

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITE Dr. TAHAR MOULAY SAIDA
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : CHIMIE

Option : **Chimie Organique**

Par

M^{me}. Kawtar BOUTCHICHE

Sur le thème

Etude des effets de la force de groupement sur les propriétés non linéaire des drivées Acrylazobenzène

Soutenu le : 04/06/2019 devant le jury composé de :

Président : M^r. Guendouzi Abdelkrim Université Dr. Moulay Tahar de Saida.

Rapporteur : M^r. Boutaleb Miloud Université Dr. Moulay Tahar de Saida.

Examinateur : M^r. Boutaleb Habib Université Dr. Moulay Tahar de Saida.

Examinatrice : M^{me}. Zaoui Fatiha Université Dr. Moulay Tahar de Saida.

Année Universitaire 2018 – 2019



Remerciements

Ce mémoire est le résultat d'un travail de recherche de deux ans. En préambule, je voudrais adresser tous mes remerciements aux personnes avec lesquelles j'ai pu échanger et qui m'ont aidé pour la rédaction de ce mémoire.

Je voudrais dans un premier temps remercier, mon encadreur monsieur **BOUTALEB Miloud** pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion. Merci également pour vos conseils de rédaction qui ont été très précieux.

Je désire aussi remercier les professeurs de l'université de Moulay Tahar madame **F.ZAOUI**, monsieur **A.GUENDOUZI**, et aussi monsieur **H.BOUTALEB**, pour avoir assuré la partie théorique de celle-ci et qui m'ont fourni les outils nécessaires à la réussite de mes études universitaires.

Enfin, je remercie mes parents, mes sœurs, mon petit frère et mon mari qui ont toujours été là pour moi, avec un soutien inconditionnel et leurs encouragements qui ont été d'une grande aide.



Dédicace

À ma très chère mère quoique je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit, ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été une source de force pour affronter les différents obstacles

À mon très cher père qui a toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager, l'éducation que tu nous as donné aussi est irréprochable. Que ce travail traduit la gratitude et mon affection

À mes très chères sœurs et frère pour votre soutien qui a été d'une grande aide

À mon mari qui m'a toujours soutenu et aidé dans les moments difficiles

À toute ma famille

Et surtout à Mr Boutaleb Miloud pour son aide et ses encouragements

Puisse Allah vous donner santé, bonheur et réussite



Liste des abréviations

- **AM1:** Austin Model 1
- **Au :** atomique unité
- **C-à-d :** c'est-à-dire
- **(A):** groupement accepteur d'électrons.
- **(D) :** groupement donneur d'électrons.
- **DFG :** différence de fréquence de génération
- **DFT:** Time Dependent Hartree-Fock
- **E :** Champ électrique appliqué.
- **Etc :** etcétera
- **eV:** electron volt
- **esu:** électrostatique unité
- **FETs :** Field-effect transistor
- **CO₂C₂H₅:**éthylat
- **SO₃H :** sulfonate
- **CO₂H :** acide carboxylique
- **MNDO:** Neglect of Diatomic Differential Overlap methods semi-empiriques
- **NL :** non linaire.
- **ONL :** optique non linaire.
- **OPO :** oscillateurs paramétriques optiques
- **OLEDs:** Organic light-emitting diode
- **P :** Polarisation optique
- **Pv/m :** piézoélectricité
- **r :** déplacement.
- **SHG :** Second Harmonica Génération
- **SFG :** somme fréquence génération
- **ω:** fréquence
- **ω_{max}** : fréquence de résonance de la molécule

Symbole :

- d_{ij} : Coefficient
- μ : la réponse d'un matériau.
- β : l'Hyperpolarisabilité
- $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{12} \text{ FM}^{-1}$: la permittivité diélectrique du vide.
- ϵ_r : la permittivité relative du milieu.
- $\mu_{g,i}$: le moment dipolaire permanent dans l'état fondamental.
- $\alpha_{ij}^{(1)}$: le tenseur de polarisabilité.
- $\beta_{ijk}^{(2)}$: le tenseur de polarisabilité de 2nd ordre ou d'Hyperpolarisabilité de 1^{er} ordre.
- $\delta_{ijkl}^{(3)}$: le tenseur d'Hyperpolarisabilité de 2nd ordre.
- x^1 : le Tenseur de susceptibilité diélectrique linéaire d'ordre 1, sans dimension.
- \vec{E} : le champ ressenti par la molécule.
- μ : Moment dipolaire
- P_0 : polarisation statique éventuelle en l'absence de champ électrique incident.
- P_0 : Polarisation spontanée du matériau
- \vec{P} : Polarisation linéaire, l'unité associée à \vec{P} est le Coulomb par mètre carré [C. m⁻²]
- X_1 = Susceptibilité linéaire.
- χ^2, χ^3 : susceptibilité non linéaire du milieu d'ordre 2,3,...
- $\chi^{(2)}$: Susceptibilité non linéaire du second ordre

Les matériaux :

ADP	Adénosine Di-Phosphate
BBO	Béta-Borate de Baryum
KDP	Di-Hydrogéno-Phosphate de Potassium
KTP	Titanyl Phosphate de Potassium
LBO	Triborate de Lithium
LiIO₃	Lithium Iodate
LiNBO₃	Niobate de Lithium
MAP	2,4- di-nitro Phényle-(l)-Alanine Méthyle ester
MNA	2-Méthyle, 4-Nitro-Aniline
NPP	N-(4-Nitro-Phényle)-(s)-Prolinol
PNP	Para-Nitro bi-Phényle



Sommaire

Table des matières

Introduction générale..... 01

Chapitre I : La Théorie d 'Optique Non Linaire

I.1- Introduction.....	04
I.2- Non linéarité optique.....	04
I.2.1- Définition de l'optique non linéaire.....	05
I.2.2- Théories de la réponse non linéaire.....	05
I.3.1- Origine de la non linéarité optique et notion de polarisation.....	07
I.3.2- La polarisation.....	09
I.3.3- Principes de base de l'optique non linéaire.....	11
I.4- La non Centrosymétrie des molécules organique.....	13
I.5.1- Hyperpolarisation d'ONL.....	15
I.5.2- L'otique non linaire quadratique.	16
I.5.3- Les conditions nécessaires pour l'activité optique quadratique	17
I.6- Des nouvelles propriétés optiques ont ainsi pu être révélées	17
I.7- Phénomènes d'optique non linéaire du second ordre	18
I.8.1- Les oscillateurs paramétriques optiques.....	19
I.8.2- Principe de base d'OPO	19
I.9- Optique non-linéaire du troisième ordre	20
Références.....	21
.	

Chapitre II : Matériaux pour l'optique non linéaire :

1-Introduction.....	22
2-Les matériaux pour l'optique non linéaire.....	22
2-1-Les matériaux inorganiques pour l'optique non linéaire.....	23
2-2-Les propriétés de certains cristaux inorganiques pour l'ONL.....	24
2-3- Les matériaux organiques pour l'optique non linéaire.....	25
2-4- Les propriétés de certains cristaux organiques pour L'ONL.....	27
3- Matériaux organiques type Push-pull	27
4- Les cristaux moléculaires	29
5- Les matériaux organiques métalliques.....	30
6- Les molécules conjuguées	31
7-Les polymères conjugués.....	32
8- Les coefficients influençant l'Hyperpolarisabilité β	33
8-1 Non Centrosymétrie	33
8-2 Effet de la force du groupement	33
• Effet donneur et attracteur	33
8-3 Effet de la conjugaison de cycle	34
8-4 Effet de pont	35
9- Activation des polymères dans l'ONL	36
Références.	38

Chapitre III Calcul théorique des hyperpolarisabilités quadratiques

1-Introduction	39
2- Méthodes de calculs	39
3- La géométrie TDHF (Time Dependent Hartree-Fock).....	39
4-La géométrie AM1 (Austin Model 1).....	40
5- Géométrie moléculaire.	41
6- Résultats et interprétations.....	41
7- Géométrie AM1 transférée de Spartan version 5 vers Mopac 93.....	42
8- Géométrie DFT/VWN/DN transférée de Spartan version 5 vers Mopac 93....	43
9- Autres caractéristiques des matériaux push pull.....	46
10- Conclusion	48
Références.....	49
Conclusion générale	50



*Liste des
tableaux et
des figures*

Liste des tableaux

Tableau II-1: Propriétés de certains cristaux inorganiques pour l'ONL	24
Tableau II-2: Hyperpolarisabilités et coefficient de non linéarité de quelques matériaux	27
Tableau II-3: Groupements donneurs et attracteurs sur les extrémités de système de conjugaison.....	34
Tableau II-4: Effet de conjugaison sur les matériaux hybrides pour l'ONL.....	35
Tableau II-5: Effet du pont sur la valeur β	35
Tableau III-1: Les angles de torsion pour la série azoïque.....	40
Tableau III-2: Calcul par AM1 des coefficients d'hyperpolarisabilités β	41
Tableau III-3: Calcul par DFT des coefficients d'hyperpolarisabilités β	42
Tableau III-4: Calcul théorique des différentes grandeurs des matériaux organiques.....	45

Liste des figures

Figure I-1: Emission à double fréquence.....	04
Figure I-2: Représentation qualitative de non linéarité de la réponse d'un matériau μ sous l'effet d'un champ électromagnétique intense E	06
Figure I-3: Représentation simple de la réponse non linéaire d'une molécule conjuguée: le transfert d'électrons du donneur vers l'accepteur est favorisé alors que le transfert dans l'autre direction est très défavorable. La polarisation induite par le champ optique est donc asymétrique	07
Figure I-4: Déformation du nuage électronique d'une molécule soumise à un champ électrique oscillant.....	08
Figure I-5: mécanismes différents pour induire la polarisation par (a) la redistribution de la densité électronique, (b) l'étirement de la bande, (c) l'alignement des dipôles et (d) la séparation des ions.....	08
Figure I-6: 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	12
Figure: I-7: Molécule typique pour l'optique non linéaire du 2 nd ordre.....	14
Figure I-8: champ électrique E et polarisation P dans un milieu Lignières et milieu non linéaire.....	19

Figure II-1: Echelle comparative des coefficients non linéaires de différents matériaux	23
Figure II-2: Exemples typiques de systèmes π conjugués pour les molécules « push-pull ». (1) polyènes, (2) polyphényles, (3) stilbène, (4) azobenzène	28
Figure II-3: 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) dicyanoéthényl, (4) tricianoéthényl.....	28
Figure II-4: Représentation schématique d'une molécule « push-pull » constituée d'un groupement donneur d'électrons (D) relié par un système π conjugué à un groupement accepteur d'électrons (A).....	29
Figure II-5: Principe de modification de poly-méthyle méthacrylate par un matériau d'un model push-pull.....	37
Figure III-1: Molécule de teste (M) des divers accepteurs.....	39
Figure III-2: HYPERPOLARISABILITES du 1er ORDRE géométrie AM1 calcul SHG 6	43
Figure III-3: HYPERPOLARISABILITES du 1er ORDRE géométrie DFT calcul SHG....	44
Figure III-4: Histogramme d'hyperpolarisabilités des composés azoïques. 9.....	46



Introduction

générale

Le domaine de la physique appelé optique traite l'interaction de la lumière avec la matière. Dans la nature, on observe, en général, que cette interaction ne dépend pas de l'intensité de l'illumination. Les ondes lumineuses sont alors de faible intensité et n'interagissent pas entre elles lorsqu'elles pénètrent et se propagent dans un milieu. Ceci est le domaine de l'optique dite linéaire. Lorsque la lumière devient plus intense, les propriétés optiques commencent à dépendre de l'intensité et d'autres caractéristiques de l'illumination. C'est le domaine de l'optique non linéaire noté aussi ONL.

Ce vaste domaine représente l'étude des phénomènes qui se produisent comme une conséquence de la modification des propriétés optiques d'un système matériel par la présence de lumière. Typiquement, la lumière laser ne soit suffisamment intense pour modifier les propriétés optiques d'un matériau. En fait, le début de l'apparition du domaine d'optique non linéaire est né avec la découverte de la génération de second harmonique par Franken et ses collaborateurs en 1961, peu après la démonstration du premier laser de travail par Maiman en 1960.

Parmi les matériaux anisotropes qui donnent lieu à ces phénomènes optiques non linéaires, ceux du second ordre ont trouvé récemment un vaste domaine d'application comme convertisseurs de fréquence. Cela a permis, entre autre, le développement des sources lasers accordables sur des larges plages spectrales (Oscillateurs et Amplificateurs Paramétriques Optiques), qui se basent sur le phénomène de génération paramétrique optique, et des doubleurs de fréquence, qui se basent sur le phénomène de génération de seconde harmonique.

L'étude des matériaux organiques pour l'ONL a démontré la flexibilité de la synthèse chimique pour concevoir des molécules possédant des non-linéarités importantes. Récemment, la variété des cristaux semi organique a été développée pour des applications d'optique non linéaires. La combinaison des composés organiques, plus particulièrement les acides aminés avec les acides minéraux donne naissance à de nouveaux cristaux semi organique présentant des propriétés optiques non linéaires très larges [15-25], susceptibles de défier les matériaux inorganiques établis comme le potassium dihydrogénophosphate (KDP).

