

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE - Dr. TAHAR MOULAY DE SAIDA

FACULTE DES SCIENCES



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : CHIMIE

Option : Chimie théorique et computationnelle

Par

Guerine Ahlam

Sur le thème

Susceptibilité électrique de quelques phosphazènes

Soutenu le /09/2021 devant le jury composé de :

BRAHIM Houari	Président	Pr	U . Saida
HADJI Djebar	Rapporteur	M.C.A	U . Saida
YAHYA CHERIF Fatima	Examinatrice	M.C.B	U . Saida

Année Universitaire 2020 - 2021

Remerciement

Ce mémoire est le résultat d'un travail de recherche de quelque mois. 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.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de modélisation et méthodes de calcul de la faculté des sciences de l'université de Saïda sous la direction du monsieur Hadji Djebbar, maitre de conférences à l'université – Dr Moulay Taher de Saïda. Je suis très heureuse de pouvoir lui exprimer ici ma profonde et déférente gratitude pour m'avoir suivi mon travail durant ces mois, pour son savoir, son expérience et surtout sa disponibilité permanente durant ces mois, ses conseils, ses encouragements qu'il m'a sans cesse prodigués.

Monsieur Brahim Houari professeur à l'université – Dr Moulay Taher de Saïda m'a fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire, je l'en remercie particulièrement.

Je suis très reconnaissante envers M^{lle} Yahiya Cherif Fatima, maitre de conférences à l'université Dr Taher de Saïda, pour avoir acceptée de juger mon travail. Veuillez accepter mes plus vifs remerciements pour votre présence dans ce jury et soyez assurés de tout mon respect.

Je remercie tous les enseignants contribuent à notre formation académique. Les professeurs de l'université – Dr. Moulay Tahar de Saida.

Dédicace

A mon père, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir.

A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur ; maman que j'adore.

Aux personnes dont j'ai bien aimée la présence dans ce jour, à tous mes frères et mes sœurs, je dédie ce travail dont le grand plaisir leurs revient en premier lieu pour leurs conseils, aides, et encouragements.

Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, qui étaient toujours à mes côtés, et qui m'ont accompagné durant mon chemin université, mes aimables amis, collègues d'étude.

Table des matières

Introduction Générale.....	8
Introduction	8
Chapitre 1 : Les dérivés de phosphazènes.....	9
1.1 Introduction	
1.2 Fonction phosphazène	
1.3 Synthèse des phosphazènes	
1.3.1 Les monophosphazènes	
1.3.2 Les polyphosphazènes	
1.4 Les propriétés physiques des phosphazènes	
CHAPITRE 2	21
METHODOLOGIE.....	21
2.1 Les méthodes de chimie quantique	21
2.1.1 Équation de Schrödinger	21
2.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer	23
2.2 Méthode Hartree-Fock	25
2.2.1 Les équations Hartree-Fock.....	25
2.2.2 Approximation LCAO de systèmes à couches fermées	27
2.3 La fonctionnelle B3LYP	28
2.4 Les bases d'orbitales atomiques	29
2.4.1 Bases minimales	29
2.4.2 Bases étendues	29
2.5 Polarisabilité et hyperpolarisabilité	31
2.5.1 Généralités sur le moment dipolaire.....	31
2.5.2 La polarisabilité	33
2.5.3 L'hyperpolarisabilité du premier ordre β	35
2.5.4 Exemples des phénomènes optiques nonlinéaires	37
CHAPITRE 3	39
RESULTATS ET DISCUSSIONS	39
1. Introduction	39

3.2. Détails des calculs.....	39
3.4. Propriétés ONL de phosphazènes cycliques (NPX ₂) _n (n = 3; X = H, F, Cl, et Br).	
3.4.1 Moment dipolaire	40
3.4.2 Polarisabilité	41
3.4.3 Hyperpolarisabilité	42
3.5 Analyse orbitélaire des phosphazènes	
Conclusions	
Références	52

Liste des abréviations

ONL : Optique nonlinéaire.

SHG : Génération de seconde harmonique

ω : Fréquence.

β : Hyperpolarisabilité.

ϵ_0 = La permittivité diélectrique du vide.

μ_0 : Le moment dipolaire permanent dans l'état fondamental.

α_{ij} : Le tenseur de polarisabilité.

μ : Moment dipolaire.

E : Champ électrique appliqué.

HOMO : L'orbitale la plus haute occupée.

LUMO : L'orbitale plus basse vacante.

Gap : La différence énergétique

H : L'hamiltonien électronique.

W : Energie du système en l'absence du champ électrique

$\langle \alpha \rangle$: Polarisation moyenne.

$\Delta\alpha$: Anisotropie de la polarisation

eV: Electron volt

esu : unité électrostatique.

AO: Orbitale atomique

DFT: La théorie de la fonctionnelle de la densité

B3LYP: Becke – 3 paramètres – Lee, Yang, Parr.

MO: Molecular Orbital.

Liste des tableaux

Tableau 1. Les valeurs des polarisabilité moyenne et l'hyperpolarisabilité HRS des dérivés de phosphazènes obtenus à différentes fonctionnelles avec la base 6-311+G(d,p).

Tableau 2. β_{HRS} en u.a. Les énergies E_{HOMO} , E_{LUMO} , et les $\text{Gap}|HOMO-LUMO|$ en kcal/mole des phosphazènes étudiés obtenues au niveau CAM-B3LYP/6-311+G(d,p).

Liste des figures

Fig. 1 Le polydichlorophosphazène

Fig. 2 Exemple d'un polyphosphazènes

Fig. 3 Structure de l'hexachlorocyclophosphazène

Fig. 4 Motif répétitif $(-RR'P=N-)_n$

Fig. 5 Formes mésomères d'un phosphazène

Fig. 6 Structure géométrique de la fonction phosphazène et nature de l'interaction π

Fig. 7 Le cyclophosphazène trimer et tétramère

Fig. 8 Les zones à traiter dans la conception d'une base

Fig. 9 Principe de polarisation

Fig. 10 Principe de la génération de second harmonique

Fig. 11 Structures de phosphazènes $(NPX_2)_n$ ($n = 3$; X = H, F, Cl, et Br)

Fig. 12 $\langle \alpha \rangle$ des dérivés de phosphazènes $(NPX_2)_n$ ($n = 3$; X = H, F, Cl, et Br) obtenus avec de différentes fonctionnelles utilisant la base 6-311+G(d,p).

