrons interagissant dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$ et dont l'état fondamental (appelé GS pour *ground-state*) est non dégénéré.

Théorème1:

La densité électronique $\rho(r)$ du système dans son état fondamental non dégénéré,

$$\rho(r) = N \int \Psi_{GS}^*(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) \Psi_{GS}^*(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) dr_1 dr_2 dr_3 \dots dr_N \quad (\text{II.19})$$

détermine de manière unique le potentiel externe $V_{ext}(r)$.

Dans le terme « unique » nous devons comprendre « unique à une constante additive près ». En effet, la fonction d'onde GS du système (*La fonction d'onde GS du système doit être normalisée dans II.19*), et par conséquent la densité de charge, n'est pas modifiée si une constante est ajoutée au potentiel externe [19].

D'après ce théorème, la variable de base du problème n'est plus nécessairement la fonction d'onde, elle est désormais la densité électronique. Ceci conduit à la formulation du second théorème de Hohenberg et Kohn.

Théorème 2 :

Le second théorème de Hohenberg et Kohn [20, 21] découle du premier théorème et reconstruit le principe variationnel d'énergie en fonction de la densité électronique. Il suppose l'existence d'une fonctionnelle universelle de la densité, $F[\rho]$, indépendante du potentiel externe $V_{ext}(r)$, qui s'écrit :

$$F[\rho] = \langle \Psi_{GS}^{[\rho]} | T + V_{ee} | \Psi_{GS}^{[\rho]} \rangle = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad \dots \quad (\text{II.20})$$

où $T[\rho]$ et $V_{ee}[\rho]$ sont respectivement les fonctionnelles de la densité relatives à l'énergie cinétique et à l'interaction électron-électron.

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité, qui s'écrit :

$$E = E[\rho] = F[\rho] + \int dr \ V_{ext}(r) \ \rho(r) \quad \dots \quad (\text{II.21})$$

et dont les propriétés sont :

- La valeur minimale de $E[\rho]$, où $\rho(r)$ est normalisée par $\int dr \ \rho(r) = N$, est obtenue pour la densité électronique de l'état fondamental (Eq II.19). En d'autres termes, la vraie densité électronique de l'état fondamental est celle qui minimise $F[\rho]$ [17, 22].
- La valeur minimale de la fonctionnelle ainsi obtenue est l'énergie totale de l'état fondamental du système.

Par ces théorèmes, Hohenberg et Kohn déplacent le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger multiélectronique (eq II.17). La DFT suppose que, si l'on connaît la forme de la fonctionnelle, il est relativement facile de déterminer l'énergie de l'état

fondamental dans un potentiel externe donne. Tout le problème réside donc maintenant dans la formulation de cette fonctionnelle $F[\rho]$.

2/3- L'idée de Kohn et Sham :

En s'appuyant sur le fait que les théorèmes de Hohenberg et Kohn sont valides quel que soit le système, Kohn et Sham ont eu l'idée, en 1965 [23], de considérer un système fictif de N électrons indépendants ($V_{ee} = 0$), dont l'état fondamental est le déterminant de Slater formé par les N orbitales ψ_i des électrons, et dont la densité électronique est la même que celle du vrai système d'électrons en interaction.

La densité électronique s'exprime alors en fonction des orbitales ψ_i :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad \dots \quad (\text{II.22})$$

L'intérêt de l'introduction de ce système fictif est que l'on peut désormais exprimer la fonctionnelle de l'énergie cinétique en fonction des orbitales ψ_i :

$$T_s(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(r) \Delta \psi_i(r) \, dr \quad \dots \quad (\text{II.23})$$

(L'indice s fait référence à *single particule*)

A partir de la densité (II.22), on peut définir la fonctionnelle relative à l'énergie coulombienne (ou énergie de Hartree):

$$E_H[\rho] = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} \, dr \, dr' \quad \dots \quad (\text{II.24})$$

Le lien avec le système en interaction se fait en définissant une énergie d'échange et de corrélation par :

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - E_H[\rho] \quad \dots \quad (\text{II.25})$$

On notera que cette énergie d'échange et corrélation (eq II.25) contient la partie de l'énergie cinétique du système d'électrons en interaction, que l'on avait négligé en considérant le système fictif d'électrons indépendants.

Avec cette définition de l'énergie d'échange et corrélation, le théorème de Hohenberg et Kohn exprime que l'énergie de l'état fondamental est obtenue en minimisant la fonctionnelle :

$$E[\rho] = T_S[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \rho(r) V^{ext}(r) \, dr \quad \dots \quad (\text{II.26})$$

Où la densité électronique est définie par l'expression (II.22).

2/4- Equations de Kohn et Sham :

Pour mener à bien le calcul de la minimisation de l'énergie totale, telle qu'elle est définie dans la relation (II.26), Kohn et Sham ont appliqué le principe variationnel, non pas par rapport à $\rho(r)$, mais par rapport aux orbitales [24]. Pourtant, les orbitales ne peuvent pas varier arbitrairement car elles doivent être orthonormales (car sinon la densité et l'énergie cinétique n'auraient pas la même forme). Il faut donc contraindre

$$\int \psi_i^*(r) \Delta \psi_j(r) \, dr = \delta_{ij} \quad \dots \quad (\text{II.27})$$

On définit alors la fonctionnelle

$$\Omega = E[\rho] - \sum_{ij} \varepsilon_{ij} \int \psi_i^*(r) \psi_j(r) \, dr ,$$

Où les coefficients ε_{ij} sont des multiplicateurs de Lagrange. Le minimum de $E(\rho)$ avec les contraintes (Eq. II.27) est ensuite donné par la solution :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^{eff} \right) \psi_i = \sum_j \varepsilon_{ij} \psi_j \quad \dots \quad (\text{II.28})$$

Avec :

$$V^{eff}(r) = V^{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} \, dr' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad \dots \quad (\text{II.29})$$

Comme le potentiel $V^{eff}(r)$, appelé aussi potentiel de Kohn-Sham, est réel (c'est la dérivée fonctionnelle d'une énergie par une densité, qui sont tous deux réels), le hamiltonien effectif de l'équation (II.28) est hermitique. Donc la matrice ε_{ij} est hermitique et on peut la diagonaliser. C'est ainsi que l'on obtient les fameuses équations de Kohn-Sham [25] :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^{eff} \right) \psi_i = \varepsilon_{ij} \psi_j \quad \dots \quad (\text{II.30})$$

Dans les codes de calcul de structures électroniques reposant sur la DFT, la minimisation de l'énergie totale du système se fait donc en résolvant de façon auto-cohérente les équations de Kohn-Sham (Eq. II.30). Ce sont des équations de type Schrödinger, dont les solutions sont des orbitales mono-électroniques. Après résolution des équations (II.30), l'énergie totale du système dans son état fondamental est donnée par [26]:

$$E_{GS} = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho] - \int \rho(r) \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} dr$$

Le potentiel exprimé dans l'équation (II.29) qui apparaît sous la forme :

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad \dots \dots \dots \quad (II.31)$$

$V_{xc}(r)$: est le potentiel d'échange et de corrélation

Références :