Ces matériaux sont constitués d'une matrice des molécules de colorant possédant de fortes non-linéarités optiques microscopiques. On profite du moment dipolaire des colorants pour les orienter par un champ électrique intense E qui est réellement efficace. On brise ainsi la centrosymétrie du matériau pour obtenir des propriétés optiques quadratiques macroscopiques. Plusieurs types de matériaux polarisés ont été étudiés. Ils diffèrent par la nature des constituants (molécules dopantes et matrice), ainsi que par la structure physico-chimique de l'ensemble. L'importance des propriétés électro-optiques et leur stabilité après polarisation sont très différentes selon les cas.

Cette étude est fondée sur les propriétés ONL des matériaux organiques, en recherchant de nouvelles molécules pour l'ONL surtout que les matériaux organiques se sont avérés être de bons candidats pour les applications de l'ONL intégrée. Nous avons visé le modèle push-pull des chromophores azoïques reliant entre deux cycles aromatiques et possédant deux groupements à leurs extrémités, l'un est donneur alors que l'autre est attracteur.

Dans le premier chapitre nous présenterons quelques bases de la théorie de l'optique non linéaire pour mieux comprendre les processus et l'interaction de la lumière avec la matière. Nous nous intéresserons à expliquer les notions de polarisabilité et de susceptibilité non linéaire, suivies de la description des phénomènes de propagations dans les milieux non linéaires. Ensuite on donne un aperçu aux processus non linéaires du second ordre et aux propriétés de la susceptibilité non linéaire d'ordre 2 et aux particularités de la susceptibilité non linéaire d'ordre 2.

Nous nous sommes intéressés dans le deuxième chapitre, aux matériaux utilisés dans ce domaine. Nous essayons de donné un bref sur les différent type et les calasses de matériaux à propriétés ONL. On se base sur les molécules organiques conjuguées de type "push-pull", composées d'un groupement accepteur et d'un groupement donneur reliés par une chaîne conjuguée.

Le dernier chapitre, traite des propriétés optiques non linéaires (ONL) de nouveaux composés organiques conjugués azoïques. Deux méthodes de calcul vont exploiter pour réaliser le calcul des hyperpolarisabilités en fonction de l'énergie de champs appliqué. Ce chapitre comporte tous les interprétations et les conclusions tirées pour cette classe de matériaux organiques. Nous verrons alors l'importance du non centrosymétrie moléculaire aussi bien au niveau microscopique qu'au niveau macroscopique, l'effet de la force des groupements et la nature de chemin de conjugaison. Et on terminera par une conclusion générale.



Chapitre I :
*Théorie d'optique
non linéaire*

I.1 Introduction :

Le domaine de l'optique traite de l'interaction de la lumière avec la matière. En général, on observe que cette interaction ne dépend pas de l'intensité de l'illumination. Lorsque la lumière devient de plus en plus intense, les propriétés optiques du matériau commencent à dépendre de l'intensité du faisceau incident et on observe de nouvelles propriétés. C'est le domaine de l'optique non linéaire. L'origine physique de cette propriété dépend en général des caractéristiques microscopiques des matériaux dans lesquels la lumière se propage, comme la nature des atomes constituant la molécule, la structure cristalline, etc. En tenant compte de la diversité des propriétés microscopiques de la matière, on s'attend à un très grand nombre de processus différents.

I-2 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] :

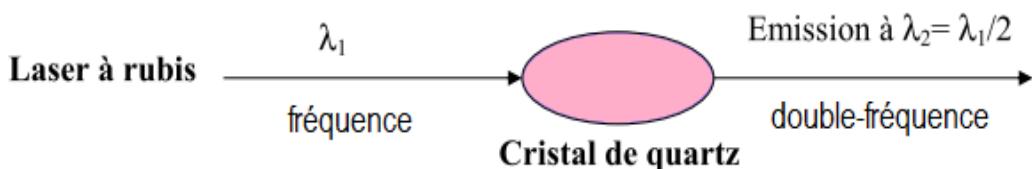


Figure I-1: Emission à double fréquence.

Le champ magnétique lumineux est très faible sa contribution est généralement négligeable. Par contre le champ électrique peut être très important avec les sources lasers actuelles.

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].

I-2-1 Définition de l'optique non linéaire :

Lorsqu'un milieu matériel est mis en présence d'un champ électrique E, il est susceptible de modifier ce champ en créant une polarisation P. Cette réponse du matériau à l'excitation peut dépendre du champ E de différentes façons. L'optique non linéaire regroupe l'ensemble des phénomènes optiques présentant une réponse non linéaire par rapport à ce champ électrique, c'est-à-dire une réponse non proportionnelle à E.

En présence d'une onde électromagnétique du domaine de l'optique (longueur d'onde de l'ordre de 1000 nm), autrement dit, de lumière, beaucoup de matériaux sont transparents, et certains d'entre eux sont non linéaires, c'est pourquoi l'optique non linéaire est possible. Les principales différences avec l'optique linéaire sont les possibilités de modifier la fréquence de l'onde ou de faire interagir entre elles deux ondes par l'intermédiaire du matériau. Ces propriétés très particulières ne peuvent apparaître qu'avec des ondes lumineuses de forte intensité. C'est pourquoi des expériences d'optique non linéaire n'ont pu être réalisées qu'à partir des années 1960 grâce à l'apparition de la technologie des lasers [5].

I-2-2 Théories de la réponse non linéaire :

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 (Figure I-2).

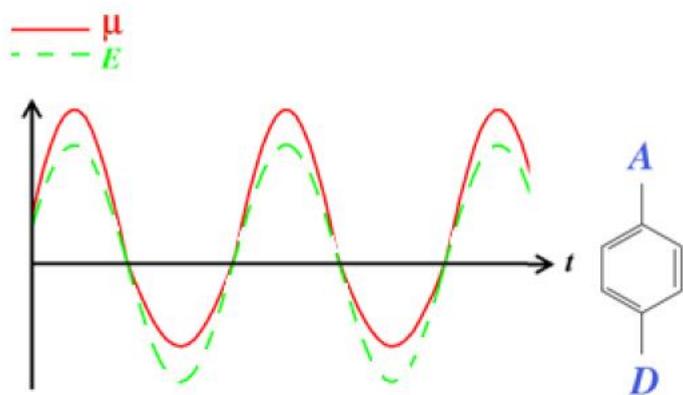


Figure I-2: Représentation qualitative de la réponse non linéaire d'un matériau μ sous l'effet d'un champ électrique intense E .

Le phénomène optique non linéaire est non linéaire dans le sens où il 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, réfraction et la réflexion.

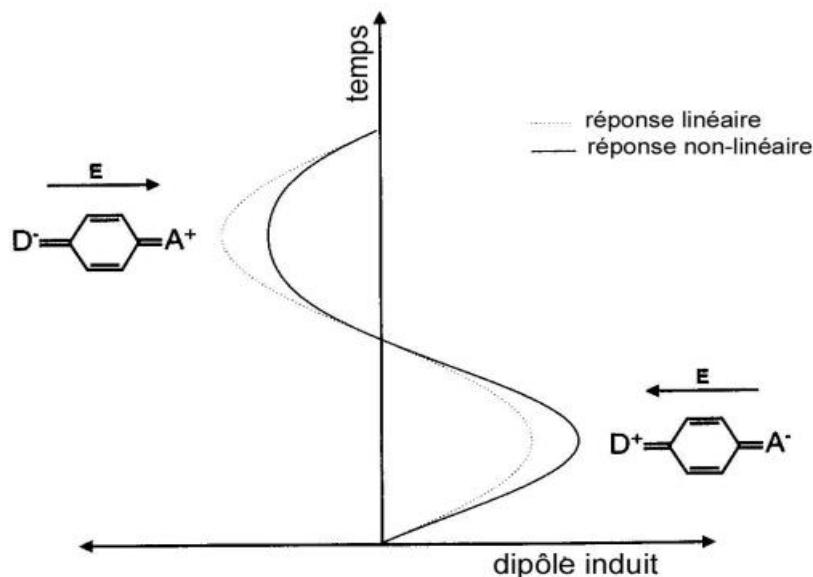


Figure I-3: Représentation simple de la réponse non linéaire d'une molécule conjuguée [6].

Le transfert des électrons du donneur vers l'accepteur est favorisé alors que le transfert dans l'autre direction est très défavorable. La polarisation induite par le champ optique est donc asymétrique. Les groupements donneurs/accepteurs sont des paramètres sur lesquels il faut jouer pour améliorer la réponse non linéaire d'une molécule. On trouvera les chromophores les plus connus ainsi que leur hyperpolarisabilités [7].

I-3-1 Origine de la non linéarité optique et notion de polarisation :

Les matériaux étudiés en optique sont souvent considérés comme un ensemble de particules chargées, des électrons et des ions, (noyaux des atomes). Lorsqu'un milieu est soumis à un champ électrique oscillant E (voir Figure I- 3 et I-4), les charges positives sont entraînées dans le sens du champ alors que les charges négatives (e) sont entraînées dans le sens inverse, créant ainsi un dipôle oscillant. Dans le cas d'une excitation faible, le déplacement des électrons peut être représenté par un simple dipôle microscopique oscillant, proportionnel au champ, ce qui conduit à la génération d'une polarisation linéaire au niveau macroscopique.

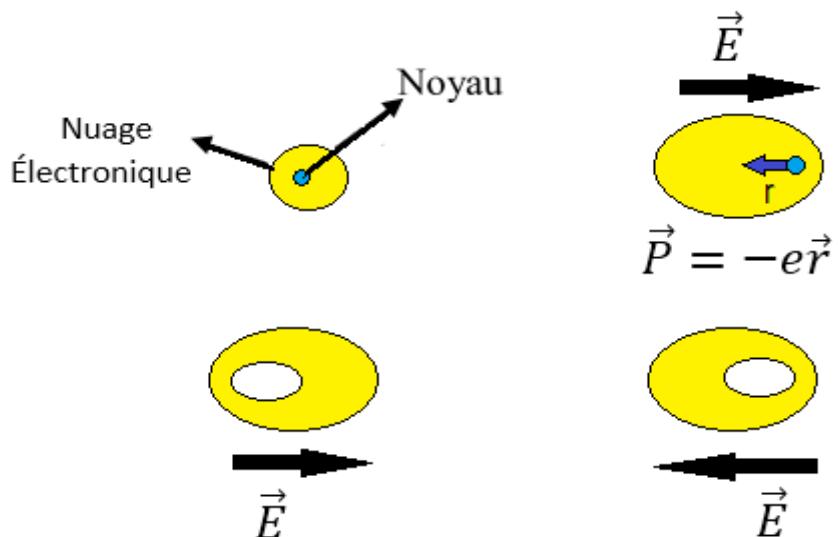


Figure I-4: Déformation du nuage électronique d'une molécule soumise à un champ électrique oscillant, r : déplacement.

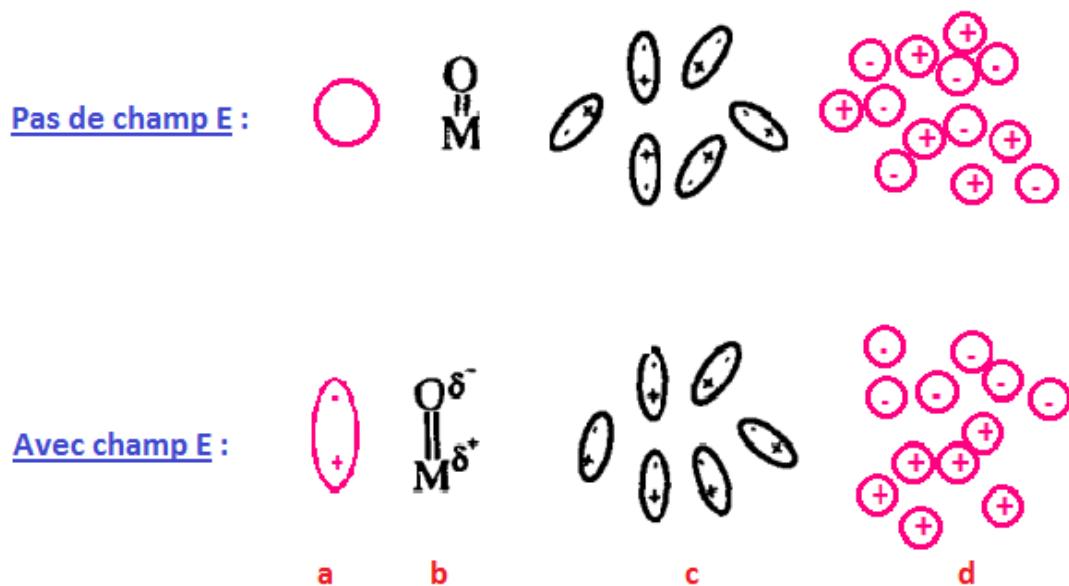


Figure I-5: Mécanismes différents pour induire la polarisation par (a) la redistribution de la densité électronique, (b) l'étirement de la bande, (c) l'alignement des dipôles et (d) la séparation des ions

Remarque :

- 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:

$$P = P_0 + X_1 E$$

E = Champ électrique appliqué

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

X_1 = Susceptibilité linéaire.