Fig. 13 β_{HRS} du triphosphazènes (H) obtenus avec de différentes fonctionnelles utilisant la base 6-311+G(d,p).

Fig. 14 β_{HRS} du tribromophosphazènes (Br) obtenus avec quatre fonctionnelles utilisant la base 6-311+G(d,p).

Fig. 15 β_{HRS} du trichlorophosphazènes (Cl) obtenus avec de différentes fonctionnelles utilisant la base 6-311+G(d,p).

Fig. 16 β_{HRS} du trifluorophosphazènes (F) obtenus avec de différentes fonctionnelles utilisant la base 6-311+G(d,p).

Fig. 17 β_{HRS} en u.a. et le $\text{gap}|HOMO-LUMO|$ en eV de dérivés de phosphazènes obtenus au niveau CAM-B3LYP/6-311+G(d,p).

Fig. 18 Les orbitales HOMO et LUMO des phosphazènes obtenues au niveau CAM-B3LYP/6-311+G(d,p).

Introduction Générale

Introduction

Les propriétés d'optique nonlinéaire (ONL) ont été signalés à partir de l'année 1875. En effet, le domaine de l'optique non linéaire ne s'est développé qu'après l'invention du LASER [1]. Plusieurs applications ont été découvert, en particulier en photonique [2-3]. L'étude de ces propriétés nécessite la compréhension des interactions entre la matière et les champs électrique. Les premiers matériaux utilisés dans ce domaine sont basés sur les molécules type inorganiques [5,6]. Les performances de ces phosphazènes peuvent présenter des limites et ne plus répondre aux exigences de fonctionnement des dispositifs à partir desquels ils sont fabriqués. Les matériaux organiques et inorganiques comme le cas de nos phosphazènes, possèdent de nombreuses propriétés tels que le faible coût, la facilité de mise en œuvre, la faible constante diélectrique, la très grande largeur de bande passante, et la résistance à des conditions extrêmes pour remplacer les cristaux inorganiques.

La synthèse et la préparation de dispositifs a des propriétés ONL ou des effets électro-optiques nécessite un travail d'optimisation de ce type de propriétés moléculaires. Plusieurs propriétés affectent les hyperpolarisabilité d'une molécule pour fournir une réponse

nonlinéaire importante comme l'alignement des molécules dans les matériaux. Cet alignement doit avoir lieu de manière à permettre aux propriétés moléculaires des interférences constructives. Ceci exige un fort moment dipolaire des molécules. Ainsi l'optimisation de l'hyperpolarisabilité, avec une valeur élevée pour le moment dipolaire sont donc les conditions essentielles pour l'élaboration d'une molécule servant de base pour un matériau ONL.

L'objectif de ce mémoire consiste à étudier théoriquement le moment dipolaire, la polarisabilité, et l'hyperpolarisabilités du premier ordre d'une série de phosphazènes cycliques. Les type de composés possèdent des facilités de synthèse [7,8] et une stabilité particulière [9]. Ce qui fait de ces matériaux de très bons candidats à des applications de l'optique nonlinéaire. La fonctionnalisation des polyphosphazènes est dictée par les bonnes propriétés ONL dans d'autres polymères [10-12].

Par ce travail on souhaite contribuer à l'orientation de la recherche de composés inorganique possédant des propriétés ONL qui reste aujourd'hui un sujet de recherche important. En effet, pour atteindre des résultats importants, les phosphazènes cycliques doivent être présents en grande quantité dans grand classe des composés inorganique [13,14].

Le mémoire est organisé en trois chapitres :

Chapitre 1 : Les dérivés de phosphazènes

Dans *le premier chapitre* nous présentons les caractéristiques générales des phosphazènes, leurs types comme les phosphazènes cycliques et les phosphazènes linéaires. On doit aborder aussi les caractéristiques physicochimiques des phosphazènes cycliques, on intéresse beaucoup plus aux propriétés physiques et chimiques de phosphazènes cycliques et même des phosphazènes linéaires.

Chapitre 2 : Méthodologie

Dans *le deuxième chapitre* on a deux parties :

Dans la première partie, nous citons quelques notions théoriques de base, qui concernent la résolution de l'équation de Schrödinger et aussi l'approximation de Born Oppenheimer. Puis, on détail les méthodes de chimie quantique utilisées lors de ce travail, telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité dite DFT. La fonctionnelle B3LYP a été pris en considération dans cette partie.

La deuxième partie sera consacrée aux notions des moments du moment dipolaire, de la polarisabilité et de l'hyperpolarisabilité du premier ordre. On doit aborder aussi quelques

exemples des phénomènes optiques nonlinéaires. Parmi lesquelles, on cite la génération de second harmonique (GSH).

Chapitre 3 : Résultats et discussions

Dans *le troisième chapitre*, nous abordons l'étude des propriétés optiques linéaires et d'optiques nonlinéaires d'une série de phosphazènes cycliques. L'effet de la substitution avec différents groupements tel que le groupe d'hydrogène H et d'halogènes comme (Cl, Br, et F) a été pris en considération sur les grandeurs électriques calculables. Nous rassemblons les différents résultats obtenus soit avec les fonctionnelles DFT utilisées dans ce travail et leurs discussions.

Les résultats de cette étude théorique peuvent servir aux chimistes expérimentateurs, soit à confirmer certaines caractéristiques expérimentales d'optique nonlinéaire, soit à obtenir de nouvelles informations sur des propriétés nonlinéaires difficilement accessibles pour les chimistes ou les physiciens dans le domaine de l'optique nonlinéaire.

À la fin de ce chapitre, une analyse des orbitales moléculaires frontières les plus connus qui sont les HOMO, LUMO a été faite. La relation entre la différence énergétique entre ces orbitales noté $\text{gap}_{\text{HOMO-LUMO}}$ et l'hyperpolarisabilité du premier ordre β a été discutée en détail.

Cette étude nous a permis d'aboutir à quelques conclusions que nous avons regroupées dans la dernière partie de ce mémoire, en même temps que quelques perspectives.