- [1] Jeno Sólyom, "Fundamentals of the Physics of Solids", Volume 1, Structure and Dynamics, Translated by Attila Piroth, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2007).
- [2] Ulrich Rössler, Solid State Theory "An Introduction", Springer (2004).
- [3] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [4] Yves Quéré, physique des matériaux, paris (1988).
- [5] Jens P Dahl, Introduction to the Quantum World of Atoms and Molecules, World Scientific (2001).
- [6] Michael Tinkham, "Group Theory and Quantum Mechanics", Dover Publications (2003).
- [7] Hans A. BETHE. Intermediate Quantum Mechanics. W. A. Benjamin, (1964).
- [8] John C. SLATER. Quantum Theory of Atomic Structure Volume 1, Mc Graw Hill, (1960).
- [9] M. Lannoo, J. Phys, 44, 1355. (1983).
- [10] D.R. Hartree, Proc. Cambridge. Philos. Soc., 24, 328 (1928).
- [11] J. L. Basdevant, Mécanique Quantique, édition ellipse, Paris (1986).
- [12] V.A. Fock, Z. Phys., 15, 126 (1930).
- [13] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
- [14] J. C Slater, Phys. Rev, 34, 1293 (1929); 38, 38, (1931).
- [15] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [16] E.P. Wigner, Trans. Faraday Soc, 34, 678 (1938).
- [17] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B 864 (1964).
- [18] Levente Vitos, Computational Quantum Mechanics for Materials Engineers, "The EMTO Method and Applications", Springer London (2007).
- [19] J. Callaway and N. H. March. Density functional methods: theory and applications. Solid State Physics, 38:135-221, (1984).
- [20] J. P. Perdew Y. Wang, in Electronic Structure of Solid 91 ed. P. Ziesche, H. Eschrig, Academia Verlag, Berlin, p11, (1991).
- [21] A. D. Berke, J. Chem. Phys. 98, 5648, (1993).
- [22] R. G. Parr, W. Yang, Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford university press New-York, (1989).
- [23] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev, 140: A1133-A1138, (1965).
- [24] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. 137, N°6, (1965).
- [25] D. J. Singh. Plane waves, pseudopotentials and the LAPW method, Kluwer Academic Publishers, Boston, (1994).
- [26] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams. Calculated Electronic Properties of Metals. Pergamon, New York (1978).

Chapitre III

Résultats et l'interprétation

1/Méthodes de calculs :

Nous avons utilisé deux différentes méthodes pour réaliser les calculs des hyperpolarisabilités quadratiques de la série des matériaux Hydroxy-benzène-sulfonique en différents positions des deux groupements donneur et attracteur sur les deux extrémités de la molécule de benzène ceci dans le but de voir l'effet de la position des deux groupements sur le transfert de la densité de charge intramoléculaire dans la squelette de la molécule étudiée. Les deux méthodes géométrique **DFT** et **AM1** sont implémentés sur le programme Spartan version 5 :

1/1-La géométrie TDHF (Time Dépendent Hartree-Fock) :

Cette méthode est basée sur la théorie de Hartree-Fock dépendant du temps. Elle étudie les propriétés non linéaires des matériaux organiques en utilisant des programmes de calcul très rapides. Cette méthode est hautement sensible à la fréquence du domaine de l'optique non linéaire. Elle est capable de fournir une prédition significative dans un temps réalisé [1,2,3].

La théorie analytique THDF était formulée en utilisant des orbitales atomiques à base algorithmique [4,5], la même méthode a été aussi appliquée pour des orbitales moléculaires. Elle est hautement efficace pour des systèmes de taille intermédiaire. En basant sur les orbitales moléculaires, cette méthode a l'avantage de donner toute les représentations moléculaires faisant apparaître des sites de la non linéarité après excitation du matériau en question.

La théorie de la densité fonctionnelle (DFT) est une autre méthode prometteuse pour le calcul de propriétés optiques moléculaires. Le calcul quantique des propriétés statistiques par DFT est maintenant maîtrisé. Il donne une illustration de la qualité des résultats (moment dipolaire, polarisabilité et hyperpolarisabilité) [5].

Les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont souvent considérées comme des méthodes *ab initio* pour la détermination de la structure électronique moléculaire (ou autre), même si les fonctionnelles les plus courantes utilisent des paramètres dérivés de données empiriques, ou de calculs plus complexes. Ceci permet d'affirmer qu'elles peuvent être aussi qualifiées de méthodes semi-empiriques. Il est sans doute plus pertinent de les considérer comme une classe à part. En DFT, l'énergie totale est

exprimée en termes dépendant de la densité électronique plutôt qu'en termes de fonctions d'onde. Dans ce type de calculs, il y a un Hamiltonien approximé et une expression de la densité électronique totale également approximée. Les méthodes DFT peuvent être extrêmement précises pour un coût de calcul faible. Le défaut majeur est, contrairement aux méthodes *ab initio* classiques, il n'existe pas de procédé systématique d'amélioration des méthodes par amélioration de la forme de la fonctionnelle.

Il existe des méthodes (paramétrées) se basant sur une combinaison de la théorie de la fonctionnelle de la densité et de méthode de Hartree-Fock pour la description du terme dit « d'échange ». Ces méthodes, développées depuis 1993 [6], sont désignés sous le nom de fonctionnels hybrides.

Dans le cadre de calculs devant tenir compte d'une dynamique électronique ou ionique (spectre de phonons, excitation, *etc.*), la DFT basée sur la recherche de l'état fondamental du système considéré ne peut convenir, si ce n'est en première approximation. Dans ces cas, des méthodes basées sur la DFT sont utilisées, comme la DFPT ou la TD-DFT.

1/2- La géométrie AM1 (Austin Model 1) :

AM1 ou **Austin Model 1** : est une méthode de calcul de chimie quantique développée par M. Dewar en 1985. Le modèle AM1 est basé sur une approche Hartree-Fock semi-empirique. À la différence d'une approche *ab initio*, où toutes les intégrales bi-électroniques sont calculées, on réalise dans une approche semi-empirique un certain nombre d'approximations de manière à réduire ce nombre d'intégrales et ainsi alléger le temps de calcul. Ces approximations sont les suivantes :

- Seuls les électrons de valence sont considérés explicitement dans les calculs (on considère que les électrons de cœur et le noyau forment un noyau effectif)
- Une base minimale est utilisée pour les électrons de valence
- La matrice recouvrement S est traitée selon l'approximation ZDO (*Zero Differential Overlap*)

L'approximation ZDO va annuler tous les produits de fonctions de base associées aux mêmes coordonnées ; on peut donc écrire pour les éléments de matrice de S :

$$\hat{S}_{pq} = \langle \chi_p | \chi_q \rangle = \delta_q$$

Il est évident que le fait d'introduire des approximations va avoir pour effet de s'écartez de la réalité. Les approximations sont donc compensées en paramétrisant les intégrales restantes. Le nombre d'intégrales négligées ainsi que le type paramétrisation vont définir les différentes méthodes semi-empiriques.