- Si le champ incident est fort, les dipôles ne croissent plus linéairement avec le champ appliqué. La polarisation P du milieu est alors:

$$P = P_0 + X_1 E + X_2 E^2 + X_3 E^3$$

I-3-2 La polarisation:

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

La polarisation non linaire est créée par le déplacement du nuage Electronique à l'échelle d'une molécule, sous l'effet d'un champ extérieur. La polarisation d'une molécule sous un champ excitateur \vec{E} peut s'écrire (sommation implicite):

$$P_i = \mu_{g,i} + \epsilon_0 (\alpha_{ij}^{(1)} E_j + \beta_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \delta_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots)$$

Où $ijkl = xyz$ (dans le repère de la molécule).

$\mu_{g,i}$ est le moment dipolaire permanent dans l'état fondamental, $\alpha_{ij}^{(1)}$ est le tenseur de polarisabilité, $\beta_{ijk}^{(2)}$ est le tenseur de polarisabilité de 2nd ordre ou d'Hyperpolarisabilité de 1^{er} ordre, $\delta_{ijkl}^{(3)}$ est le tenseur d'Hyperpolarisabilité de 2nd ordre. Le champ \vec{E} représente le champ ressenti par la molécule: lorsqu'elle est en solution ou en solide, la valeur \vec{E} est obtenue en corrigeant le champ appliqué par des facteurs de champ local.

Il existe 3 mécanismes de polarisation :

- **Polarisation électronique** : cette polarisation est liée à la modification de la répartition des charges internes à chaque atome ou ion.
- **Polarisation atomique** : cette polarisation concerne les déplacements des atomes ou des ions par rapport à leurs positions d'équilibre dans l'édifice auquel ils appartiennent (molécule ou réseau cristallin).
- **Polarisation d'orientation** : celle-ci concerne les édifices atomiques ou moléculaires possédant un moment dipolaire permanent.

Remarque :

Si le champ électrique de l'onde lumineuse est beaucoup plus intense c.à.d. si le champ appliqué n'est plus négligeable devant le champ atomique, on parle d'ONL. L'approximation linéaire n'est plus valable lorsque le champ électromagnétique devient très intense. Cette forte intensité donne lieu à une polarisation NL dans le matériau.

I-3-3 Principes de base de l'optique non linéaire :

La lumière est une onde électromagnétique, représentée par deux champs orthogonaux électrique et magnétique [8] dont la propagation est décrite par les équations de Maxwell [9,10]. Cette onde se propage suivant l'axe perpendiculaire aux deux vecteurs champs associés (onde transverse). Dans notre description de l'interaction d'une onde lumineuse avec un matériau [11], seul l'effet du champ électrique sera abordé, celui du champ magnétique est considéré comme négligeable dans les milieux diélectriques.

Afin de décrire simplement et de comprendre les interactions de la lumière avec la matière [12], les matériaux auxquels 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.

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 définie par [13] :

$$\vec{P} = P_0 \vec{x} + \epsilon x^1 \vec{E} \quad (1.1)$$

P₀ : Polarisation spontanée du matériau

x¹: Tenseur de susceptibilité diélectrique linéaire d'ordre 1, sans dimension.

ε₀ = 8,85. 10¹² FM⁻¹ : représente la permittivité diélectrique du vide.

→P: Polarisation linéaire, l'unité associée à →P est le Coulomb par mètre carré [C. m⁻²]

Ainsi la susceptibilité diélectrique linéaire ne permet pas de coupler les ondes traversant le milieu. Les ondes électromagnétiques traversent le milieu sans changement de fréquence et sans influence mutuelle. C'est le domaine de l'optique linéaire. L'indice de réfraction du milieu n généralement un tenseur d'ordre deux, est lié à la susceptibilité électrique linéaire par :

$$n = \sqrt{1 + x^1} = \sqrt{\epsilon_r}$$

ε_r : est la permittivité relative du milieu.

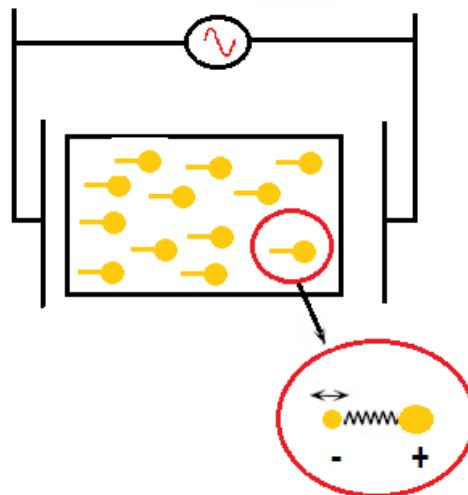


Figure I-6: Représentation schématique du mouvement des particules chargées dans un milieu diélectrique soumis à un champ électrique de fréquence ω. Le mouvement des ions (charges positives) est négligé en raison de leur masse beaucoup plus importante que celle des électrons [14].

En présence d'une onde plus intense, un signal non linéaire, qui n'est plus négligeable, se superpose amenant ainsi une distorsion du signal. Après excitation par un champ E de fréquence ω , une réponse non linéaire oscillant à ω mais aussi à $2\omega, 3\omega, \dots$ vont alors apparaître.

Il s'agit d'un phénomène de génération d'harmonique deux, trois...etc.

La polarisation P doit alors être développée en fonction des puissances croissantes du champ électrique E [15].

$$\vec{P} = P_0 \varepsilon_0 \chi^1 \vec{E} + \varepsilon_0 \chi^2 \vec{E} \otimes \vec{E} + \varepsilon_0 \chi^3 \vec{E} \otimes \vec{E} \otimes \vec{E} + \dots \quad (1.2)$$

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

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

I-4 La non centrosymétrie des molécules organiques :

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

Ainsi la recherche des matériaux pour l'optique non linéaire du 2nd ordre passe par la recherche des molécules non centrosymétriques ayant une forte hyperpolarisabilité β . La structure de base d'une molécule utilisée pour les effets non linéaires du 2nd ordre est composée d'un groupement donneur et d'un groupement accepteur reliés par un système conjugué π (Figure I-7). Les groupements donneur et accepteur assurent une distribution des charges asymétriques. Les liaisons π sont caractérisées par une distribution électronique délocalisée (au-dessus et en-dessous de l'axe reliant les noyaux des 2 atomes) et assure une plus grande mobilité de la densité électronique par rapport aux liaisons σ , ce qui favorise la redistribution des charges en réponse à l'application d'un champ extérieur.

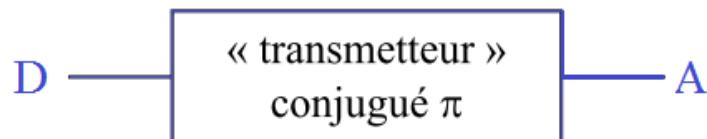
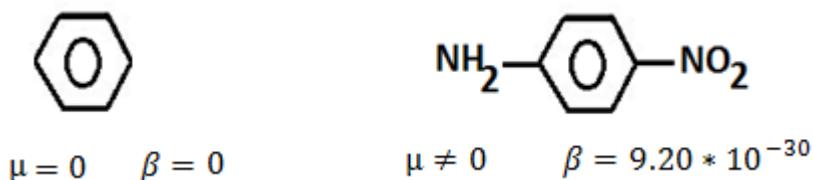


Figure I-7: Molécule type pour l'optique non linéaire.

Exemple : Para-nitro aniline et benzène :



Remarque :

Les phénomènes d'ONL quadratiques ne peuvent pas être observés dans les milieux centrosymétriques. La centrosymétrie ignore leurs applications en optique non linéaire, il faut que les matériaux soient non centrosymétriques.

I-5-1 Hyperpolarisation d'ONL :

Les polarisabilités moléculaires sont associées à la facilité avec laquelle le nuage électronique d'une molécule donnée se déforme sous l'influence d'un champ électromagnétique extérieur et sont responsables des interactions intermoléculaires. [16,17]. Puisque la réorganisation de la distribution des charges étant principalement représentée par la variation du moment dipolaire, les hyperpolarisabilités électroniques sont les grandeurs physiques qu'il importe d'optimiser pour une application en optiques non linéaires.

Les phénomènes d'optique non linéaire présentent en effet d'importantes potentialités dans le domaine des télécommunications optique ainsi que pour le traitement et le stockage optique de l'information : conversion des fréquences lasers et modulation électro-optique, enregistrement d'hologramme, reconnaissance de forme, etc. [18].

Ainsi, la polarisabilité correspond à la réponse linéaire du moment dipolaire de la molécule, alors que les premières et deuxième hyper polarisabilités sont associées aux réponses quadratiques et cubiques de ce moment dipolaire.

Évaluer les hyperpolarisabilités des systèmes moléculaires est devenu un domaine d'étude privilégié de la chimie théorique et quantique. La liaison en directe de ses propriétés moléculaires avec la mise en œuvre de nouveaux composés permettant des applications en optique non linéaire proposent de multiples travaux de recherches qui s'intéressent à l'évaluation des polarisabilités. En effet la réponse moléculaire est plus accessible au calcul que les techniques de mesures expérimentales.

Des grandes premières hyperpolarisabilités sont généralement associées à des molécules organiques constituées de groupements donneurs et attracteurs d'électrons séparés par un segment conjugué, qui permet de relayer la déformation du nuage électronique d'un bout à l'autre du système. [19]

I-5-2 L'otique non linaire quadratique :

Le manuscrit présente une étude de la réponse optique non linéaire quadratique et cubique des nanostructures métalliques d'or déposées sur substrat. Le travail s'inscrit plus généralement dans le domaine de la plasmonique non linéaire et vise à mieux comprendre l'interaction entre les nanostructures et la lumière, dans un régime d'intensité incidente forte, lorsque la réponse n'est plus linéaire.

Les exaltations des champs électromagnétiques locaux dans ces structures par les résonances de plasmon de surface, les excitations collectives des électrons de conduction, favorisent en effet considérablement ces processus. Dans le cadre de la réponse quadratique, l'étude a essentiellement porté sur le processus appelé génération de second harmonique (SHG, acronyme pour Second Harmonica Génération) par lequel deux photons incidents à la fréquence fondamentale sont convertis en un photon à la fréquence harmonique double. Ce processus est fortement dépendant de la morphologie des nanostructures métalliques. Pour la réponse cubique, l'étude a porté sur les effets Kerr optiques qui décrivent la variation de l'indice optique des nanostructures avec l'intensité de l'onde incidente. Une attention toute particulière a été donnée aux conditions géométriques d'éclairement effectué avec une grande ouverture numérique. Le champ électromagnétique incident ne doit en effet plus être considéré dans l'approximation par axiale [7]

I-5-3 Les conditions nécessaires pour l'activité optique quadratique :

Les résultats encourageant d'utilisation de cristaux à propriétés non linéaires ont déclenché le développement de nombreux cristaux. Les cristaux candidats à ce type d'applications doivent avoir les propriétés suivantes :

1. Non-linéarité adéquate et suffisante
2. Transparence optique dans le domaine d'application
3. Biréfringence (élevée) suffisante pour l'accord de phase
4. Coefficients électro-optiques élevés
5. Bonne qualité cristallographique
6. Stabilité thermique des propriétés optiques
7. Résistance suffisante aux dommages optiques
8. Cristallogenèse aisée, bonne tenue mécanique des cristaux milieu NL

I-6 Des nouvelles propriétés optiques ont ainsi pu être révélées :

- L'indice de réfraction varie avec l'intensité lumineuse.
- La lumière peut changer de pulsation. Elle peut par exemple passer du rouge au bleu lorsqu'elle traverse un milieu NL.
- Deux faisceaux lumineux peuvent interagir dans un milieu matériel NL.

Lorsqu'on parle de l'optique NL, la propriété de non linéarité concerne le milieu traversé par la lumière et non pas la lumière elle-même. Aucun phénomène NL ne peut apparaître quand la lumière se propage en espace libre.

La réponse d'un matériau soumis à un champ intense est d'induire une polarisation microscopique résultante (moment dipolaire) cette dernière est alors développée en fonction de champ électrique local :

$$\mu = \mu_0 + \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots \quad (1.1)$$

I-7 Phénomènes d'optiques non linéaires 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 des nouvelles sources de polarisation électrique. Ces sources de polarisation non linéaire 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 soient 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)

Dans ce manuscrit nous limiterons notre étude aux effets du second ordre décrit par la génération de la seconde harmonique.