CHAPITRE 1

Généralités sur les phosphazènes

1.1 Introduction

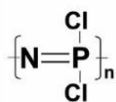
Un développement considérable depuis ces dernières années a été marqué dans le domaine des phosphazènes. Les phosphazènes ont connus depuis où l'on a réussi à préparer les polychlorophosphazènes linéaires. Ce type de composés inorganiques à chaînes linéaire ou cyclique comme nos composés formés par la liaison P=N (répétition d'atome de phosphore et d'azote avec liaisons $(P=N)_n$). Les polyphosphazènes, par substitution ont conduit à toute une gamme de matériaux aux propriétés exceptionnelles. L'étude sur ce type de composés phosphazènes remonte en date de 1834. Lorsque constituent une classe importante de composés inorganiques . Il existe de nombreux composés phosphazènes allant des oligomères aux polymère d'où les synonymes iminophosphzenes ou d'imides de phosphine. En système organique le terme phosphazène est souvent utilisé pour désigner une sous-classe de composés

dans les quels l'atome de phosphore est lié à trois autres atomes d'azote . la stabilité de ce type de coposé est l'un des caractéristiques les importante.

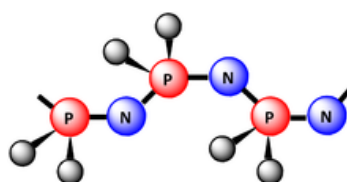
Les iminophosphorés sont des analogues phosphorés des ylures de phosphore sont des puissants donneurs en particulier pour les métaux durs. Les phosphazènes présentent des caractéristiques physiques et chimiques hautement personnalisables qui dépendent des substituants liés à l'atome de phosphore. Ainsi, ils existent une large application dans une variété de domaines impliquant leur utilisation dans les batteries rechargeables, les membranes et les lubrifiants, les cristaux liquides, les agents anticancéreux, les réactifs antibactériens. La protonation a lieu au niveau d'un atome d'azote à double liaison. Ils sont donc des composés des liaisons PN insaturés contenant du phosphore. L'utilisation des cyclophosphazènes comme modificateurs de polymère est examinée, avec un souci particulier de leur exploitation en tant qu'allongeurs de chaîne polyvalents. Les phosphazènes ayant la structure générale $R_3P=NR$, les phosphazènes ont d'abord été appelés polymères phosphonitriliques. Plus tard, le nouveau nom a été conçu comme suit : Phosph pour indiquer la présence du phosphore, az pour celle de l'azote et ene pour signaler la double liaison P=N. Ils sont donc des composés des liaisons PN insaturés contenant du phosphore. Comme cela est habituel avec des polymères, ils peuvent avoir la structure cyclique ou structure en chaînes linéaires.

Depuis quelques années, l'industrie des polymères s'intéresse à la mise en œuvre de nouveaux matériaux à base de polymères inorganiques et particulièrement aux polyphosphazènes et polyorganophosphazènes. En effet, le développement de la chimie des polymères organiques vers la recherche de nouveaux matériaux thermostables et ignifuges est limité par la nature même des macromolécules à structure carbonée. Les composés macromoléculaires polyphosphazènes possèdent, quant à eux, d'excellentes propriétés physiques et chimiques : résistance au feu, aux agents chimiques, propriétés thermoplastiques et élastomères, ... etc.

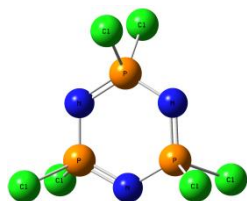
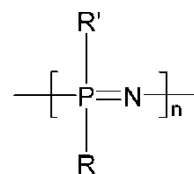
L'exceptionnelle adaptabilité des polyphosphazènes aux objectifs d'applications en fait une famille particulière dans le domaine de la chimie macromoléculaire. Le choix des groupements latéraux portés par l'atome de phosphore permis de rendre leurs propriétés modulables.

**Fig. 1** Le polydichlorophosphazène

Le polydichlorophosphazène $(-\text{N}=\text{PCl}_2-)_n$ est le composé de base de pour tous les polyphosphazènes (Fig. 1). L'extrême réactivité des atomes de chlore, portés par le phosphore est un avantage pour greffer des substituants organiques ou inorganiques très variés. Cependant, cette propriété chimique est un désavantage pour manipuler ce composé du fait de son extrême sensibilité à l'eau atmosphérique.

**Fig. 2** Exemple d'un polyphosphazènes

La chimie des phosphazènes remonte à 1834 quand Liebig et Wöhler ont isolé une petite quantité de produit cristallin à partir d'une réaction de l'ammoniac avec le pentachlorure de phosphore [15]. En 1864 Gladstone et Holmes ont proposé sa formule moléculaire : $(\text{NPCl}_2)_3$ [16,17]. En 1895, Stokes a proposé une structure cyclique de ce composé (Fig. 3) [18]. Les polyphosphazènes cycliques et les polyphosphazènes linéaires sont caractérisés par un motif répétitif $(-\text{RR}'\text{P}=\text{N}-)_n$ dans lequel l'azote est trivalent et le phosphore pentavalent (Fig. 4).

**Fig. 3** Structure de l'hexachlorocyclophosphazène**Fig. 4** Motif répétitif $(-\text{RR}'\text{P}=\text{N}-)_n$

La taille de cycle pour les dérivés cycliques varie de trois à une quarantaine d'unités alors que les dérivés polyphosphazènes linéaires peuvent avoir jusqu'à 15.000 unités [19,20]. Des

études sur des réactions de substitution avec différents groupements et d'hydrolyse de chlorocyclophosphazènes ont été effectuées [21-24].

1.2 Fonction phosphazène

On peut décrire la fonction phosphazène sous deux formes mésomères limites : la première, sans séparation de charge et une liaison double azote-phosphore, et la deuxième, avec séparation de charge et une liaison simple azote-phosphore (Fig. 5).



Fig. 5 Formes mésomères d'un phosphazène

Les données expérimentales des rayons X montrent que la structure est mieux représentée par la forme I sans séparation de charge (Fig. 6). La longueur de la liaison P-N est en effet comprise entre 1,54 et 1,64 Å. Cette distance est inférieure à la somme des deux rayons covalents qui est de 1,84 Å, ce qui prouve son caractère multiple [25]. L'azote est hybridé sp^2 , avec un angle P-N-R' d'environ 120° tandis que le phosphore possède un environnement tétraédrique avec des angles d'environ $109,5^\circ$ entre les substituants R (Fig. 6) [26,27].