Le modèle AM1 fut développé dans le but d'améliorer le modèle MNDO (*Modified Neglect of Differential Overlap*) qui conduisait à des énergies de répulsion trop élevées. Le terme répulsif a alors été modifié par l'introduction de fonctions gaussiennes de forme mathématique :

$$\hat{V}(A, B) = Z_A Z_B \langle s_A s_A | s_B s_B \rangle [1 + F(A) + F(B)]$$

où

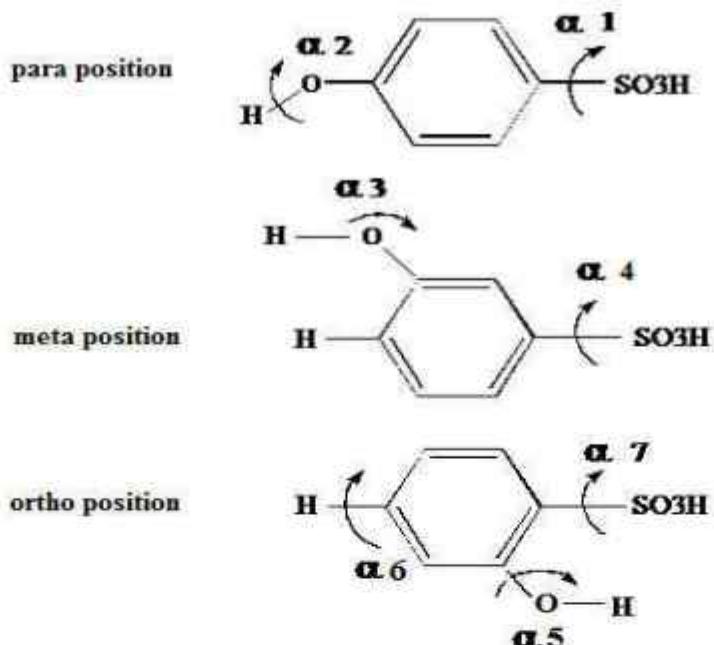
- $\hat{F}(A) = e^{-\alpha_A R_{AB}} + \sum_i e^{[L_{Ai}(R_{AB} - M_{Ai}^2)]}$
- $\hat{F}(B) = e^{-\alpha_B R_{AB}} + \sum_j e^{[L_{Aj}(R_{AB} - M_{Aj}^2)]}$

Les termes K, L et M sont des paramètres tandis que les indices i et j sont les nombres de fonctions gaussiennes impliquées dans les calculs. La valeur de ces indices varie typiquement de 2 à 4 selon l'atome considéré [7].

2/- Géométrie moléculaire :

Le schéma suivant représente la non-centrosymétrie moléculaire qui est parfaitement réalisée pour les différentes structures.

$\alpha_1, \dots, \alpha_7$: représentent les angles de torsion entre les atomes constituants les différents types de liaisons intramoléculaires.



	$\alpha 1$	$\alpha 2$	$\alpha 3$	$\alpha 4$	$\alpha 5$	$\alpha 6$	$\alpha 7$
AM1	8,62	44,39	-178,87	-94,59	-0,79	40,39	-94,59
DFT	3,64	5,68	-177,17	83,78	-1,27	10,68	83,78

3/- Etude structurale des trois isomères hydroxybénzénsulfonique:

Les trois structures suivantes représentant les trois isomères de position sur le cycle benzénique, le positionnement des deux groupements est en relation directe avec la géostérique causée sur la structure.

On remarque que l'isomère ortho est le plus gênant parmi les trois isomères vu l'emplacement du groupement hydroxyl à un angle de 60° par rapport au groupement sulfonique. L'isomère méta est moyennement gênant car l'angle entre les deux groupements est de 120° , l'isomère para se comporte comme étant le moins gênant parce que les deux groupements hydroxyl et sulfonique se placent sur le même axe à un angle de 180° .

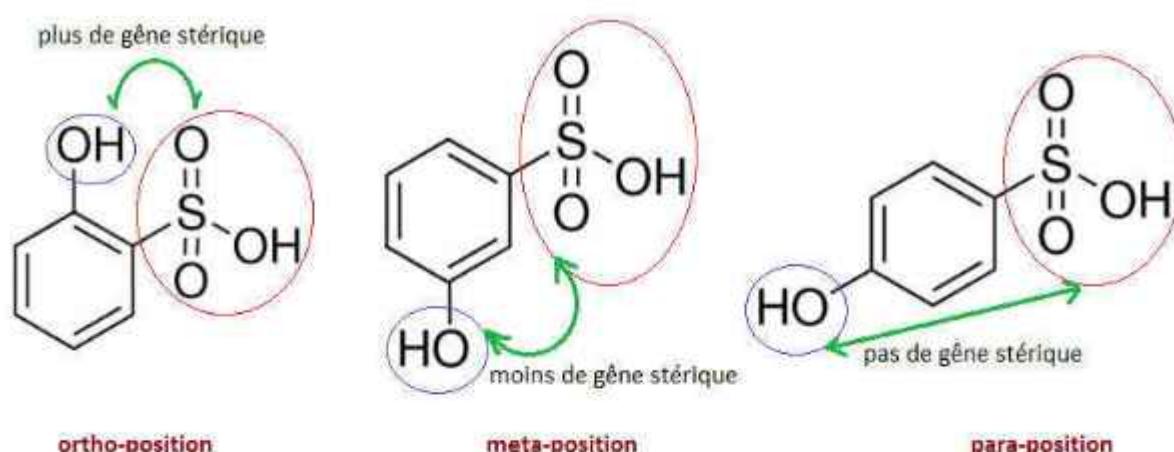


Fig III.1: Positions (ortho, méta, para)- hydroxybénzén sulfonique

3/1- Spectre IR de la molécule para – hydroxybénzénsulfonique:

Le schéma suivant représentant la caractérisation spectroscopique IR de la molécule para-hydroxybénzénosulfonique, les bandes caractéristiques des principales fonctions organiques sont notées:

$\nu_{O-H} = 3211 \text{ cm}^{-1}$, Bande: large et intense.

$\nu_{s=0} = 1310 \text{ cm}^{-1}$, Bande: large et intense.

$\nu_{c-c} = 1602 \text{ cm}^{-1}$ Bande: fine et intense.

$\nu_{C-C} = 1652 \text{ cm}^{-1}$, Bande: large et faible.

$\nu_{\text{benz para dish}} = 838 \text{ cm}^{-1}$. Bande: fine et intense.

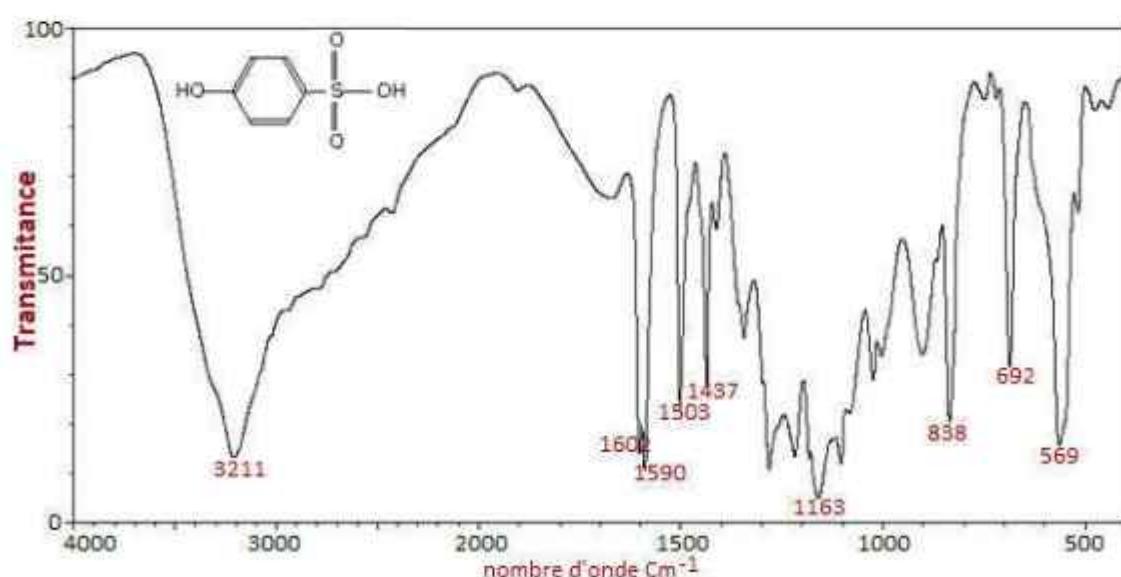


Fig III.2: spectre IR de la molécule para – hydroxybénzènsulfonique

3/2-Spectre UV-visible de la molécule hydroxybénzènsulfonique:

Le schéma suivant représente les trois spectres UV-visible des différents isomères de position, les deux isomères ortho et méta absorbent dans la même longueur d'onde (390 nm) alors que l'isomère para absorbe à deux longueurs d'onde différentes (445, 380 nm).

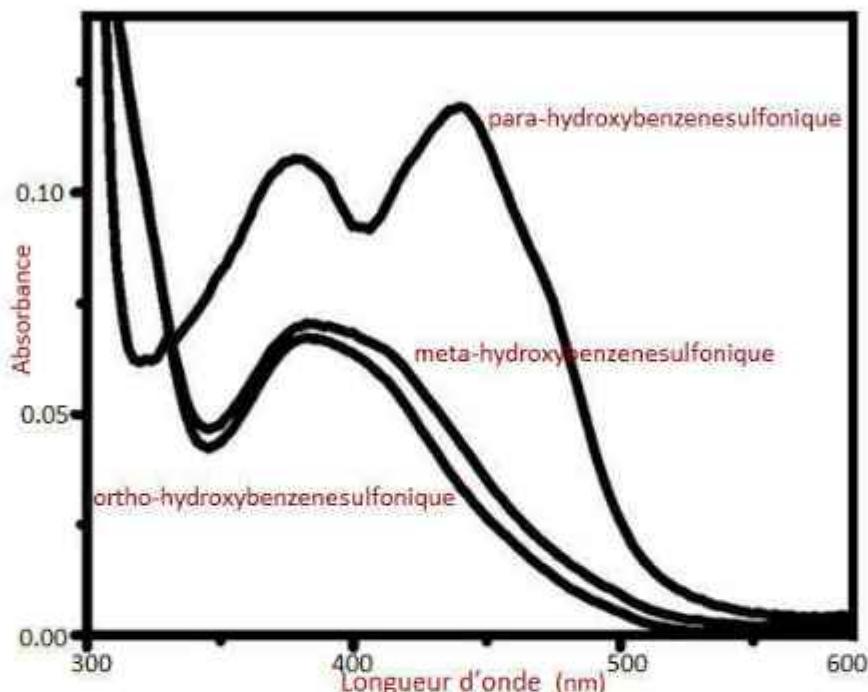


Fig III.3: Spectre UV-visible de la molécule hydroxybénzènsulfonique

3/3- Orientation de la densité électronique dans les trois isomères:

La densité électronique distribuée d'une manière différente dans les trois isomères, la totalité de la charge électronique est remarquée dans l'isomère para-hydroxybénzènsulfonique parce que le groupement donneur (hydroxyl) pousse les électrons sur une position axiale de 180 degrée vers le groupement attirant (sulfonique). Par contre les deux autres groupements ce localise à une co-tangente par rapport à l'axe des deux groupements ce qui affaiblit la totalité de la densité électronique transférée dans le côté attracteur.

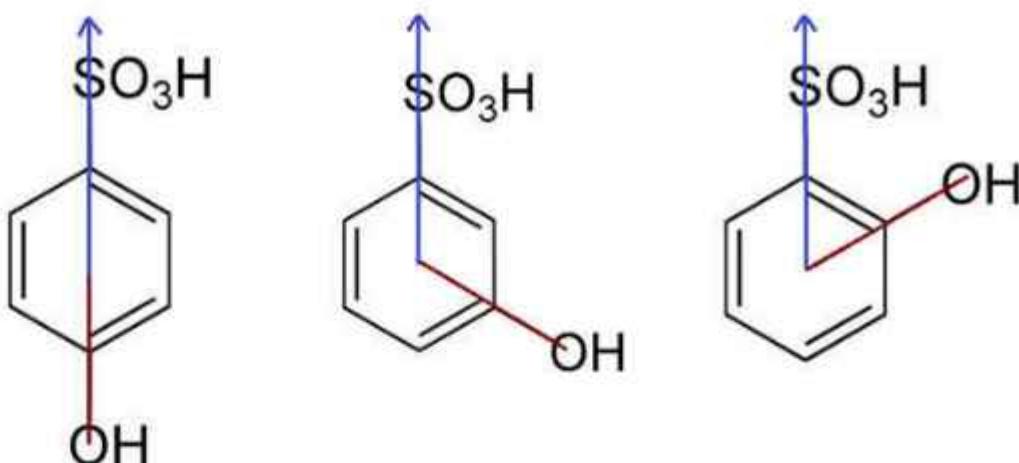


Fig III.4: L'orientation de la densité électronique de polarisation

4/- Résultats de calcul et l'interprétation :

Les résultats de calcul des hyperpolarisabilités β (en fonction de l'énergie de rayonnement laser incident en eV) des molécules hydroxy-benzène-sulfonique de la série (para, méta, ortho) sont représentés dans le tableau (1) ; on variant l'énergie du champ appliquée sur le matériau en fonction des valeurs des hyperpolarisabilités calculés par les deux méthodes on remarque que la réponse de nos matériaux était entièrement non linéaire et comporte une allure croissante avec l'intensité de champ appliquée.

4/1- Géométrie AM1 transférée de Spartan version 5 vers Mopac 93 :

Tableau III. 1: Calcul par AM1 des coefficients des hyperpolarisabilités β .

Energie (eV)	Beta (Au)		
1,2	1132	937	5018
1,1	1023	828	4057
1	935	734	3517
0,95	804	702	3316
0,9	771	654	3145
0,85	690	630	3000
0,8	645	521	2873
0,75	613	508	2763
0,7	595	494	2666
0,6	562	468	2508
0,5	544	447	2386
0,4	533	431	2295
0,3	522	420	2228
0,2	510	412	2182
0,1	505	407	2045
0,0001	504	406	1996
	Meta	ortho	Para

4/2- Géométrie DFT transférée de Spartan version 5 vers Mopac 93 :

Tableau III. 2 : Calcul par DFT des coefficients des hyperpolarisabilités β .