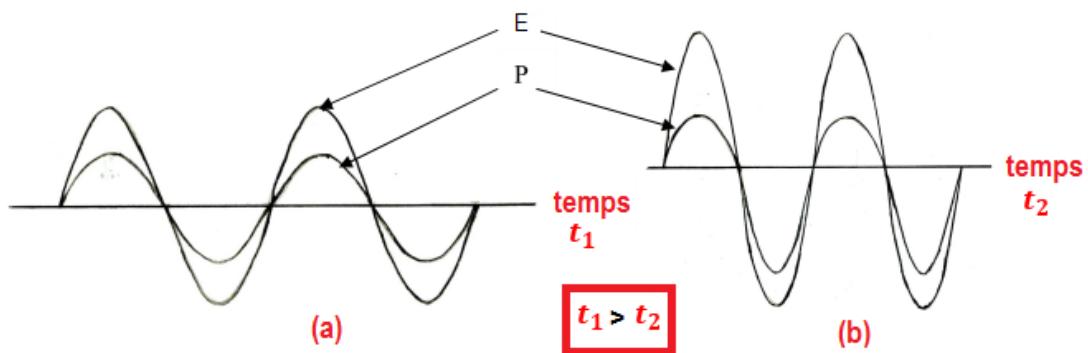


Figure : I-8: Champ électrique E et polarisation P dans un milieu linéaire et non linéaire.

Tel que :

$E \rightarrow$ champ électrique

$P \rightarrow$ Polarisation optique

(a) \rightarrow Dans un milieu linéaire

(b) \rightarrow Dans un milieu non linéaire

I-8-1 Les oscillateurs paramétriques optiques :

L'oscillateur paramétrique optique (OPO) est un système ayant les mêmes propriétés que les lasers : c'est une source de lumière monochromatique à partir d'une onde laser il produit deux ondes de fréquences inférieures à celle du laser.

I-8-2 Principe de base :

Un OPO est constitué de deux éléments essentiels :

- Un milieu non-linéaire, à l'origine de la conversion de fréquence effectuée par l'OPO. Ce milieu créé un gain non-linéaire pour les ondes signal et complémentaire. Ce milieu est souvent un cristal non linéaire, comme l'iodate de lithium
- Une cavité optique, généralement constituée de deux miroirs hautement réfléchissants (dans le cas continu) situés de part et d'autre du milieu amplificateur. Le rôle de la cavité optique est de faire osciller le rayonnement, et donc de permettre son amplification par passages successifs dans le milieu non-linéaire.

D'autre part, cette cavité introduit nécessairement des pertes pour les ondes oscillantes.

I-9 Optique non-linéaire du troisième ordre :

Les phénomènes non-linéaires du troisième ordre sont à priori d'amplitude plus faible que ceux du deuxième ordre. Ils jouent cependant un rôle très important en optique non-linéaire pour deux raisons. Tout d'abord, dans le cas des matériaux centrosymétriques, nous avons vu qu'il n'existe pas de non-linéarité du second ordre. La non-linéarité du troisième ordre correspond dans ce cas au premier effet non-linéaire observable. La seconde raison sera démontrée plus loin dans cette section : contrairement aux phénomènes du second ordre, certains processus du troisième ordre obéissent automatiquement à l'accord de phase. Dans ce cas, l'effet de la non-linéarité optique pourra se cumuler sur de très grandes distances, voire sur des milliers de kilomètres dans le cas de la propagation d'une impulsion courte le long d'une fibre optique. L'effet sera alors très important et pourra jouer un rôle fondamental sur le profil temporel ou spatial du faisceau après propagation.

Références :

- [1]: Jeno Solyom, "Fundamentals the physics of, solids", volume 1, Structure and Dynamics, Translated by Attila Piroth, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2007).
- [2]: Ulrich Rossler, Solid State Theory "Au Introduction ", Spinger (2004).
- [3]: M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87,457, (1927).
- [4]: Yves Quéré, Physique des matériaux, Paris (1988).
- [5]: https://fr.wikipedia.org/wiki/Optique_non_linaire
- [6]: C. Bosshard, K. Sutter, P. Prêtre, J. Hulliger, M. Flörsheimer, P. Kaatz, and P. Günter, Organic Nonlinear Optical Materials. Amsterdam: Gordon and Breach Science, 1995.
- [7]: thèse de doctorat. Irène WANG. Université Joseph Fourier. le 27 novembre 2002
- [8]: Gié H.,Sarmant J.P., Électromagnétisme Lavoisier (1993).
- [9]: Castellanos, A., Electrohydrodynamics, Springer-Verlag Series, (1998).
- [10]: Jones, T.B., Electromechanics of particles, Cambridge University Press, (1995).
- [11]: Armstrong J., Bloembergen N., Ducuing J., Pershan P. S., "Interactions between light waves in a nonlinear dielectric Phys.Rev. 127:1918 (1962).
- [12]: Interaction Rayonnement-Matière.S.T.G. (Polytech'Grenoble) Laboratoire de Spectrométrie Physique (2002).
- [13]: May M., Cazabat A.M., Optique, Licence de Physique, Editeur Dunod, Paris, (1996).
- [14]: FABRICE RAINERI thèse doctorat DE L'UNIVERSITE DE PARIS XI ORSAY (2004).
- [15]: Boyd R.W., Nonlinear Optics, Editeur Academic Press, Londres, (1992).
- [16]: Chemical Reviews, thematic issue Optical Nonlinearity in Chemistry, 1994.
- [17]: Matyushov D., R. SCHMID. J. Chem. Phys., 104, 8627, 1996.
- [18]: BLANCHARD-DESCE M., J. M. LEHN, M. BARZOUKAS, I. LEDOUX. J. ZYSS. Chem. Phys., 181, 1994, 281.
- [19]: ANDRÉ J. -M., J. DELHALLE. Chem. Rev., 91, 843. , 1991



Chapitre II :
*Matériaux pour
l'optique non
linéaire*

1- Introduction :

L'interaction de la lumière avec un matériau optiquement non linéaire modifie les propriétés de ce matériau même, ce qui permet l'interaction de plusieurs champs électriques, et par là modifie la fréquence, la phase ou la polarisation de la lumière incidente.

2- Les matériaux pour l'optique non linéaire :

Pour qu'un matériau présente un intérêt pour L'ONL, il doit satisfaire aux critères suivants:

- Absence de centre de symétrie.
- Anisotropie optique.
- Transparence dans le domaine spectral d'intérêt.

D'autres critères peuvent être considérés pour permettre des applications réelles de ces matériaux. On peut citer parmi-elles:

- La maîtrise de la croissance cristalline.
- Bonnes stabilité chimique et thermique.
- Bon comportement mécanique (pour le découpage et le polissage).
- Seuil de dommage optique élevé.

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 massifs. 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 des zones limitées de l'espace et peuvent se déplacer sur de grandes distances, ce 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.

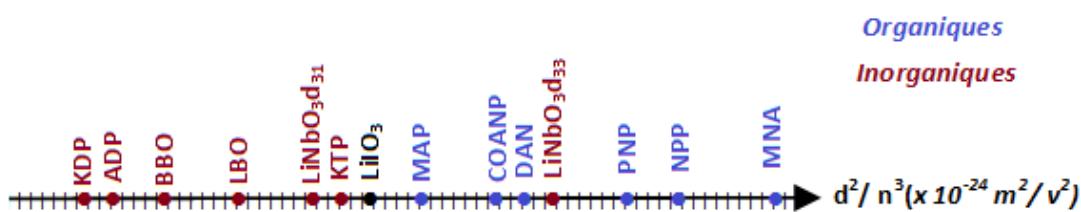


Figure II-1: Echelle comparative des coefficients non linéaires de différents matériaux

2-1- Les matériaux inorganiques pour l'optique non linéaire :

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 polarisable car déjà engagé dans de fortes liaisons chimiques. Leurs coefficients non linéaires sont donc relativement faibles. Toutefois le compromis transparence-efficacité stabilite les places en bonne position pour la réalisation de dispositifs non linéaire à l'échelle industrielle.

2-2- Les propriétés de certains cristaux inorganiques pour l'ONL :

Tableau II-1: Propriétés de certains cristaux inorganiques pour l'ONL [01].

Les composés	Nomenclature	Coefficients d_{ij} (Pm/V)
$\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$	Beta-borate de baryum	$d_{11} = 4.1$
KH_2PO_4	Le phosphate de monopotassium Dihydrogénophosphate de potassium	$d_{36} = 1$
LiB_3O_5	Triborate de Lithium	$d_{32} = 3.1$
LiNbO_3	Niobate de Lithium	$d_{31} = 13$
LiIO_3	L'iodate de Lithium	$d_{31} = 10$
KTiOPO_4	Titanyl phosphate de potassium	$d_{31} = 15$
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	Urée	$d_{14} = 3$

Les matériaux inorganiques d'ONL les plus utilisés sont constitués principalement de niobates, phosphates, borates ou encore les iodates qui font l'objet de ce travail de recherche en plus des chalcopyrites. De façon générale, on peut remarquer que les oxydes ont des coefficients d_{ij} tenseur de susceptibilité quadratique faible, ceci peut s'expliquer par le fait que les électrons de valence intervenant dans les mécanismes ONL et dans les liaisons iono-covalentes sont très peu polarisables.

2-3- Les matériaux organiques pour l'optique non linéaire :

La famille des matériaux organiques est très vaste, De nombreuses études sont menées sur les cristaux organiques moléculaires possédant des propriétés ONL [2, 3]. Les coefficients de susceptibilité non linéaire sont capables de dépasser ceux des matériaux inorganiques de plusieurs ordres de grandeur. Les composés organiques utilisés sont des molécules à transfert de charge intramoléculaire, permettant de générer une polarisabilité importante. De nombreuses recherches basées sur l'ingénierie moléculaire des systèmes conjugués ont permis d'obtenir de nouveaux matériaux ayant des termes de susceptibilités non linéaires très élevés [4, 5]. Cependant, au niveau industriel, aucun dispositif optique utilisant un matériau organique n'a été élaboré. Les limites de ces composés sont trop importantes pour pouvoir en faire une utilisation viable, les fenêtres de transparence sont beaucoup plus étroites que celles observées avec les composés inorganiques, le domaine s'étend jusqu'à 2 µm (domaine de vibration de la liaison C-H) [6, 7], de plus les structures cristallines obtenues ne sont assurées que par des liaisons intermoléculaires faibles (liaisons de Van der Waals ou des ponts d'hydrogène). Ainsi leurs propriétés physiques et stabilité chimique les rendent très difficiles à usiner.

Les matériaux organiques pour l'optique non linéaire (ONL) varient des polymères à cristaux moléculaires, cristaux liquides, composés organométalliques et de nouveaux hybrides nano composites organiques / inorganiques. L'intérêt récent des matériaux organiques pour des applications dans le domaine de l'optique, vient en premier lieu du fait que, par ingénierie moléculaire, il est aujourd'hui possible de conférer à un matériau des propriétés "sur mesures". Les matériaux massifs ou des structures en couches minces avec une non-linéarité élevée peuvent être facilement utilisés pour les dispositifs ONL et des applications comme les commutateurs optiques, modulateurs, dispositifs pour les processus de mélanges de fréquences, des capteurs optiques, des circuits intégrés optiques pour les télécommunications et l'informatique optique [8].

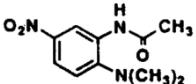
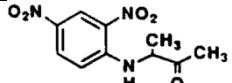
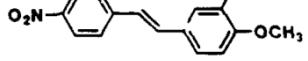
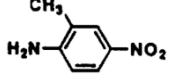
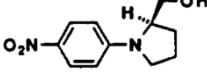
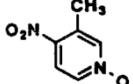
Récemment, beaucoup d'efforts ont été consacrés pour comprendre l'origine de la non-linéarité dans les systèmes et de relier les réponses non-linéaires optiques à la structure électronique et la géométrie moléculaire pour la conception et la fabrication des matériaux ONL d'hyper polarisabilité moléculaire importante [9, 10]. La conception la plus fréquente comprend des systèmes donneurs et accepteurs d'électrons reliés par un système π -conjugué (chromophores de type push-pull comme ceux étudiés dans le chapitre précédent) [11, 12]. Ainsi, la longueur des systèmes conjugués comprenant des groupements tels que le benzène, l'azobenzène, hétérocycles ou polyènes sont de facteurs essentiels contribuant à l'amélioration des effets non linéaires. Les propriétés physiques particulières de ces systèmes NLO sont régies par le degré élevé de délocalisation électronique le long de l'axe de transfert de charge.

En raison de leurs applications potentielles, dans les dispositifs photoniques, les propriétés optiques non linéaires des matériaux ont généré beaucoup d'efforts expérimentaux [13, 14] ainsi que des recherches théoriques [15, 16].

2-4- Les propriétés de certains cristaux organiques pour L'ONL :

Le tableau suivant comporte un groupe de molécules organiques qui représente des modèles efficace pour l'industrie de l'optique non linéaire, on donne aussi les mesures de l'hyperpolarisabilités et le coefficient de non linéarité de chaque composé. Ces données confirment la fiabilité de ces matériaux dans le domaine ONL.