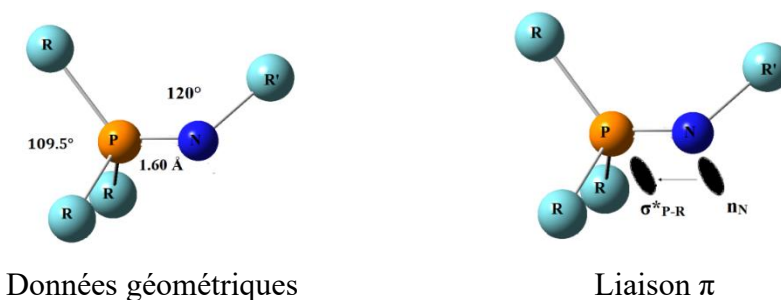


Fig. 6 Structure géométrique de la fonction phosphazène et nature de l'interaction π

Plusieurs études théoriques ont soutenu cette représentation par des calculs qui montrent une population de recouvrement significative entre le phosphore et l'azote. Paradoxalement, la barrière de rotation autour de la liaison phosphore-azote est relativement faible d'environ 8 kcal/mol, et le moment dipolaire important d'environ 5 D [28], ce qui est en faveur de la forme ionique (forme II).

1.3 Synthèse des phosphazènes

Le premier phosphazène qui est le polychloro et polyorganophosphazène linéaire a été synthétisé par Allcock et Coll [29]. Aussi, les La plupart de ces travaux sont d'ailleurs antérieurs à ceux de Allcock et Coll relatifs à la synthèse des premiers polychloro et polyorganophosphazènes linéaires.

Les chimistes ont proposé de nombreuses approches synthétiques envisageables pour accéder aux phosphazènes. Parmi lesquelles, on cite les plus utilisées et qui sont la réaction de Staudinger et la réaction de Kirsanov. Ces deux réactions permettent l'obtention de monophosphazènes. Dans la très grande majorité des cas, les phosphines servent de briques élémentaires à la construction des phosphazènes, seule la « source » d'azote varie. Ce sont des azides qui sont utilisés dans l'approche développée par Staudinger et des amines dans celle de Kirsanov.

1.3.1 Les monophosphazènes

Les monophosphazènes ce sont des composés du type $R_3P=NR'$, ($R=Cl, OR'', Ar, \dots$ etc). Ils peuvent être préparés en utilisant l'approche développée par Staudinger ou celle de Kirsanov. La méthode de Staudinger est l'approche la plus directe pour préparer les monophosphazènes nommés aussi les iminophosphoranes est la méthode de Staudinger [30]. Cette méthode dont les premiers éléments connus dans la littérature remontent à 1919, repose sur la condensation d'un azide et d'une phosphine (Schéma 1). Le mécanisme de H. Staudinger a entièrement été explicité et vérifié par une étude théorique utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [31].

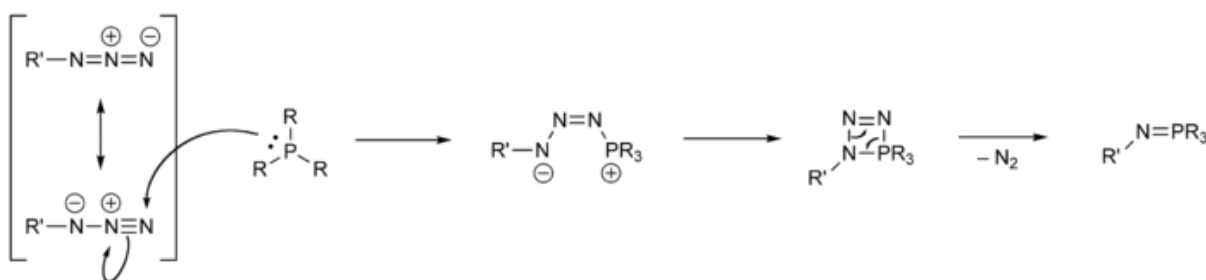
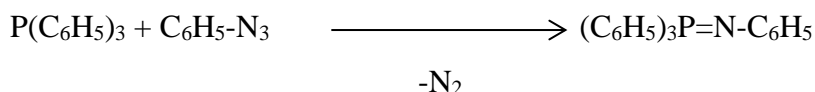


Schéma 1 Réaction de Staudinger

Exemple : la réaction d'un Azide $R-N_3$ avec R_3P avec R représente le groupement $-C_6H_5$



La deuxième méthode c'est la méthode de Kirsanov. Le principe de base de la réaction de Kirsanov a été découvert par ce dernier en 1950 à la suite du mélange de pentachlorure de phosphore et de phenylsulfonamide [32-35]. Le N-phénylsulfonylimino-P,P,P trichlorophosphorane obtenu, a été converti en N-phénylsulfonylimino-P,P,P triphénylphosphorane par action du bromure de phénylmagnésium (Schéma 2). Comparée à la méthode de Staudinger, cette approche présente par ailleurs, l'énorme avantage d'exploiter les amines primaires comme source d'azote pour construire le motif phosphazène.



Schéma 2 Réaction de Kirsanov

Exemple : la réaction d'un dihalotriphénylphosphènes avec des amines aromatiques

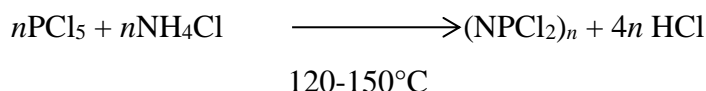


Bien que les monophosphazènes R₃P=NR' aient été décrits dès 1919 par H. Staudinger et J. Meyer [30], leur chimie ne s'est vraiment développée que depuis ces trente dernières années [36,37]. Les monophosphazènes réagissent essentiellement par le doublet libre de l'azote, en tant que nucléophiles ou bases. Ce sont effectivement des bases neutres remarquables. Les monophosphazènes sont les analogues azotés des ylures de phosphore, ils réagissent pareillement avec de nombreux dérivés carbonylés pour former une imine (au lieu d'un alcène) par une réaction dite d'Aza-Wittig [38,39]. Cette réactivité, décrite dès les premiers travaux de Staudinger [30], a trouvé de nombreuses applications comme la synthèse de cycles azotés [38,27]. Les monophosphazènes sont aussi de plus en plus utilisés comme ligands en chimie de coordination [40].

1.3.2 Les polyphosphazènes

1.3.2.1 Les polychlorophosphazènes

La représentation simple du polydichlorophosphazènes est faite par $(\text{N}=\text{PCl}_2)_n$, n pouvant atteindre jusqu'à 10^4 . Ceux-ci sont préparés comme suit :



Les polydichlorophosphazènes cycliques : trimère, tétramère, ...etc, sont préparés en utilisant des conditions différentes. Le cyclotriphosphazène $(\text{NPCl}_2)_3$ est préparé par le chauffage de 150 à 300°C. Cependant le chauffage à des températures plus élevées (350 à 360°C) provoque le clivage et la dépolymérisation du produit.