Energie (eV)	Beta	(Au)	
1,2	1755	1907	13368
1,1	1470	1638	11661
1	1302	1524	9423
0,95	1258	1462	8714
0,9	1038	1354	8289
0,85	929	1268	7938
0,8	879	1192	7641
0,75	836	1111	7393
0,7	799	994	7176
0,6	738	938	6835
0,5	693	887	6577
0,4	659	831	6389
0,3	634	780	6254
0,2	618	742	6165
0,1	608	717	6107
0,0001	605	706	6094
	Ortho	Meta	Para

5/- Calcul par la méthode AM1 :

5/1-Réponse ONL de la molécule Méta-hydroxybénzéne-sulfonique :

L'allure des hyperpolarisabilités en fonction de l'intensité du champ appliqué est une fonction non linéaire, en remarque que le matériau méta-hydroxybenzène-sulfonique présente une réponse très fragile dans les débuts du champ, lorsque les valeurs du champ appliqué sont autours de zéro la molécule présente certain polarisation appelée polarisation intrinsèque de la molécule ce qui justifié le fais que la molécule elle-même présente une faible polarisation en dehors de l'application d'un aucun champ. Lorsque les valeurs de l'énergie de champ appliqué augmentent la molécule commence à réagir avec cette intensité et donne des valeurs importante des hyperpolarisabilités, ces hyperpolarisabilités marquent des valeurs très élevés lorsque l'intensité dépasse le 1eV.

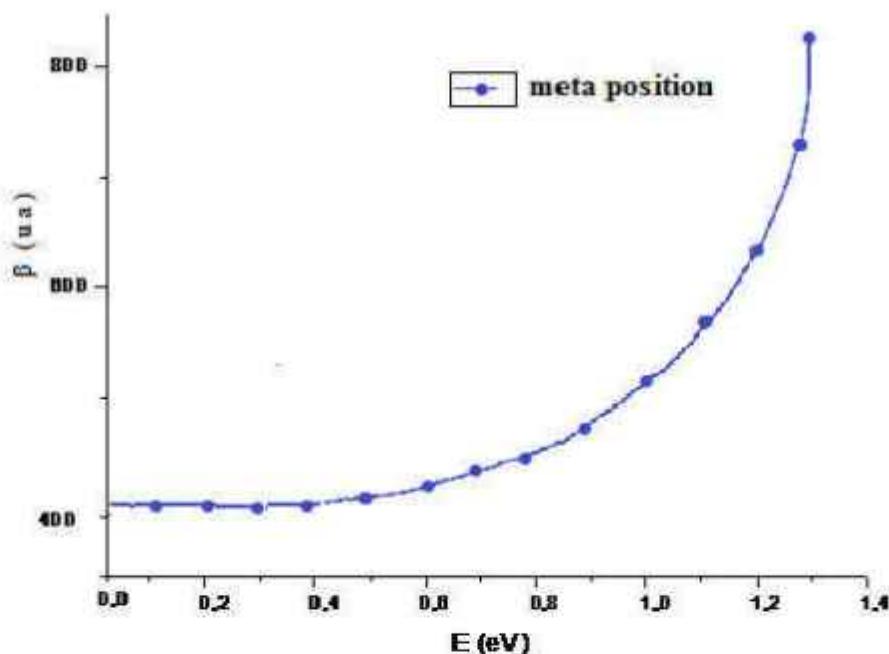


Fig III.5: Calcul d'hyperpolarisabilité de la molécule Meta-hydroxybénzénsulfonique par géométrie AM1.

5/2- Réponse ONL de la molécule Ortho-hydroxybénzéne-sulfonique :

La courbe suivante représente la réponse de la molécule ortho-hydroxybenzène-sulfonique sous l'effet de l'énergie du champ appliquée, on remarque que la molécule garde toujours sa réponse intrinsèque dans la zone de zéro champ et que cette réponse devienne de plus en plus importante prenons l'allure non linéaire d'une fonction polynomiale pour justifier les hyperpolarisabilités très puissantes à des valeurs grandes en énergie de champ.

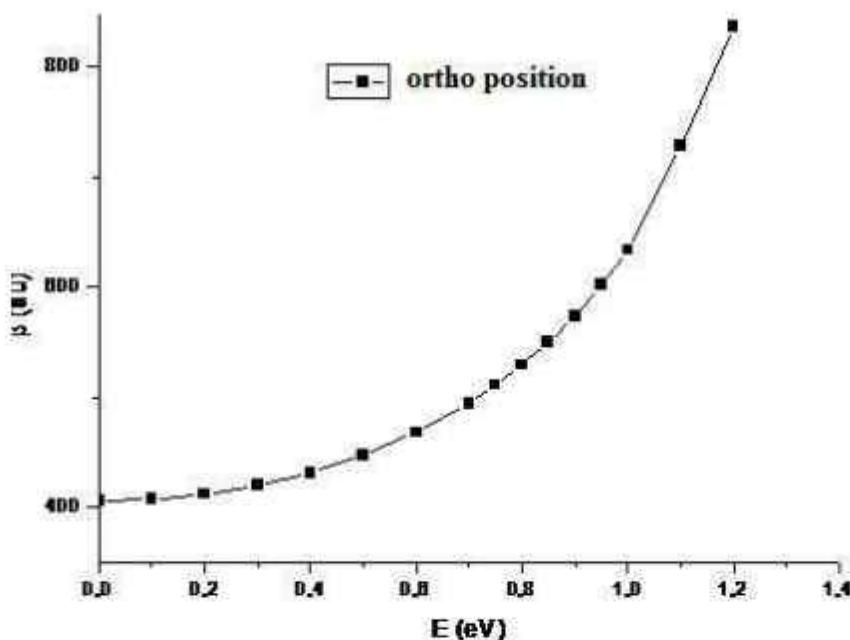


Fig III.6:Calcul d'hyperpolarisabilité de la molécule Ortho-hydroxybénzénsulfonique par géométrie AM1.

5/3- Réponse ONL de la molécule Para-hydroxybénzéne-sulfonique :

La molécule de para-hydroxybenzéne-sulfonique linéairement étendue sur une squelette à 180, donne des réponses beaucoup mieux à des énergies importante de champ appliqué la disposition en part et d'autre de 180° facilité le transfert du maximum de la densité électronique au coté attracteur, et l'allure commence à croître à des champ moins importantes, les valeurs des hyperpolarisabilités commence à s'agrandir vers 0.3 eV, alors la molécule de para-hydroxybenzéne-sulfonique n'attend pas à élevé l'intensité du champ comme dans le cas des deux autres molécules (position ortho et méta) et la valeur maximale atteinte à 1.2 eV (13368ua) par cette molécule est plus puissante par rapport aux deux autres molécules (1755,1907). On peut considérer cette molécule comme matériau de choix pour des applications en optique non linéaire vus leurs mode de réponse très significatif qui présente un modèle très demandé dans le marché industriel des comportements opto-électronique et opto-optique.