Tableau II-2: Hyperpolarisabilités et coefficient de non linéarité de quelques matériaux [1].

Les composés	Structures	Coefficients d (pm/v)	Hyper Polarisabilités β (10^{-30} esu)
DAN 4-- (N, N-dimethyl1amino-3-acétamido nitrobenzène)		$d_{eff} = 27$	36
MAP 2,4- dinitro phényle-(l)-alanine méthyle ester		$d_{22} = 17$ $d_{22} = 18$ $d_{23} = 4$	22
MMONS (3-methyl-4-methoxy-4'-nitrostilbene)		$d_{33} = 140$ $d_{32} = 34$ $d_{24} = 82$	18
MNA (2-methyl-4-nitroaniline)		$d_{11} = 67$	19
NPP [N-(4-nitrophenyl)-(s)-prolinol]		$d_{21} = 84$ $d_{22} = 29$	45
POM (3-methyl-4-nitropyridine-N-oxide)		$d_{25} = 10$	8.5

3-Matériaux organiques type Push-pull :

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 ».

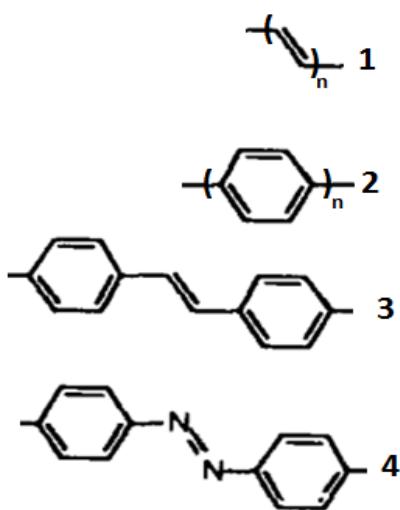


Figure II-2 : Exemples typiques de systèmes π conjugués pour les molécules « push-pull ». (1) polyènes, (2) polyphényles, (3) stilbène, (4) azobenzène.

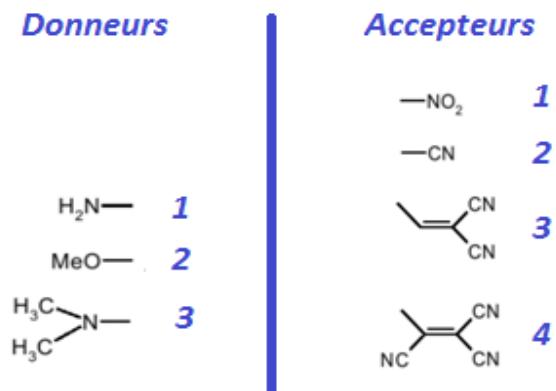
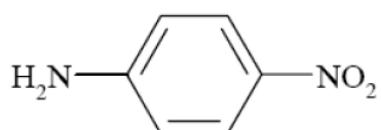


Figure II-3: Exemple de quelques groupements donneurs et accepteurs. D'électrons intervenant dans les molécules « push-pull ». Pour les donneurs : (1) Amino, (2) methoxy, (3) dimethylamino. Pour les accepteurs : (1) nitro, (2) cyano, (3) dicyanoéthényle, (4) tricianoéthényle.

La molécule nitro-aniline en position para représente un exemple typique de modèle « push-pull » actif dans le domaine de l'optique non linéaire



Les cristaux organiques utilisés sont constitués de molécules dites conjuguées à transfert de charges. Ce sont des molécules qui laissent la possibilité aux charges partielles de se déplacer le long des doubles liaisons. Ces chromophores dipolaires sont constitués d'un ensemble d'électrons π délocalisés (cycles aromatiques, doubles liaisons éthyléniques...) relié à un groupement électro-donneur (D) et à un groupement électro-accepteur (A)

L'activité de ces molécules s'est trouvée améliorée par des systèmes délocalisés plus longs. Lorsque ces molécules interagissent avec le champ électromagnétique incident, la mobilité des électrons est favorisée dans le sens D→A et atténuée dans le sens inverse (diode moléculaire).



Figure II-4: Représentation schématique d'une molécule « push-pull » constituée d'un groupement donneur d'électrons (D) relié par un système π conjugué à un groupement accepteur d'électrons (A).

4- Les cristaux moléculaires :

Les cristaux organiques utilisés sont constitués de molécules dites conjuguées à transfert de charges. Ce sont des molécules qui laissent la possibilité aux charges partielles de se déplacer le long des doubles liaisons. Ces chromophores dipolaires sont constitués d'un ensemble d'électrons π délocalisés (cycles aromatiques, doubles liaisons éthyléniques...) relié à un groupement électro-donneur (D) et à un groupement électro-accepteur (A).

La recherche de nouveaux cristaux est un domaine en pleine effervescence et reste une des sources d'innovation pour le développement des systèmes optiques et électroniques. Ces cristaux sont utilisés en effet dans la plupart des systèmes optique, électronique ou électro-optique dans les technologies de pointe. Enfin, des cristaux à propriétés non linéaires sont développés pour la réalisation de nouveaux convertisseurs de fréquence par doublage de fréquence ou accord de phase [17].

Les cristaux ont des paramètres concurrentiels avec les cristaux inorganiques largement utilisés comme les cristaux de KDP et les niobates, grâce au coût de préparation qui est moins élevé, à leur susceptibilité non-linéaire élevée et à leur biréfringence qui est suffisante pour l'utilisation comme convertisseurs de fréquence. Les cristaux organiques sont construits à partir de molécules conjuguées de type donneur/accepteur (D / A); et pour obtenir des cristaux non linéaires avec susceptibilité du second ordre élevée (cristaux non centrosymétrique), il est nécessaire d'utiliser des molécules à haute hyperpolarisabilité qui sont bien orientées dans une structure cristalline.

5- Les matériaux organiques métalliques :

Un complexe organométallique peut être défini comme un composé chimique comportant au moins une liaison métal-carbone (M-C). L'incorporation des métaux de transition (un métal de transition se définit par l'existence de sous-couches d ou f incomplètes pour l'un de ses états d'oxydation les plus stables) dans des matériaux fonctionnels induit une profonde modification des propriétés de ces matériaux. L'électronique moléculaire impliquant les composés organométalliques est actuellement très étudiée en raison de leurs applications potentielles et de leurs propriétés optiques, magnétiques et électroniques spécifiques. Il est par conséquent nécessaire de bien comprendre la structure électronique de ces complexes et les principaux modes de liaisons entre les métaux et les ligands courants. Les composés organométalliques sont connus pour l'utilisation comme catalyseurs dans les réactions chimiques.

D'une manière générale, les complexes organométalliques riches en carbone et contenant des chaînes π -conjuguées sont des matériaux intéressants pour l'étude des processus de transfert d'électrons.

6- Les molécules conjuguées :

Les molécules conjuguées sont des molécules présentant un fort transfert de charge par la présence d'un système d'électrons délocalisé qui permet de forts effets non linéaire. Les molécules présentant des cycles aromatiques (liaison π) ou des doubles liaisons sont de bons candidats pour la réalisation de tel système. La dissymétrie est réalisée en introduisant un groupement d'honneur (amine, méthyle...) et un groupement accepteur d'électrons (halogène, cyano...) de part et d'autre du système délocalisé.

Un tel schéma de principe permet le développement d'une grande variété de molécule conjuguée adapté à un ensemble important d'application spécifique par exemple il est possible de citer les molécules de 4-dimethylamino-4-Nitro stilbène (DANS) et de N-éthyle-(2-hydroxyethyl)-4 -(4-nitrophenylazo) aniline ou disperse (DR1), et dont les structures chimiques sont présentées. À ce type de molécules, souvent appelée molécule <push-Pull> qui est associé à des moments dipolaires élevé et des hyperpolarisabilités moléculaires importante leur conférant des propriétés non linéaires intéressantes et largement exploitées.

À partir de ces briques organiques élémentaires qu'on désigne d'une façon générique par le terme de <<chromophores>> l'obtention d'un matériau organique présentant une forte susceptibilité non linéaire du second ordre $\chi^{(2)}$ à l'échelle macroscopique nécessite que celui-ci cristallise dans un groupe non centrosymétrique dans le cas contraire les chromophores organiques distribuées aléatoirement dans le matériau induisent un effet moyen globalement nul. Cette contrainte est levée au cours des étapes de structuration du matériau. Dans une majorité des cas, le nom centrosymétrie est obtenu par la procédure de Poling, rendu possible grâce aux propriétés thermiques des matériaux organiques.

En portant le matériau à une température proche de la température de ramollissement, la mobilité des chromophores augmente, permettant leur orientation sous l'action d'un champ électrique extérieur.

7-Les polymères conjugués :

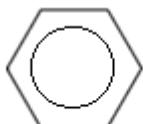
Un polymère est formé par la répétition d'une même entité (monomère) attachée aux unités voisines par le biais de liaisons chimiques covalentes. Cependant, les polymères organiques capables d'émettre de la lumière sont qualifiés de « conjugués » et ils sont issus de la répétition régulière de monomères 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 poly-acétylène dopé. Cette découverte fut couronnée par le prix Nobel de chimie en 2000 [18]. 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,... [19].

8- Les coefficients influençant l'Hyperpolarisabilité β :

8-1 Non Centrosymétrie :

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

Exemple:



Molécule centro-symétrique



molécule noncentro-symétrique

8-2 Effet de la force du groupement :

Matériau organique pour l'optique non linéaire et les dispositifs électro-optiques, dont la molécule comprend dans sa structure un groupe donneur d'électrons D et un groupe attracteur d'électrons A reliés par l'intermédiaire d'un système transmetteur d'électrons.

- Effet donneur et attracteur:**

Le tableau suivant regroupe les différents groupements attracteurs et donneurs aux extrémités du cycle benzène. On remarque que les valeurs des hyperpolarisabilités augmentent lorsqu'on utilise des groupements fortement attracteurs comme le groupement nitro. Ce radical chapeaute cette famille, la molécule devient très polarisée possédant un moment dipolaire important et la force du groupement nitro facilite l'attraction des électrons à leurs cotés. De cette façon la molécule après excitation par les champs électromagnétiques délocalise leur charge intramoléculaire rapidement au côté attracteur et marque une valeur élevée en β .

La mise en jeu de ces molécules par des fréquences lumineuses font passer ces produit dans un état d'excitation ou les électrons forment les liaisons interatomiques sur toutes les liaisons de type π ont priorité de repartir le transfert de charge intramoléculaire entre un donneur vers l'attracteur.

Tableau II.3: Groupements donneurs et attracteurs sur les extrémités de système de conjugaison. [1].

Composés	A	D	$\mu 10^{-18}(\text{esu})$	$\beta 10^{-30}(\text{esu})$
	$\text{SO}_2\text{C}_{10}\text{F}_{21}$	F	3.6	1.5
	$\text{SO}_2\text{C}_{10}\text{F}_{21}$	Br	3.5	2.0
	NO_2	OMe	4.6	5.1
	$\text{SO}_2\text{C}_{10}\text{F}_{21}$	N <i>Et</i> ₂	7.3	9.0
	NO_2	N <i>Me</i> ₂	6.4	12
	$\text{SO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$	OMe	7.8	14
	NO_2	OMe	4.5	28
	$\text{SO}_2\text{C}_3\text{F}_7$	OMe	6.0	9.1
	$\text{SO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$	OMe	5.9	11
	NO_2	OMe	4.5	9.2
	$\text{SO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$	N <i>Me</i> ₂	8.0	25
	NO_2	N <i>Me</i> ₂	5.5	50
	SO_2R_f^*	OMe**	5.5	14
	NO_2	OMe	4.6	17
	SO_2R_f^*	N <i>Me</i> ₂	7.4	35
	NO_2	N <i>Me</i> ₂	6.5	50

8-3 Effet de la conjugaison de cycle :

Si on augmente l'effet de conjugaison alors l'hyperpolarisabilité β augment et lorsqu'on utilise 2 fois le cycle stelbénique la molécule devient plus puissante.

Les cycles aromatiques facilitent le transfert à l'intérieur de cycle par effet de conjugaison, le nuage électronique ensuite sera forcément déplacé dans le sens de l'attracteur par l'intermédiaire du pont azoïque ou Stelbénique.

Tableau II-4: Effet de conjugaison sur les matériaux hybrides pour l'ONL [1].

Composés	M	X	Y ou n	$\mu 10^{-18}$ (esu)	$\alpha 10^{-23}$ (esu)	$\beta 10^{-30}$ (esu)
	Fe	H	COCH ₃	3.0	2.6	0.3
	Ru	Me	NO ₂	5.5	3.9	0.6
	Fe	H	1trans	3.6	4.4	34
	Fe	H	1cis	3.4	4.1	14
	Fe	Me	1	4.4	5.6	40
	Ru	H	1	4.5	4.2	16
	Fe	H	2	4.1	5.3	66

8-4 Effet de pont :

Dans ce cas on procède au même type de molécule sauf qu'on change le pont de chacune ; on remarque que lorsqu'on utilise un pont Stelbènique (C=C) on trouve des valeurs très puissantes par rapport au pont azoïque (N=N).