Le cyclotriphosphazène trimère et le cyclotétraposphazène tétramère sont les plus étudiés des phosphazènes cycliques [41] (Fig. 7).

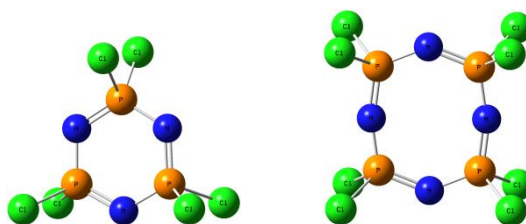


Fig. 7 Le cyclophosphazène trimer et tétramère

1.3.2.2 Les poly(organophosphazènes) (POPZ)

Les organophosphazènes constituent une famille ayant pour structure commune comme les phosphazènes une chaîne linéaire dans laquelle s'alternent les atomes de phosphores P et d'azotes N. Lorsque chaque atome de phosphore porte deux groupements organiques (alcoxy, amino, aryloxy, aryloxy lié à un acide phosphonique ... etc), le phosphazène correspondant est appelé organophosphazène. Ces composés présentent des masses moléculaires variables pouvant atteindre des valeurs élevées correspondant parfois à des enchainements de l'ordre de 15000 motifs. Leur préparation s'effectue généralement en trois étapes : la synthèse d'un précurseur, la polymérisation ou la polycondensation de ce précurseur qui conduit à la formation du polydichlorophosphazène $(\text{N}=\text{PCl}_2)_n$ et la substitution des atomes de chlore

dans ce dernier par des groupements organiques qui permet d'obtenir les polyorganophosphazènes notés POPZ.

C'est H. N. Stokes qui le premier en 1897 [42] synthétisa le PCPZ par polymérisation thermique de l'hexachlorocyclotriphosphazène $(\text{NPCl}_2)_3$. Malheureusement le polymère obtenu se présentait alors sous la forme d'un gel élastomère insoluble rapidement hydrolysable, et donc inapte à une quelconque application.

En stoppant la réaction de polymérisation à 50% de conversion. C'est H. R. Allcock [20], en 1964, améliora le procédé de H. N. Stokes, ce qui lui permit en évitant la réticulation d'obtenir le premier organophosphazène linéaire, et ainsi de réaliser les premières réactions de substitution conduisant aux organophosphazènes. R. D. Jaeger et *al* en 1982 [43], ont proposé une nouvelle voie d'accès au POPZ qui repose sur la polycondensation en solution du N-dichlorophosphoryle P-trichloro monophosphazène $\text{Cl}_2(\text{O})\text{PN}=\text{PCl}_3$. Ce monomère s'obtient avec un rendement et une pureté élevée par réaction de PCl_5 sur un sel d'ammonium. Cette polycondensation, qui s'effectue avec élimination de l'oxychlorure de phosphore POCl_3 , peut être conduite jusqu'à conversion totale avec un taux de gel négligeable.

L'intérêt de ce procédé tient au fait qu'il est possible de contrôler la masse moléculaire de l'organophosphazène formé (de 3×10^4 à 1×10^6), à l'inverse du procédé précédent qui ne permet d'obtenir que des hautes masses. Ces deux méthodes de préparation ont donné lieu à un développement industriel de la part des sociétés ethyl corporation aux états-unis (polymérisation de $(\text{NPCl}_2)_3$ et Atochem en France (polycondensation de $\text{Cl}_2(\text{O})\text{PNPCl}_3$).

Le procédé de polycondensation a été modifié par C. W. Allen et *al* en 1999 qui a réalisé la synthèse du polyorganophosphazène en une seule étape à partir de PCl_5 et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ en absence du solvant [44]. En effet, pratiquement tous les nucléophiles pouvant être substitués aux atomes de chlore des composés phosphorés, peuvent également l'être dans le cas du polyorganophosphazène à l'exception cependant des organométalliques (magnésiens-lithiens), pour lesquels la réaction de substitution s'accompagne d'une dégradation de la longueur de chaîne.

1.4 Les propriétés physiques des phosphazènes

Les propriétés physiques des phosphazènes dépendant des facteurs suivants :

- Dépendent à la fois des caractéristiques inhérentes au squelette phosphazène $-(\text{P}=\text{N})-$.
- La flexibilité inhérente au squelette est conservée dans le cas de petits substituants.

- Et ainsi, dépendent de l'unicité ou de la pluralité des substituants.
En effet, ce type de composés possède souvent de remarquables propriétés physiques et chimiques, parmi lesquelles, on peut citer les suivantes :
- Un squelette non carboné.
- Une flexibilité de la chaîne qui résulte de l'absence de substituent sur l'atome d'azote.
- Une alternance des liaisons simples et doubles.
- Un grand choix possible de la nature des substituants R1 et R2 qui entraîne une très grande diversité de propriétés et donc des applications potentielles.
- Possibilité de la cristallisation pour les polyorganophosphazènes porteurs d'un seul type de substituant que ceux portant des substituants différents.
- Leurs stabilités thermiques (de 300 à 400°C) sont comparables à celles des polymères organiques. C'est une caractéristique principale pour ce type de polymères phosphazènes.
- Les composés organophosphazènes peuvent être utilisés pour former des polymères hybrides dans lesquels le phosphazène est lié de manière covalente au polymère organique

Les polyorganophosphazènes linéaires sont actuellement abondamment étudiés du point de vue synthèses [22,43,45-51], propriétés [52-55] et applications [56,57] et surtout dans le domaine de l'optique nonlinéaire [58-65]. Le squelette linéaire non carboné de phosphazène (-P=N-) confère en effet à ce large domaine de polymères des propriétés mécaniques et ignifuges uniques. D'autre part, le choix des groupements latéraux liés à la chaîne principale de phosphazène permet de moduler ces propriétés selon les besoins à satisfaire.

La majorité des études expérimentales sur la synthèse et l'étude des propriétés optiques nonlinéaires des polyorganophosphazènes ont été effectuées par H. R. Allcock et *al.* Parmi lesquelles on cite celles de H. R. Allcock et leur collaborateur A. A. Dembek [66,67], pour vérifier l'efficacité des polyorganophosphazènes dans le domaine de l'optique nonlinéaire. Ils ont greffé plusieurs types de groupements organiques sur les atomes de phosphore. Ces auteurs ont mesuré les coefficients des propriétés optiques nonlinéaires ONL du premier et de deuxième ordre. Ils ont mesuré les coefficients de la génération de second et de troisième harmonique (GSH, GTH) ainsi que d'autres paramètres comme l'index de réfraction. Les résultats montrent l'efficacité de ce type de polymères dans le domaine de l'optique nonlinéaire ONL.