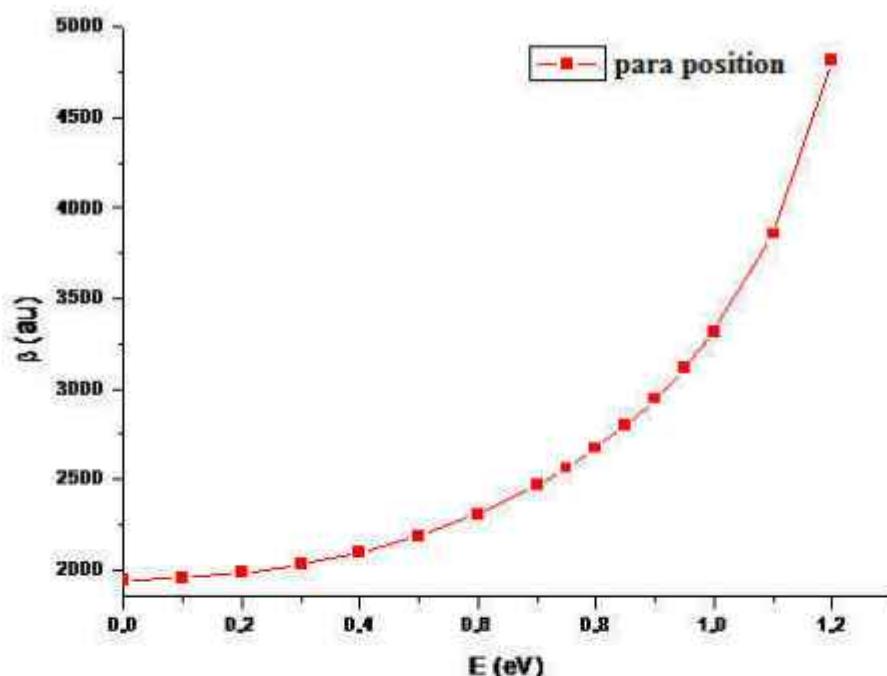


Fig III.7: Calcul d'hyperpolarisabilité de la molécule Para-hydroxybénzénsulfonique par géométrie AM1.

5/4- Réponse ONL de la molécule Hydroxybénzéne-sulfonique à différentes positions:

La courbe suivante explique l'importance de la position des groupements sur les extrémités du cycle aromatique benzénique dans notre cas, on remarque ici que les deux molécules organiques avec ortho et méta position présentent un retard d'interaction avec les énergies du champ appliqué, ces deux molécules réagissent vers des champs 0.8eV alors que la molécule en para-position réagirai autours 0.3eV, cette molécule atteint des valeurs très puissante en hyperpolarisabilités à la même valeur du champ appliqué que les deux autres molécules d'ortho et para position, ceci est justifié que le transfert de la charge intramoléculaire est très réussi dans la molécule de para-position que les deux autres positions et que cette molécule possède moins de gène stérique de point de vu géométrique que les deux autres positions qui possède certain gène stérique géométrique vu l'emplacement des groupement qui favorise l'existence des forces de répulsion qui agit contre la réussite du transfert de charge dans le coté attracteur via le plan benzénique riche en chromophore. Vus ces résultats on peut sélectionner le para-hydroxybenzène-sulfonique comme bon candidat pour des applications optique non linéaire.

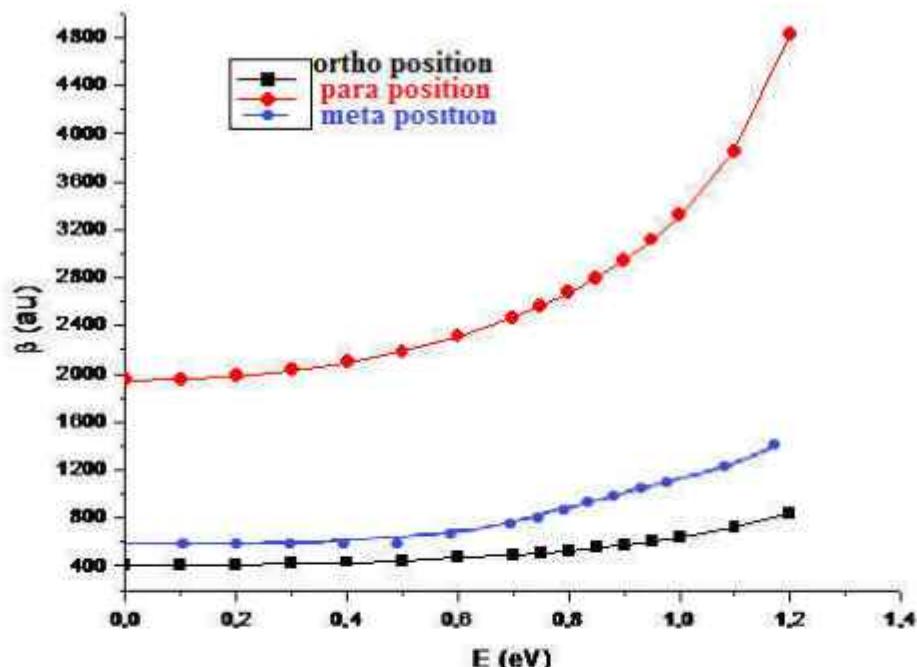


Fig III.8: Calcul d'hyperpolarisabilité des molécules (méta, ortho, para) - hydroxybénzénsulfonique par géométrie AM1.

6/- Calcul par la méthode DFT :

6/1- Réponse ONL de la molécule Ortho-hydroxybénzéne-sulfonique (DFT) :

La molécule Ortho-hydroxybénzéne-sulfonique sous l'effet du champ appliqué présente une réponse non linéaire, à la valeur zéro eV la molécule est intrinsèquement réagie, leurs réponses aux faibles valeurs de l'énergie de champ ne sont pas marqués, elle commence à donner des valeurs importantes des hyperpolarisabilités que lorsqu'on augmente l'intensité du champ appliqué, on atteint la valeur de 0.7 eV et plus.

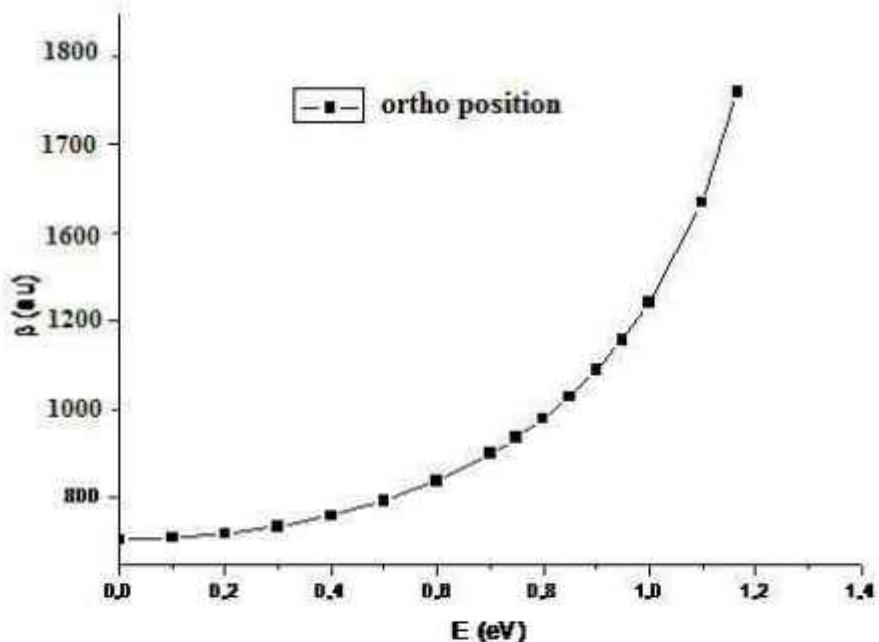


Fig III.9: Calcul d'hyperpolarisabilité de la molécule Ortho-hydroxybénzénsulfonique par géométrie DFT.