Donc on peut dire que l'effet du pont Stelbènique est plus prononcé que le pont azoïque.

Tableau II-5: Effet du pont sur la valeur β [1].

Composés	$\beta 10^{-30}$ (esu)
	73
	59.4
	62.1
	27.8

9- Activation des polymères dans l'ONL :

Les polymères actifs en optique non linéaire permettant de réaliser des matériaux susceptibles d'applications dans des dispositifs optoélectriques et des procédés de fabrications dans ces matériaux et polymères. Elle concerne, plus particulièrement, des polymères ou matériaux présentant une forte susceptibilité quadratique (x^2). Ces polymères ou matériaux peuvent également présenter une bonne susceptible cubique (x^3). En effet, pour être actif en optique non linéaire, et comme cela sera expliqué ci-dessous, un matériau doit avoir une susceptibilité d'ordre supérieur à 1 non nulle, et de préférence une susceptibilité d'ordre paire non nulle. On connaît déjà de nombreux polymères présentant la propriété d'être actif en optique non linéaire. Dans certains cas, cette activité est supérieure à celle des produits inorganiques couramment utilisés.

Les polymères utilisés en optique non linéaire possèdent généralement des groupements conjugués à électrons délocalisés qui leurs confèrent une valeur importante de la susceptibilité cubique (x^3).

Par ailleurs, pour certains polymères, comme ceux dont il est question dans la présente intervention, les groupements responsables de l'activité optique non linéaire sont non-centrosymétriques et ont une forte hyperpolarisabilité β . Ces groupements non centrosymétriques sont le plus souvent des groupements conjugués à transfert de charge dont l'orientation au sein du matériau par un champ électrique de polarisation rendant le matériau non centrosymétrique. Celui -ci possède alors une susceptibilité quadratique (x^2) non nulle. Jusqu'à présent, ces polymères étaient constitués par des polymères à chaîne classique, tel que des poliyoléfines, polyacrylates, poly-méthacrylates, polychloroacrylates ou polysiloxane, par exemple, sur lesquels étaient greffés de groupement polaires à transfert de charge [20].

À titre d'exemple : dans le poly méthyl méthacrylate

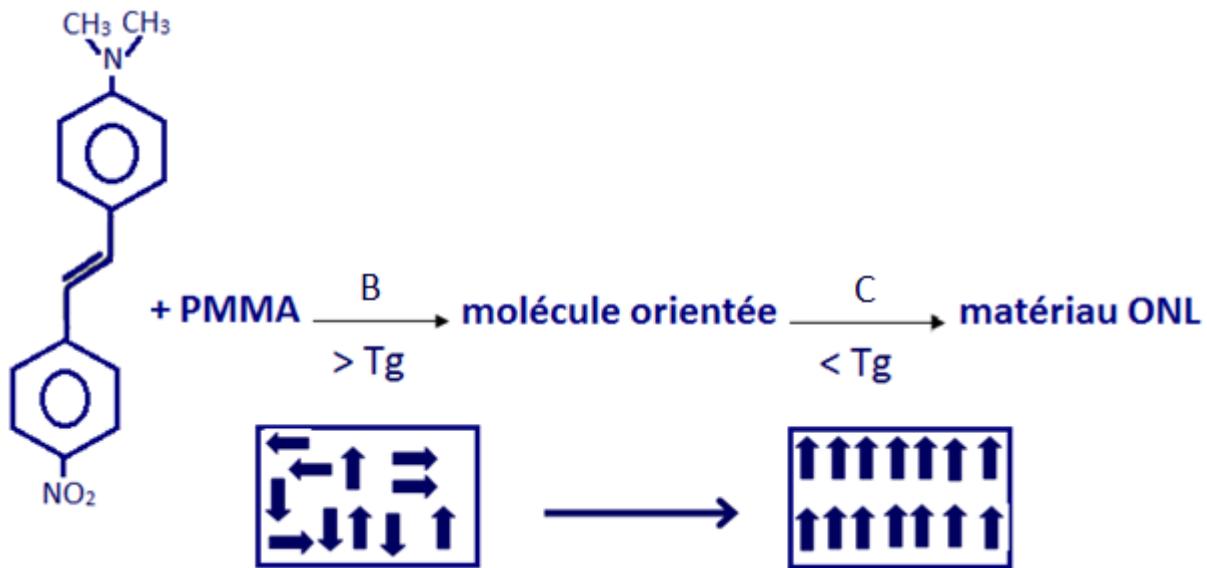
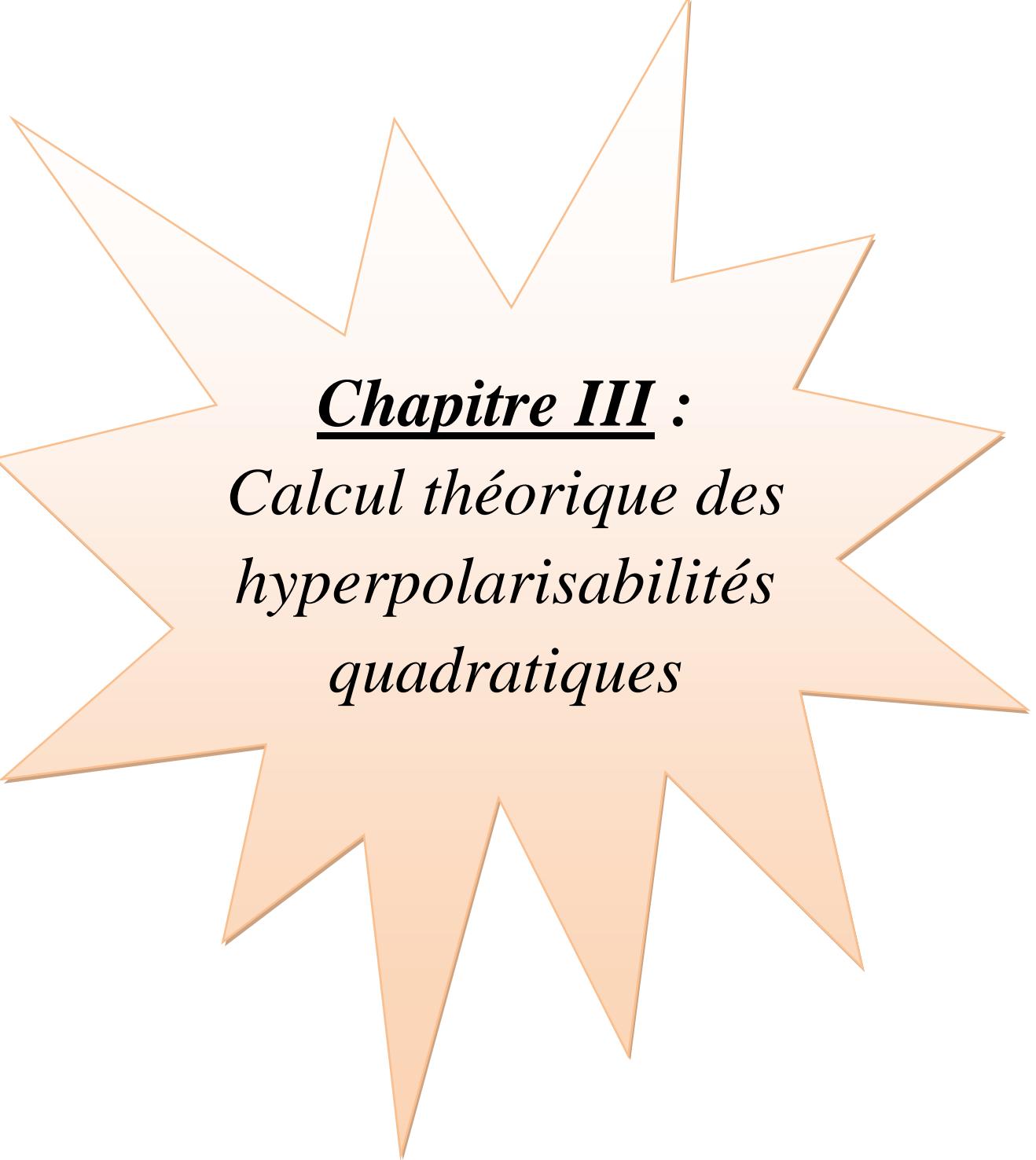


Figure II-5: Principe de modification de poly-méthyle méthacrylate par un matériau d'un model push-pull.

Références :

- [1]: Materials for Nonlinear Optics Chemical Perspectives EDITED BY Seth R. Marder, John E. Sohn, and Gaien I). LiUCKy ACS Symposium Series 455.
- [2]: A.C. Bean, C.F. Campana, O. Kwon, T.E. Abrecht-Schmitt, J. Am. Chem. Soc. 123, 8806. **2001**.
- [3]: B. Bentria, D. Benbental, Z. Hebboul, M. Bagieu-Beucher, A. Mosset, Z. Anorg. Allg. Chem. 631, 894. **2005**.
- [4]: D. Phanon, I. Gautier-Luneau, Z. Kristallogr. New Cryst. Struct 221, 243. **2006**.
- [5]: D. Phanon, A. Mosset, I. Gautier-Luneau, J. Mater. Chem. 17, 1123. **2007**.
- [6]: D. Phanon, A. Mosset, I. Gautier-Luneau, Solid State Sci. 9, 496. **2007**.
- [7]: C-F. Sun, C-L. Hu, X. Xu, J-B. Ling, T. Hu, F. Kong, X-F. Long, J-G. Mao, J. Am. Chem. Soc. 131, 9486. **2009**.
- [8]: Chemla, D. S.; Zyss, J. Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals; Academic Press: New York, **1987**.
- [9]: S.R. Marder, B. Kippelen, A.K.Y. Jen, N. Peyghambarian, Nature 388, 845. **1997**.
- [10]: J. Zyss, J.F. Nicoud, M. Coquillay, J. Chem. Phys. 81, 4160. **1984**.
- [11]: Sahraoui, B.; Nguyen Phu, X.; Salle, M.; Gorgues, A. Opt. Lett. **1998**, 23, 1811-1813
- [12]: El Ouazzani, H.; Iliopoulos, K.; Pranaitis, M.; Krupka, O.; Smokal, V.; Kolendo, A.; Sahraoui, B. J. Phys. Chem. B 2011, 115, **1944-1949**.
- [13]: M.D. Aggarwal, J. Choi, W.S. Wang, K. Bhat, R.B. Lal, A.D. Shield, B.G. Penn, D.O. Frazier, J. Cryst. Growth 204, 179 **1999**.
- [14]: M. Del Zoppo, M. Tommasini, C. Castiglioni, G. Zerbi, Chem. Phys. Lett. 87 **1998**.
- [15]: G. Maroulis, J. Mol. Struct. (Theochem) 633, 177. **2003**.
- [16]: H. Sekino, R.J. Bartlett, J. Chem. Phys. 98, 3022. **1993**.
- [17]: Thèse de Doctorat en Sciences Spécialité chimie GACEMI Aïssa
- [18]: A. J. Heeger, Angew. Chem. Int. Ed, 40, 2591, **2001**
- [19]: H. Ouazzani, Propriétés optiques non linéaires du deuxième et troisième ordre, thèse de doctorat, université d'Angers, France, **2012**.
- [20]: J.R.Hill, publié dans Electronics Lettres, Vol. 23, p. 700-701, **1987**.



Chapitre III :
*Calcul théorique des
hyperpolarisabilités
quadratiques*

1- Introduction :

L'excitation des matériaux organiques push-pull sous l'effet d'un champ électromagnétique permet de réaliser et de suivre facilement le transfert de charge intramoléculaire et la déformation électronique au sein de l'unité moléculaire. L'activité en optique non linéaire de ces matériaux trouve son origine dans les composés hyperpolarisables (chromophores). Les monomères étudiés présentent eux aussi sous l'effet d'un champ E une polarisation caractérisée spécialement par un coefficient de susceptibilité appelé hyperpolarisabilité du 2^{ème} ordre (β). Deux méthodes de calculs théoriques ont été exploitées pour déterminer ces coefficients DFT et AM1.

Ces deux méthodes peuvent contrôler les propriétés non linéaires l'hyperpolarisabilités de ces molécules, elles sont basées sur le squelette moléculaire non centro-symétrique.

2- Méthodes de calculs :

Deux différentes méthodes sont exploitées pour réaliser ces calculs par le programme Spartan version 5 : la géométrie **TDHF** et la géométrie **AM1**.

3- La géométrie TDHF (Time Dependent Hartree-Fock) :

Cette méthode est basée sur la théorie de Hartree-Fock dépendante 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 TDHF 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 se basant sur les orbitales moléculaires, cette méthode a l'avantage de donner toutes 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 statiques par DFT est maintenant maîtrisé. Il donne une illustration de la qualité des résultats (moment dipolaire, polarisabilité et Hyperpolarisabilité)) [5].