Dans la présente étude, nous souhaitons de calculer et d'étudier les propriétés structurales, d'optique linéaire et d'optique nonlinéaire ONL pour des phosphazènes. Trois séries ont été étudiées, une série de phosphazènes cycliques, une série de phosphazènes linéaires avec des groupements alkyles et une série de phosphazènes linéaire avec des groupements phosphoniques. Les résultats de calcul ont été comparés avec celles dans la littérature pour les mêmes phosphazènes et des phosphazènes similaires. Cette démarche a conduit à la mise au point d'une nouvelle activité de ce type de phosphazènes, qui est l'activité en optique nonlinéaire. Cette propriété ajoutée aux différentes propriétés physicochimiques de ce type de composés.

CHAPITRE 2

METHODOLOGIE

2.1 Les méthodes de chimie quantique

Les méthodes de chimie quantiques sont basées sur la distribution des électrons dans l'espace. Ces électrons sont décrits par une fonction d'onde Ψ , qui peut être déterminée en même temps que l'énergie du système, par la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces informations nous donnent après quelques manipulations plusieurs propriétés. Comme le moment dipolaire, la polarisabilité, la charge portée par chaque atome et aussi la densité électronique.

2.1.1 Équation de Schrödinger

La mécanique quantique postule la dualité onde-particule de la matière et définit une particule comme une onde, c'est à dire, distribuée à travers l'espace plutôt que possédant une trajectoire bien définie. L'état de la particule est complètement bien décrit par la donnée de sa fonction d'onde, le physicien autrichien Schrödinger proposait une équation pour trouver la fonction d'onde d'un système. L'évolution au cours du temps t du système de N particules avec leurs positions symbolisées par r , décrit par sa fonction d'onde $\Psi(r_1, r_2, r_3)$ est déterminée par l'équation suivante :

$$H\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t) = -i\hbar \frac{\partial \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t)}{\partial t} \quad (2.1)$$

qui est appelée équation de Schrödinger dépendante du temps, avec H l'hamiltonien du système. Il s'agit là d'une équation différentielle du deuxième ordre très difficile à résoudre dans le cas général. Elle représente l'équivalent en mécanique quantique de l'équation de Newton en mécanique classique ($F = m\gamma$) et permet de connaître l'évolution dans le temps d'un système donné. Pour un atome, ou une molécule isolée (pas de champs externes variables en fonction du temps, forces gravitationnelles faibles et négligeables, interaction entre les électrons et les spins nucléaires non prise en considération), les forces qui sont à l'origine d'un potentiel ne dépendent que des coordonnées des particules et sont indépendantes du temps. Dans ce cas les solutions $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t)$ peuvent s'écrire :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t) = \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) e^{-iEt/\hbar} \quad (2.2)$$

Où E est l'énergie associée à la fonction d'onde $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$, obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (2.3)$$

Qui n'est autre que l'équation aux valeurs de l'hamiltonien H . Les fonctions Ψ_i solutions de l'équation 2.3 sont appelées états stationnaires du système associé aux énergies E_i . L'état Ψ_0 associé à l'énergie la plus basse E_0 est appelé état fondamental du système.

A l'équation 2.3 de Schrödinger, pour un système de N noyaux et n électrons indépendante du temps, où E est l'énergie et H l'hamiltonien du système, correspond l'hamiltonien non relativiste du système de charges ponctuelles :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_k^n \nabla_k^2 - \sum_k^n \sum_v^n \frac{Z_v e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kv}} + \frac{1}{2} \sum_k^n \sum_{l \neq k}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kl}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_v^N \frac{\nabla_v^2}{M_v} + \frac{1}{2} \sum_k^n \sum_\mu^N \frac{Z_\nu Z_\nu e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{kl}} \quad (2.4)$$

$$H = T + V_{ne} + V_{ee} + T_n + V_{nn} \quad (2.5)$$

Où ∇_k^2 est le Laplacien du k^{ime} électron :

$$\nabla_k^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \quad (2.6)$$

Le même formalisme est appliqué à ∇_k^2

$\hbar = h/2\pi = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ où h est la constante de Planck ;

ϵ_0 est la constante de permittivité du vide, avec $4\pi \epsilon_0 = 1,11256 \cdot 10^{-10} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$; m est la masse de l'électron, e est la charge de l'électron ;

M_v est la masse du noyau v ;

r_{kv} est la distance séparant le k^{ime} électron du n^{ime} noyau ;

r_{kl} est la distance séparant le k^{ime} électron du l^{ime} noyau ;

$R_{\mu\nu}$ est la distance séparant les noyaux μ et ν dont les charges sont respectivement $Z_{\mu e}$ et $Z_{\nu e}$.

Les cinq termes de l'équation 2.5 sont respectivement :

1. Énergie cinétique des électrons, (T)
2. Énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux, (V_{ne})
3. Énergie de répulsion électrostatique entre électrons, (V_{ee})
4. Énergie cinétique des noyaux, (T_n)

et finalement

5. énergie de répulsion électrostatique entre les noyaux, (V_{nn})

Par la suite les unités atomiques seront utilisées ; l'unité de longueur est le Bohr $a_0 = 0.5292$, l'unité des charges est relative à l'électron e , l'unité de masse est la masse de l'électron m_e ; on obtient alors $m_e = 1$, $e = 1$ et $4\pi \epsilon_0 = 1$.

2.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approche de Born-Oppenheimer est fondée sur le fait que les électrons, dont la masse est beaucoup plus faible que celle des noyaux, se déplacent beaucoup plus rapidement que ces derniers. En d'autres termes, ils s'adaptent presque instantanément aux positions des noyaux. Leur comportement n'est donc pratiquement pas modifié par les faibles déplacements des noyaux, que l'on peut considérer comme figés dans leurs positions instantanées. On considère donc que les électrons se déplacent dans un champ de noyaux figés, ce qui permet de poser :

$$H = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad (2.7)$$

donc

$$\Psi(r, R) = \Psi_R(r) \varphi_r(R) \quad (2.8)$$

avec

$$H_e \Psi(r, R) = E_e \Psi(r, R) \quad (2.9)$$

et

$$H_n \varphi_r(r, R) = E_n \varphi_r(r, R) \quad (2.10)$$

Où $\Psi(r, R)$ est la fonction d'onde totale à n électrons et N noyaux ; $\Psi_R(r)$ est la fonction d'onde électronique correspondant à un jeu de positions R de noyaux figés, mais pas forcément à l'équilibre ; $\varphi_r(R)$ est la fonction d'onde nucléaire, décrivant le mouvement des noyaux ; r et R symbolisant les coordonnées des électrons et des noyaux, respectivement.