6/2- Réponse ONL de la molécule Méta-hydroxybénzéne-sulfonique (DFT) :

Cette molécule donne des valeurs puissante à des valeurs plus élevées du champ appliqué, leur réponse est toujours non linéaire vu le comportement de l'allure des valeurs de l'hyperpolarisabilités en fonction de l'énergie du champ appliqué qui loin d'être linéaire ; elle commence faible et devienne de plus en plus importante puis elle atteint les valeurs les plus élevées vers les champs les plus fort.

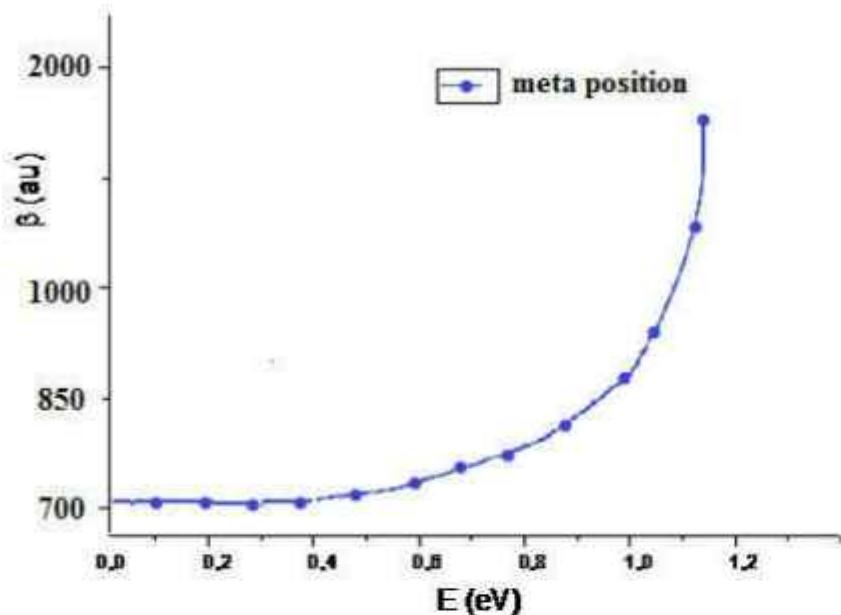


Fig III.10: Calcul d'hyperpolarisabilité de la molécule Méta-hydroxybénzénsulfonique par géométrie DFT.

6/3- Réponse ONL de la molécule Para-hydroxybénzéne-sulfonique (DFT) :

Le schéma suivant donne la réponse non linéaire de la molécule para-position qui atteint des valeurs très remarquées et leur comportement répond exactement à un modèle push-pull.

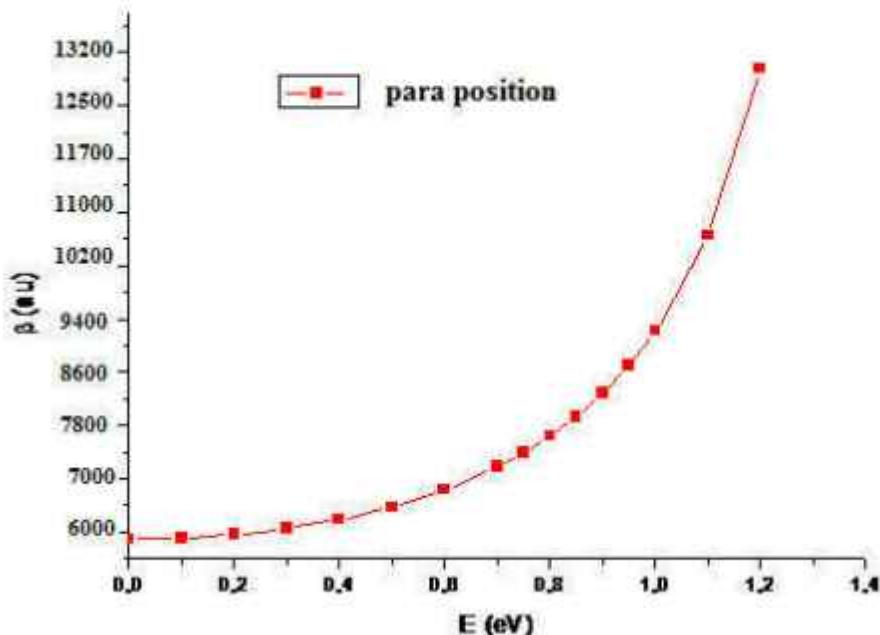


Fig III.11: Calcul d'hyperpolarisabilité de la molécule Para-hydroxybénzénsulfonique par géométrie DFT.

6/4- Réponse ONL de la molécule Hydroxybenzène-sulfonique à différentes positions:

Le schéma suivant représente le récapitulatif des réponses des trois molécules, on remarque que les deux molécules dont les positions ortho et méta par rapport au cycle de benzène se comportent de la même façon vis à vis le champ appliqué, leurs réponses non linéaire sont plus faible que celle du para-hydroxybenzène-sulfonique. Les polarisations intrinsèques des trois molécules sont très différentes vu le comportement de ces trois matériaux. le positionnement des groupements donneur et attracteur vis-à-vis le cycle aromatique provoque énormément le transfert de la charge intramoléculaire du côté attracteur ce dernier est très réussi avec la para-position parce que cette molécule est très stable géométriquement.

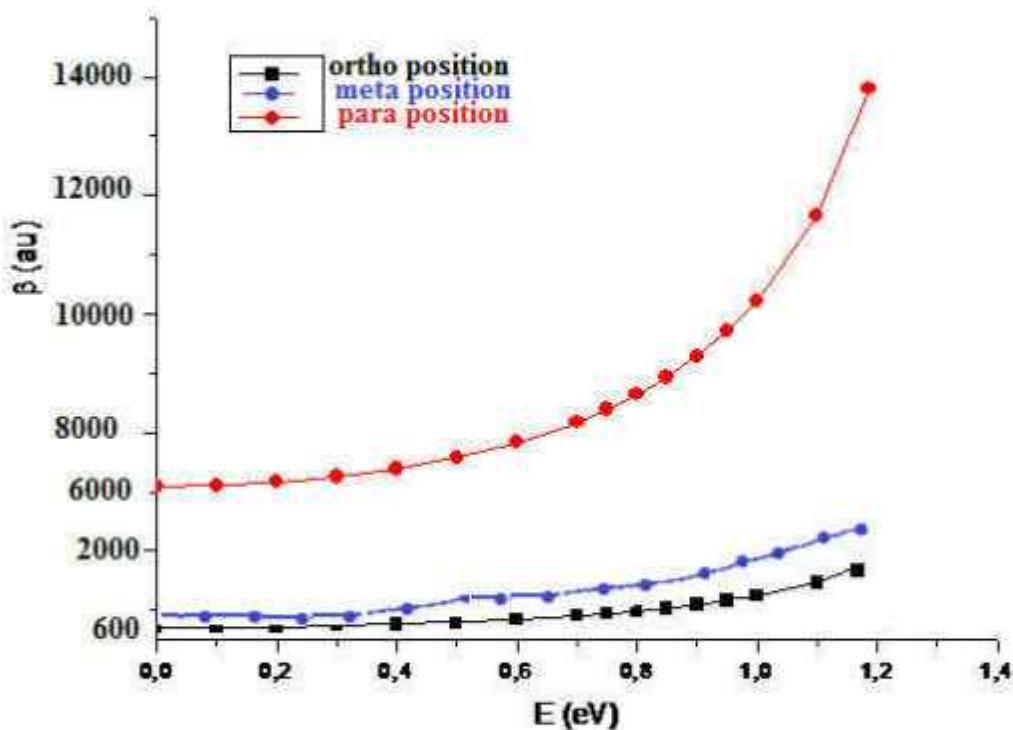


Fig III.12: Calcul d'hyperpolarisabilité des molécules (méta, ortho, para) - hydroxybénzénosulfonique par géométrie DFT.