4- La géométrie AM1 (Austin Model 1) : [6].

Aucun accroissement du coût de temps n'a été remarqué lors du calcul théorique des propriétés non linéaires de molécules de grande taille. Ce modèle théorique ne prend pas en considération toutes les données expérimentales pour les sections intermédiaires de surfaces potentielles. Nous pensons que la méthode AM1 dans sa forme actuelle est la meilleure qui puisse réaliser des approximations plus proches des mesures expérimentales. Cette approche a été appliquée pour le calcul avec des temps 1000 fois plus courts que ceux avec des autres méthodes connues (NDDO, MNDO). [7]

5- Géométrie moléculaire :

Le schéma suivant représente la non centrosymétrie moléculaire qui est parfaitement réalisée pour les différentes structures synthétisées. $\alpha_1, \dots, \alpha_7$ représentent les angles de torsion entre les atomes constituants les différents types de liaisons intramoléculaires.

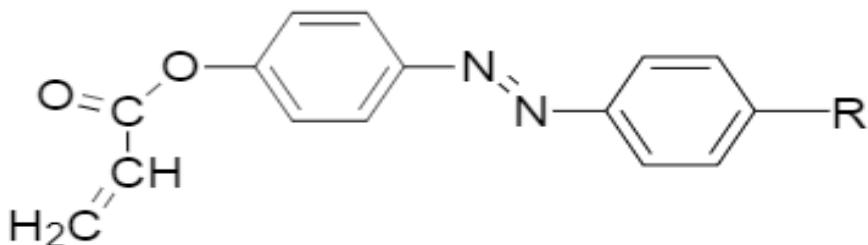


Figure III-1: Molécule de teste (M) des divers accepteurs

- ✓ Molécule G3 : R=CO₂C₂H₅
- ✓ Molécule G4 : R=SO₃H
- ✓ Molécule G5 : R=CO₂H

Tableau III-1: Les angles de torsion pour la série azoïque

		α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	α_6	α_7
G3	AM1	-4,79	-4,13	-45,73	-0,17	-1,46	179,77	44,07
	DFT/VWN/DN	-0,55	1,09	-4,84	0,94	-1,11	-178,26	5,69
G4	AM1	8,62	44,39	44,33	-0,79	-1,49	-178,87	-94,59
	DFT/VWN/DN	3,64	5,68	3,18	-1,27	1,41	-177,17	83,78
G5	AM1	-8,42	-29,59	-44,62	-0,55	-1,13	179,24	0,17
	DFT/VWN/DN	-1,87	-1,58	-11,72	-0,36	-3,42	178,94	-0,38

6- Résultats et interprétations :

D'après les valeurs des hyperpolarisabilités déterminées par les calculs AM1 et DFT des molécules de cette série azoïques sont présentés dans les tableaux III-1 et III-2, on peut dire que cette série présente des non linéarités puissantes, où les valeurs des coefficients β sont plus marquées avec les substituants les plus attracteurs. On a remarqué que les molécules étudiées sont très dissymétriques. On note des valeurs très élevées avec la 4-sulfonate, azobenzoate de vinyle à cause de leur force d'attraction.

Ces colorants azoïques répondent au modèle push-pull des matériaux de l'optique non linéaire. La conjugaison est assurée par l'existence de système biarylque, et par le pont azoïque N=N qui facilite le passage des électrons après excitation au deuxième noyau aromatique. Ce modèle moléculaire (push-pull) est l'un des meilleurs modèles qui possèdent des non linéarités très remarquables.

7- Géométrie AM1 transférée de Spartan version 5 vers Mopac 93 :

Les calculs sur les trois composés azoïques avec la géométrie AM1 transférée de Spartan version 5 vers Mopac 93 sont énumérés dans le tableau suivant :

Tableau III-2: Calcul par AM1 des coefficients d'hyperpolarisabilités β .

Energie eV	Beta		Beta		Beta	
	10 ⁻³⁰ esu	Au	10 ⁻³⁰ esu	Au	10 ⁻³⁰ esu	Au
1,2	20.00	2316	41.62	4818	31.30	3624
1,1	16.62	1924	33.31	3857	25.59	2963
1	14.30	1656	28.65	3317	22.22	2573
0,95	13.40	1552	26.91	3116	20.95	2426
0,9	12.62	1462	25.44	2945	19.86	2300
0,85	11.96	1385	24.18	2800	18.92	2191
0,8	11.39	1319	23.09	2673	18.11	2097
0,75	10.88	1260	22.14	2563	17.40	2015
0,7	10.44	1209	21.30	2466	16.79	1944
0,6	9.72	1126	19.93	2308	15.76	1825
0,5	9.17	1062	18.88	2186	14.98	1735
0,4	8.75	1014	18.09	2095	14.39	1666
0,3	8.45	979	17.51	2028	13.95	1616
0,2	8.24	955	17.12	1982	13.65	1581
0,1	8.12	941	16.88	1955	13.47	1561
0,0001	8.09	937	16.81	1946	13.43	1555
	G3= COOH _{C₂H₅}		G4= SO ₃ H		G5=COOH	

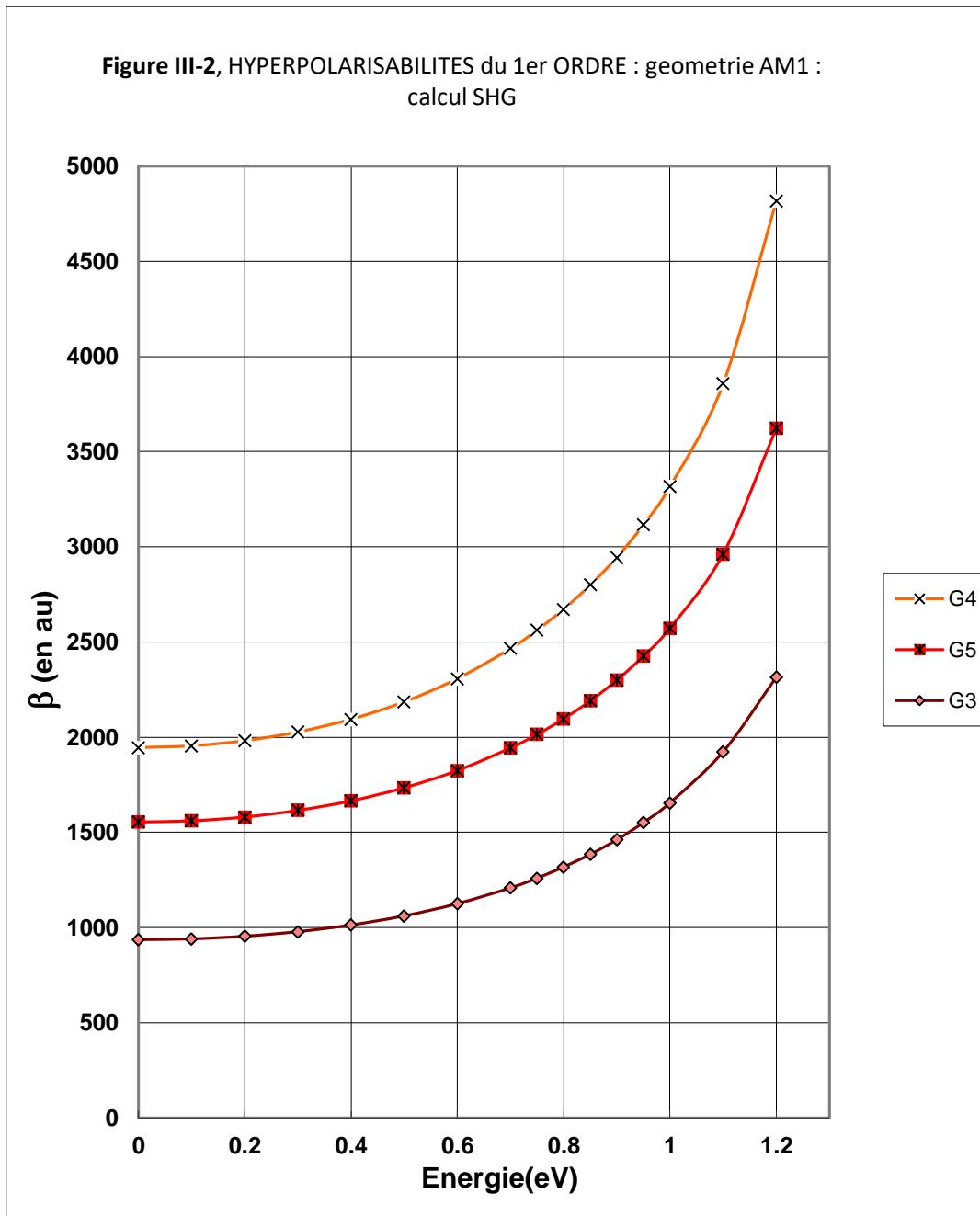
8- Géométrie DFT/VWN/DN transférée de Spartan version 5 vers Mopac 93 :

Le tableau qui suit comporte le calcul des coefficients de polarisation quadratique des composés azoïques cités en haut, ces composés présentent des valeurs très remarquables avec l'excitation des champs appliqués.

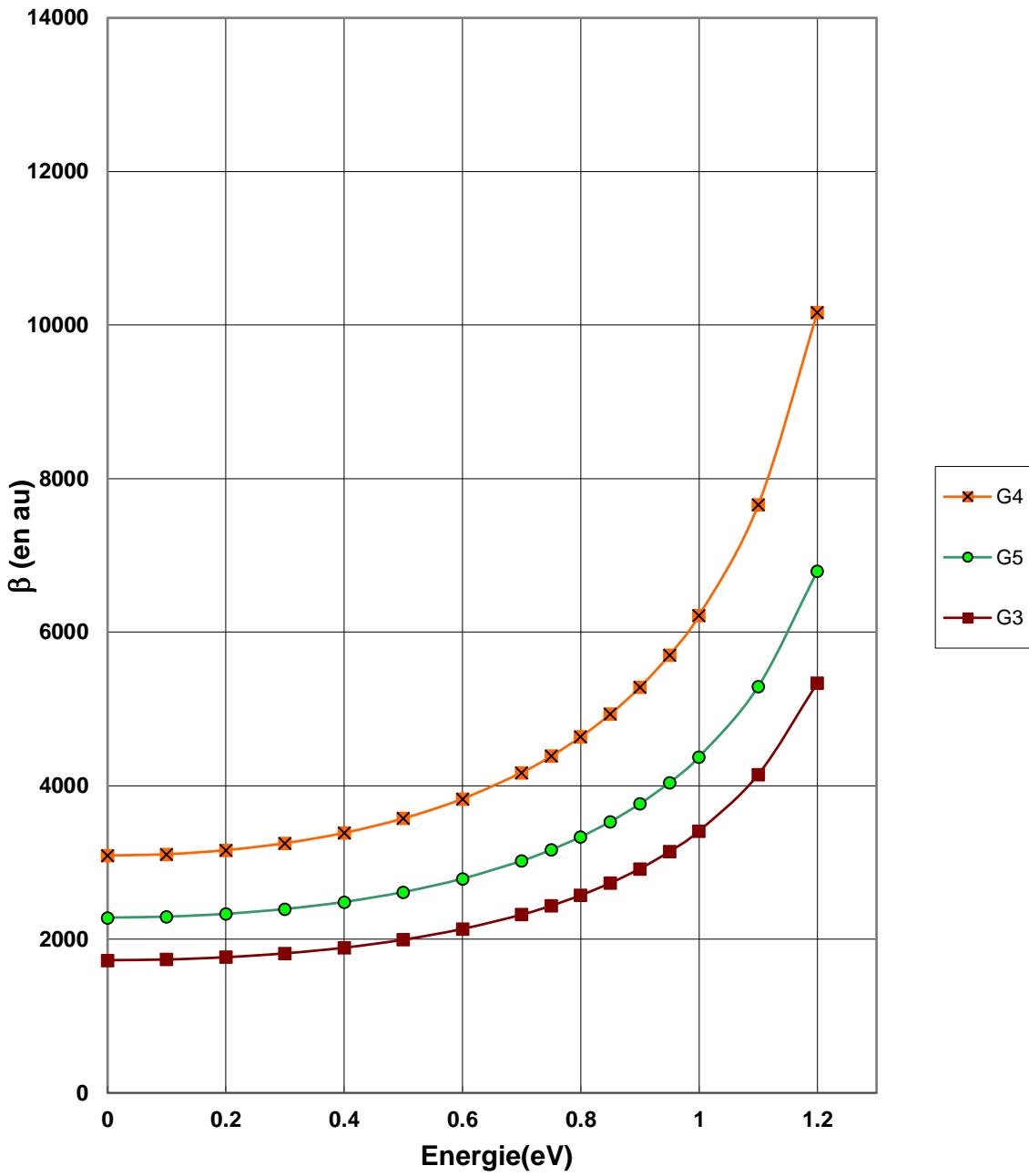
Tableau III-3 : Calcul par DFT des coefficients d'hyperpolarisabilités β .