La fonction d'onde électronique $\Psi(r)$ ne dépend pas du mouvement des noyaux, mais seulement de leurs positions.

Dans cette approche, l'énergie cinétique des noyaux peut être négligée, tandis que la répulsion entre les noyaux peut être considérée comme constante. Ainsi, si l'on remplace $\Psi(r, R)$ par $\Psi_R(r) \varphi_r(R)$ dans l'équation de Schrödinger (équation 2.3), on obtient :

$$\begin{aligned} H \Psi_k(\vec{r}) \varphi(R) &= -\frac{1}{2} \frac{\partial \Psi_R(\vec{r})}{\partial \vec{r}^2} \varphi(\vec{r}) + V_{ne} \Psi(\vec{r}) \varphi(\vec{r}) + V_{ee} \Psi_R(\vec{r}) \varphi(\vec{r}) \\ &- \sum_v^N \frac{1}{2M_v} \frac{\partial \Psi_R(\vec{r})}{\partial \vec{R}} \Psi_R(r) - \sum_v^N \frac{1}{2M_v} \left(2 \frac{\partial \Psi_R(\vec{r})}{\partial \vec{r}} \frac{\partial \varphi(\vec{r})}{\partial \vec{R}} + \frac{\partial^2 \Psi_R(\vec{r})}{\partial \vec{R}^2} \varphi(\vec{r}) \right) \\ &+ V_{nn} \Psi_R(\vec{r}) \varphi(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.11)$$

$$\begin{aligned} H \Psi_R(\vec{r}) \varphi(R) &= (T_e + V_{ne} V_{ee}) + \Psi_R(\vec{r}) \varphi_r(\vec{r}) + (T_{nn} + V_{nn}) \Psi_R(\vec{r}) \varphi(\vec{r}) \\ &= (E^e + T_{nn} + V_{nn}) \Psi_R(\vec{r}) \varphi_r(\vec{r}) = E \Psi_R(\vec{r}) \varphi_r(\vec{r}) \end{aligned}$$

$$H^e \Psi_R(\vec{r}) = E^e \Psi_R(\vec{r}) \quad (2.12)$$

avec

$$H^e = -\frac{1}{2} \sum_k^n \nabla_k^2 - \sum_k^n \sum_v^N \frac{Z_v}{r_{kv}} + \frac{1}{2} \sum_k^n \sum_{l \neq k}^N \frac{1}{r_{kl}} \quad (2.13)$$

Cette équation ne contient plus que des termes cinétiques relatifs aux électrons, des termes d'interactions électron-noyau et électron-électron.

La résolution de l'équation de Schrödinger pour ce hamiltonien électronique mène aux fonctions d'ondes électroniques. Une fonction d'onde électronique donnée dépend paramétriquement des coordonnées nucléaires, dans le sens où, pour un différent choix de ces paramètres, on obtient différentes fonctions d'ondes électroniques.

2.2 Méthode Hartree-Fock

L'approximation orbitalaire décrit la fonction d'onde à n électrons comme un produit de n fonctions d'espace et de spin associées à chaque électron (ou spin-orbitales).

Ceci est valable pour un modèle de particules indépendantes où le terme de répulsion interélectronique de l'hamiltonien est omis. L'équation de Schrödinger à n électrons peut être séparée en n équations à un électron. Cependant la fonction d'onde à n électrons décrite de cette manière ne satisfait pas au principe de Pauli (les électrons sont des fermions), car elle n'est pas asymétrique sous une permutation de deux électrons. Ce problème est levé par la description de la fonction d'onde comme un déterminant de Slater construit à partir des n spin-orbitales (les n spin-orbitales Ψ proviennent des $n/2$ orbitales spatiales combinées avec deux fonctions de spin α et β).

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_1(2) & \dots & \Psi_1(n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_n(1) & \dots & \dots & \Psi_n(n) \end{vmatrix} \quad (2.14)$$

2.2.1 Les équations Hartree-Fock

De par la méthode variationnelle, le choix des meilleures spin-orbitales correspond au minimum de l'énergie électronique (E^e). Cette fonction d'onde électronique optimale, atteinte pour l'énergie la plus basse, sera toujours au-dessus de l'énergie exacte. La procédure de minimisation de l'énergie est une procédure auto-cohérente avec des contraintes d'orthonormalité pour les orbitales. La méthode Hartree-Fock est l'application du principe variationnel pour minimiser l'énergie calculée, en utilisant une fonction d'onde par exemple de type Slater (φ). Les équations Hartree-Fock (HF) peuvent être vues comme les équations de Schrödinger pour un électron se déplaçant dans un potentiel créé par les noyaux et les autres électrons. Les valeurs propres de cette équation sont les énergies mono-électroniques associées aux fonctions d'ondes qui sont, dans ce cas, les orbitales.

$$H^{HF} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (2.15)$$

L'énergie calculée avec l'hamiltonien électronique H du système a pour expression :

$$E = \sum_k \langle \chi_k(1) | H^c | \chi_k(1) \rangle + \sum_k \sum_{l>k} \left[\left\langle \chi_k(1) \chi_l(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_k(1) \chi_l(2) \right\rangle - \left\langle \chi_k(1) \chi_l(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_k(2) \chi_l(1) \right\rangle \right] \quad (2.16)$$

Soit χ_l la spinorbitale que l'on a choisi de modifier. La modification peut se mettre sous la forme

$$\chi'_l = \chi_l + \varepsilon_l \chi_t \quad (2.17)$$

La fonction Ψ est alors modifiée en Ψ' qui, conformément aux propriétés des déterminants, peut s'écrire :

$$\Psi' = \Psi + \varepsilon_l \Psi_l^t \quad (2.18)$$

Où Ψ_l^t est le déterminant Ψ dans lequel la colonne χ_l est remplacée par la colonne χ_t