7/- Effet de la méthode de calcul sur l'hyperpolarisabilité:

- Le graphique suivant donne l'influence de la méthode de calcul appliquée sur la réponse de la molécule, on remarque que la méthode DFT donne des valeurs plus puissantes que la méthode AM1 à chaque valeur de champ, ceci revient au nombre des approximations et aux approches que possède chaque méthode, la méthode DFT prend en considération la planéité de la molécule ce qui augmente l'effet de conjugaison et donne importance au chromophores de cycle benzénique de transféré la densité électronique au côté sulfonique. Cette effet est sous-estimé dans la méthode AM1 cela provoque un redressement dans les valeurs des hyperpolarisabilités. Aussi bien que la méthode AM1 ne considère que les électrons de valence et les considères explicitement dans les calculs (on considère que les électrons de cœur et le noyau forment un noyau effectif) par contre la méthode DFT considère tout un fonctionnel des électrons et leurs densités. Alors le calcul des valeurs des hyperpolarisabilités on utilise la méthode DFT estime beaucoup plus en terme de chiffre les hyperpolarisabilités des matériaux push-pull.

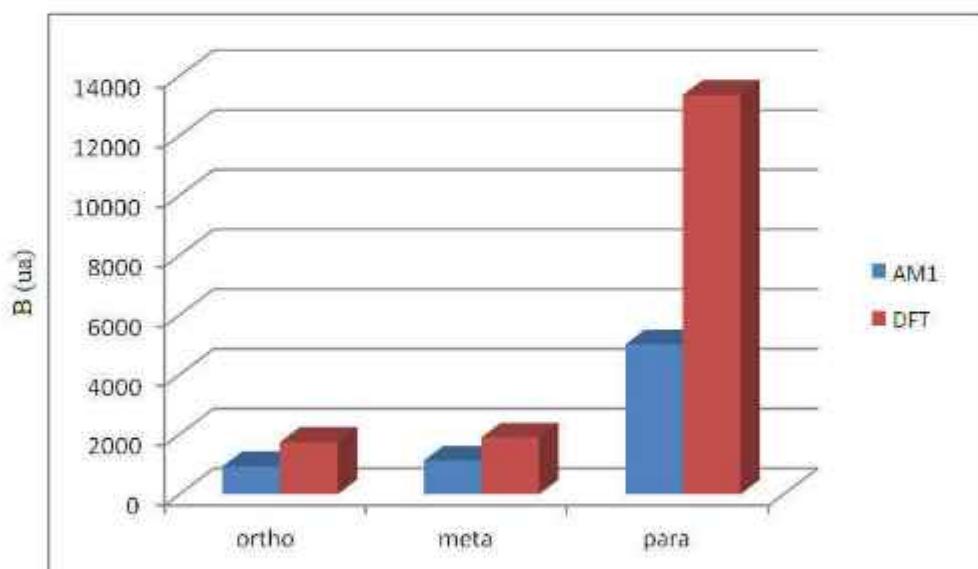


Fig III.13: Influence de la méthode de calcul.

Références :

- [1]: M.Dupuis,J.A.Montgomery,J.Comput.Chem.14.1347.1993.
- [2]: S.P .Karna,P.N.Prasad and M.Dupuis, J.Chem.Phys.94.1171.1991.
- [3]: H.A.Kurtz,Int.J.Quantum Chemistry Symp,24.791.990.
- [4]: H.Sekino,R.J.Barlet,J.Chem.Phys,85.976.1986.
- [5]: H.Sekino,Can.J.Chem,70.677.1992.
- [6]: https://fr.wikipedia.org/wiki/Chimie_num%C3%A9rique.
- [7]: en) A.D. Becke, « *A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories* », *J. Chem. Phys.*, vol. 98, 1993, p. 1372–1377 (DOI [10.1063/1.464304](https://doi.org/10.1063/1.464304))

Conclusion Générale

Durant ce travail, nous avons présenté une étude théorique sur l'optique non linéaire et ces effets appliqués sur une famille des matériaux organiques. Cette étude montre quelques principes d'ingénierie moléculaire en fonction des modifications structurales apportées sur l'ensemble des composés présentés de pont de vu structurale.

En effet, nous avons constaté dans un premier lieu que les matériaux organiques restent des bons candidats vus la souplesse de la synthèse organique. Cette dernière nous permettre d'allonger le squelette moléculaire on utilise un système aromatique.

L'existence des électrons chromophore au sein de l'unité moléculaire et introduction des groupements donneurs, attracteurs ou les deux au même temps fais augmenter les propriétés de ces matériaux. on joue d'abord sur la force de ces radicaux. ceci permet de montrer que d'autant le groupement et fort, la molécule portera une bonne polarisation.

Nous avons menu notre travail par un calcul théorique qui permet de faire une corrélation entre les deux méthodes: AM1, DFT.

Nous avons pu montrer que la position du groupement attracteur, donneur ou les deux vis-à-vis le cycle de benzène à un promoteur, en effet les deux groupements dans l'emplacement para présentent des hyperpolarisabilités plus puissante que les deux positions restantes méta et ortho. On constate que l'effet de la gène stérique causé par les deux positions ortho et méta minimise le transfert de charge intramoléculaire vers le groupement attracteur. Donc la position para à 180° permettra le mieux possible de faire un maximum de transfert de charge au côté attracteur.

Enfin, nous devrons bien pensé à un choix parfaits concernant la position des deux groupement vis-à-vis le cycle aromatique pour assurer des résultats parfaites au domaine de l'optique non linéaire.

ملخص :

في هذا العمل نتطرق الى دراسة الخصائص اللاخطية الضوئية لعائلة من المركبات العضوية ذات الدفع والجذب. نستعمل الطريقتين AM1 و DFT من اجل الحساب لإظهار تأثير مكان الجذب في حلقة البیزان. النتائج ثبتت ان الموقع بارا في حلقة البیزان تعطي النتائج الاهم مما يرشحها الى استخدامها في مجال التطبيقات اللاخطية الضوئية.

الكلمات المفتاحية : اللاخطية الضوئية, المركبات العضوية, الموقع بارا.

Résumé:

Notre travail consiste en le calcul des propriétés non linéaire d'une famille de molécules organiques de type push-pull, on se base sur deux méthodes d'approximations AM1 et DFT pour montrer l'effet de position des deux groupements sur le cycle benzénique. Les résultats confirme que la position para de benzène di-substituée est la meilleure pour les applications ONL.

Mots clés: ONL, Matériaux organiques, para-position.

Abstract:

In this work, we study the properties of no-linearity optic of organic push-pull family with two methods AM1 and DFT. This to prove the effect of position in the benzene cycle. The results show that the para-position gives the good result and seem to be candidate for no-linear optic applications.

Keys words: ONL, Organic materials, Para-position.