Energie eV	Beta		Beta		Beta	
	10^{-30} esu	Au	10^{-30} esu	Au	10^{-30} esu	Au
1,2	46.13	5340	87.79	10163	58.72	6797
1,1	35.82	4147	66.15	7658	45.72	5293
1	29.48	3413	53.71	6218	37.81	4377
0,95	27.16	3144	49.29	5706	34.93	4043
0,9	25.23	2921	45.65	5284	32.53	3766
0,85	23.62	2734	42.61	4933	30.53	3534
0,8	22.24	2575	40.07	4638	28.82	3336
0,75	21.07	2439	37.90	4387	27.37	3168
0,7	20.06	2322	36.04	4172	26.11	3023
0,6	18.45	2136	33.09	3830	24.11	2791
0,5	17.24	1996	30.88	3575	22.61	2617
0,4	16.34	1892	29.26	3387	21.49	2488
0,3	15.70	1818	28.10	3253	20.70	2396
0,2	15.27	1768	27.32	3162	20.15	2333
0,1	15.01	1738	26.86	3109	19.83	2296
0,0001	14.94	1729	26.71	3092	19.73	2284
	G3= COOHC ₂ H ₅		G4= SO ₃ H		G5=COOH	

Nous essayons par la suite de tracer les valeurs des hyperpolarisabilités en fonction de champs appliqués à l'excitation nous avons obtenu les tracés suivants :



**Figure III- 3, HYPERPOLARISABILITES du 1er ORDRE : geometrie DFT
: calcul SHG**



On remarque que les valeurs de l'hyperpolarisabilités augmentent avec la valeur de champs d'excitation, cette augmentation commencera faiblement et agrandira lorsque les valeurs de l'énergie appliquée deviendront importantes décrivant une fonction non linéaire. Ce qui signifie que nos matériaux répondront favorablement aux champs supérieurs.

On remarque aussi que les hyperpolarisabilités avec le calcul par la géométrie DFT sont plus prononcées en termes de valeurs numériques, ceci revient aux approximations que fait cette méthode. La DFT prendra en considération la planéité des molécules, ainsi l'existence de pont azoïque favorisera le transfert de charge intramoléculaire au côté de pole attracteur. Le nuage électronique de cette densité optique transférée sera dotant plus élevé et plus étendu en utilisant la DFT, ceci sera encouragé par l'existence des liaisons π de cycle benzène.

9- Autres caractéristiques des matériaux push pull :

La conjugaison et l'existence des radicaux donneurs et attracteurs aux extrémités de chaque unité moléculaire confèrent à ces matériaux (push pull) un effet batôchrome sur les bandes d'absorptions en UV-Visible [8]. Cette architecture moléculaire facilite le déplacement des électrons à partir du pôle donneur vers le pôle attracteur.

Le déplacement des électrons le long de ces molécules organiques conjuguées leurs acquit des conductivités appréciables. Nous présentons dans le tableau suivant les valeurs calculées des moments dipolaires de nos composés azoïques à partir des deux géométries DFT et AM1. Ces calculs ont été effectués seulement pour une énergie incidente de 1.2 eV du rayon laser.

Tableau III-4 : Calcul théorique des différentes grandeurs des matériaux organiques.

		Energie DFT en au	chaleur de Formation (Kcal/mole)	Moment Dipolaire Debyes	Hyperpolarisabilités (au)	
					dynamique(TDHF) Mopac93 (à 1,2eV)	Statique Mopac6
G 3	AM1		-32,35	6,62	2316	937
	DFT	-1096.66		7,54	5340	1729
G 4	AM1		-68,95	7,67	4318	1946
	DFT	-1452.38		7,82	10163	3092
G 5	AM1		-39,88	4,69	3624	1555
	DFT	-1018.80		3,59	6797	2284

$$\text{Energie DFT} = E = \hbar \omega_{\max} \quad (\omega_{\max} : \text{fréquence de résonance de la molécule})$$



Figure III-4: Histogramme d'hyperpolarisabilités des composés azoïques.

On remarque que le groupement sulfonate présente une valeur puissante en hyperpolarisabilité que leurs partenaires, donc la force du groupement attracteur est favorable dans ce modèle moléculaire. Le groupement COOC₂H₅ est considéré comme le plus faible dans cette série. On note aussi que les calculs avec DFT sont toujours plus significatifs par rapport à AM1.

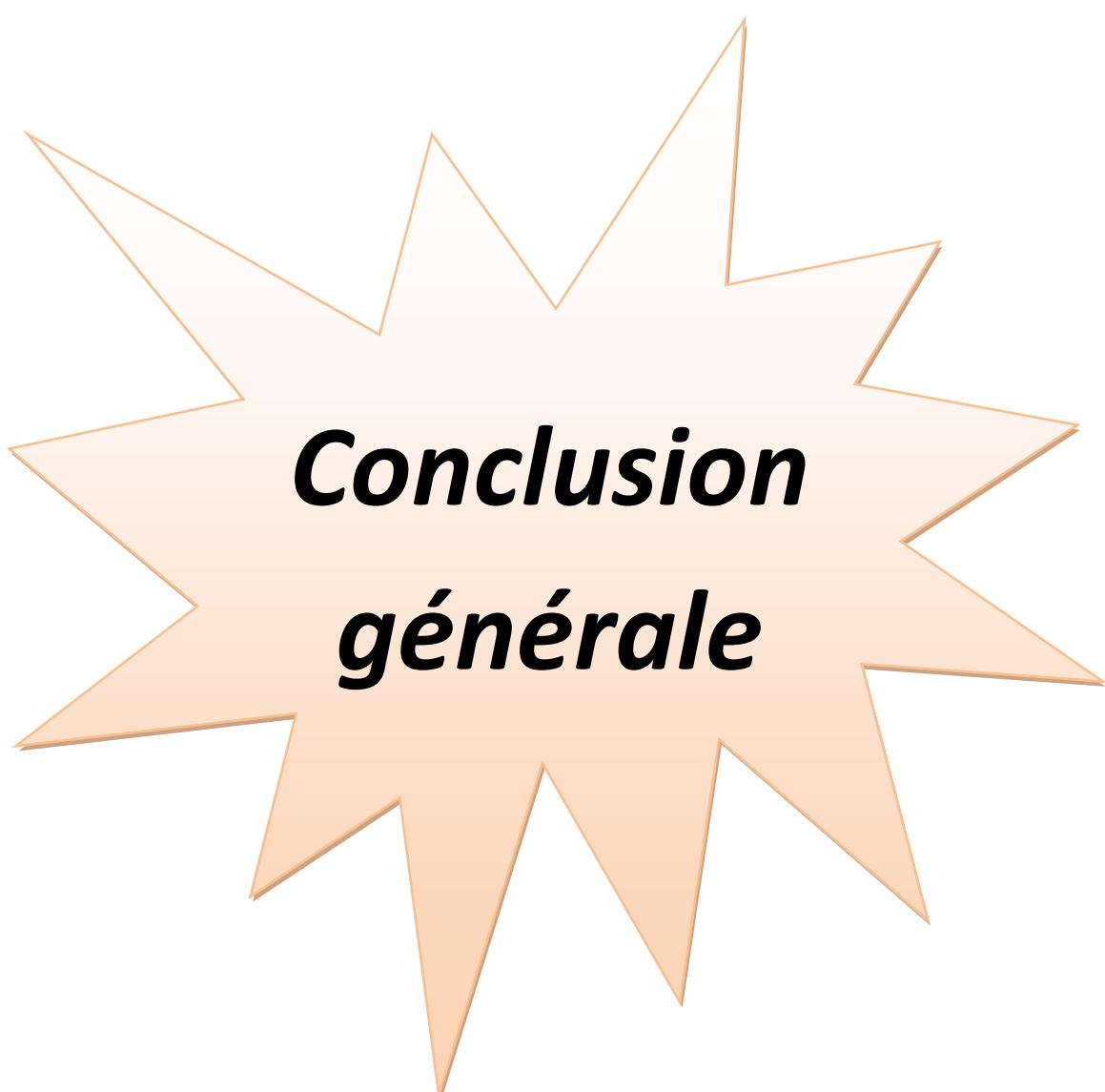
10- Conclusion :

Les résultats des calculs théoriques de l'hyperpolarisabilités sont meilleurs en utilisant la géométrie DFT/VWN/DN. Cette dernière donne des structures plus planes que la géométrie AM1. Elle conduit à des valeurs de β pour toutes les énergies presque deux fois plus fortes pour ces molécules. Seul les composés contenant les radicaux (attracteurs, donneurs) forts possèdent les moments dipolaires les plus élevées.

Nos composés azoïques sont traités comme étant le model parfait pour l'optique non linéaire et obéissant au model push-pull favorablement. Avec ces valeurs et cette réponse parfaite nos matériaux sont estimés être de bons candidats pour les applications dans des dispositifs de l'optique non linéaire.

Références :

- [1]: M.Dupuis.J.A.Montgomery, J.Comput. Chem.14.1347.**1993**.
- [2]: S.P.karna, P., P., P. N.Prasad and M.Dupuis, J.Chem.Phys.1171.**1991**.
- [3]: H.A.Kurtz, Int, J.Quantum Chemistry Symp, 24.791.**1990**.
- [4]: H.Sekino, R.J.Barlet, J.Chem.Phys, 85,976.**1986**.
- [5]: H.Sekino, Can, J.Chem, 70,677, **1992**.
- [6]: S.P.karna, P., A.T.Yeates, Nonlinear Optical Materials, Amercian Chemical Society. **1996**.
- [7]: Y.Daoudi, P.J.Bonifassi, Curent Frend in Computational Chemistry,5 and 6 November, **1999**.
- [8]: M.Boutaleb, K.Guemra, Journées d'études sur les matériaux et leurs applications, Univ USTO Oran, 4et 6 October **1999**.



Conclusion générale

Tout au long de ce travail, nous avons réussi à réaliser une étude théorique sur les propriétés d'optiques non linéaires et ses effets sur une classe des matériaux organiques. Cette étude montre l'efficacité de ce type de matériau dans l'industrie d'optique non linéaire, et suivre la polarisation et la modification structurale apporté sur l'ensemble des composés présentés après excitation avec les fréquences lumineuses lasers.

Dans un premier temps, nous avons constaté que les matériaux organiques sont estimés à être des bons candidats pour les applications ONL. Ceci revient à leurs modes de fabrications qui utilisent la synthèse organique comme un outil d'élaboration. Nous avons allongé et justifie le squelette moléculaire en utilisant deux systèmes aromatiques benzéniques liés entre eux par un pont azoïque. On a joué sur deux groupements l'un est attracteur l'autre est donneur aux extrémités de système biarylque pour faire orienter le transfert de charge intramoléculaire vers le coté attracteur et rendre le matériau facilement polarisable.

Nous avons mené notre approche par un calcul théorique des hyperpolarisabilités quadratiques, en utilisant deux méthodes géométriques AM1 et DFT. Ceci permettra de faire une corrélation entre la structure moléculaire de composé et l'énergie de champ d'excitation. On a constaté que les composés azoïques sont traités comme étant le modèle parfait pour l'optique non linéaire

D'après nos résultats, on a démontré que pour atteindre des propriétés intéressantes pour l'ONL il faut utiliser un squelette moléculaire adéquat et enrichi par des chromophores qui assurent la conjugaison au sein de chemin polarisable.

A la fin, nos perspectives restent ouverts sur des chaines moléculaires plus planes et comportant un groupe diversifié des radicaux attracteurs et donneurs. Nous penserons à réaliser le calcul par d'autres méthodes géométriques.

Etude des effets de la force de groupement sur les propriétés non linéaire des dérivées Acrylazobenzène

Résumé

- À travers cette étude, nous avons approfondi nos connaissances à la théorie d'ONL.
- Nous avons pris une classe des matériaux push-pull de dérivées acrylazobenzène.
- Notre calcul sur l'hyperpolarisabilité quadratique a montré plusieurs paramètres qui influent sur les résultats. Nous proposons les deux méthodes de calculs AM1 et DFT.

Mots clés : ONL, push-pull, acrylazobenzène, force de groupement.

Summary

Through this study, we have deepened our knowledge to the theory of ONL. We learned a class of push-pull materials from acrylazobenzène derivatives. Our calculation on quadratic hyperpolarizability showed several parameters that affect the results. We propose the two calculation methods AM1 and DFT.

Key words: ONL, push-pull, acrylazobenzène, grouping force.

ملخص

من خلال هذه الدراسة ، تطرقنا لمعرفة و لدراسة البصريات غير الخطية. خلال ذلك تعرفنا على فئة من مواد من نوع الدفع والشد لمشتقات الأكريلازوبنزين ، وأظهر حسابنا على فرط الاستقطاب التربعي العديد من العوامل التي تؤثر على النتائج. وذلك بطريقتين حسابيتين :
AM1 و DFT

الكلمات المفتاحية: البصريات غير الخطية ، الدفع والشد ، أكريلازوبنزين ، قوة التجمع.