La variation de $\langle E \rangle$ s'écrit, au premier ordre en ε_t :

$$\delta E = 2\varepsilon_t \langle \Psi | H | \Psi_l^t \rangle \quad (2.19)$$

On pose :

$$F_{lt} = 2\varepsilon_t \langle \Psi | H | \Psi_l^t \rangle \quad (2.20)$$

L'expression F_{lt} se développe en :

$$F_{lt} = \langle \chi_l(1) | H^c | \chi_t(1) \rangle + \left[\sum_i \left\langle \chi_l(1) \chi_i(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_t(1) \chi_i(2) \right\rangle - \left\langle \chi_l(1) \chi_i(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_t(2) \chi_i(1) \right\rangle \right] \quad (2.21)$$

On définit l'opérateur ou l'hamiltonien de Fock par la relation :

$$F(1) = H^c(1) + \sum_i [J_i(1) - K_i(1)] \quad (2.22)$$

Où $H_c(1)$ est l'hamiltonien relatif à 1 électron,

$J_i(1)$ est un *opérateur coulombien* défini par :

$$J_i(1) = \int \chi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(2) d\tau_2 \quad (2.23)$$

$K_i(1)$ est un *opérateur d'échange* défini par son action sur une fonction $\chi_t(1)$

$$K_i(1)\chi_i(1) = \chi_i(1) \int \chi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_t(2) d\tau_2 \quad (2.24)$$

Les équations Hartree-Fock, prennent la forme :

$$F\chi_k = e_k\chi_k \quad (2.25)$$

2.2.2 Approximation LCAO de systèmes à couches fermées

Équations de Roothaan

Considérons un ensemble de N orbitales atomiques : $\{\varphi_\lambda, \dots, \varphi_\mu, \dots, \varphi_\nu, \dots, \varphi_\eta, \dots\}$ servant de base au développement des n orbitales moléculaires Ψ_i d'un système à couches fermées comportant 2n électrons.

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \varphi_\mu \quad (2.26)$$

Où les coefficients $c_{\mu i}$ seront supposés réels.

Nous introduisons les notations suivantes :

$$H_{\mu\nu}^c = \langle \varphi_\mu(1) | H^c(1) | \varphi_\nu(1) \rangle \quad (2.27)$$

et :

$$(\lambda\mu|\nu\eta) = \iint \varphi_\lambda(1)\varphi_\mu(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_\nu(2)\varphi_\eta(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.28)$$

de sorte que, dans le cas où chaque orbitale moléculaire est occupée par deux électrons, l'une de spin α et l'autre de spin β , l'expression (2.14) de l'énergie prend la forme :

$$\begin{aligned} E = & 2 \sum_{i=1}^n \sum_{\lambda} \sum_{\mu} c_{\lambda i} c_{\mu i} H_{\lambda\mu}^c \\ & + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\eta} c_{\lambda i} c_{\mu i} c_{\nu j} c_{\eta j} [2(\lambda\mu|\nu\eta) \\ & - (\lambda\eta|\nu\mu)] \end{aligned} \quad (2.29)$$

et l'opérateur de Fock s'écrit comme suit :

$$F_{\lambda\mu} = H_{\lambda\mu}^c + \sum_{i=1}^n \sum_{\nu} \sum_{\eta} c_{\nu j} c_{\eta j} [2(\lambda\mu|\nu\eta) - (\lambda\eta|\nu\mu)] \quad (2.30)$$

ou encore introduisant les éléments de la matrice densité

$$P_{\lambda\mu} = 2 \sum_{j=1}^n c_{\nu j} c_{\eta j} \quad (2.31)$$

$$F_{\lambda\mu} = H_{\lambda\mu}^c + \sum_{\nu} \sum_{\eta} P_{\nu\eta} \left[(\lambda\mu|\nu\eta) - \frac{1}{2} (\lambda\eta|\nu\mu) \right] \quad (2.32)$$

on constate que :

$$F_{\lambda\mu} = \langle \varphi_{\lambda}(1) | F(1) | \varphi_{\mu}(1) \rangle \quad (2.33)$$

et donc

$$\sum_{\mu=1}^n c_{\mu i} \langle \varphi_{\lambda} | F(1) | \varphi_{\mu} \rangle = e_{\mu} \sum_{\mu=1}^n c_{\mu i} \langle \varphi_{\lambda} | \varphi_{\mu} \rangle \quad (2.34)$$

Supposons le problème résolu et tous les coefficients $c_{\mu i}$ connus, ce qui nous permet de calculer tous les éléments $F_{\lambda\mu}$ de la matrice carrée $[F]$ construits avec ces éléments. On appellera de même $[S]$ la matrice carrée regroupant les intégrales de recouvrement. Enfin, on peut ranger en colonnes d'une matrice $[C]$ les coefficients $c_{\mu i}$ correspondants aux diverses orbitales moléculaires et définir une matrice diagonale $[e]$ avec les valeurs propres e_i .

$$[F][C] = [S][C][e] \quad (2.35)$$

Ces équations sont nommées *les équations de Roothaan*

La carence majeure de la méthode HF est le manque de corrélation électronique. Les répulsions inter-électroniques sont moyennes et non instantanées. L'énergie de corrélation peut être définie, pour les méthodes abinitio, comme la différence entre l'énergie exacte non relativiste et l'énergie donnée par la limite HF.

2.3 La fonctionnelle B3LYP

La B3LYP représente la fonctionnelle hybride la plus populaire de la chimie Computationnelle. Elle a été introduite par l'équipe de Becke en 1993 [68]. La particularité de cette fonctionnelle est de présenter une combinaison linéaire entre des fonctionnelles d'échange corrélation GGA et de l'échange Hartree-Fock. L'énergie d'échange calculée par cette méthode est composée de 80% de DFT et de 20% HF.

Une des raisons de la popularité grandissante de la DFT est sa moindre exigence en ressources informatiques par rapport aux méthodes post-Hartree-Fock, tel CI ou MP2, utilisées jusqu'alors pour des niveaux de calculs comparables [69,70]. Un exemple ciblé par rapport aux systèmes d'intérêt ici est la comparaison entre différents niveaux de calcul [71], qui

confirme la tendance générale de la littérature, à savoir l'efficacité des méthodes DFT corrigées par un gradient pour traiter jusqu'aux des interactions intermoléculaires modérément fortes et sans transfert de charge ou des interactions essentiellement électrostatiques. De plus, pour les systèmes impliquant des métaux d, la DFT donne des résultats qui sont fréquemment plus proches des données expérimentales que ne le sont les calculs *abinitio*.

2.4 Les bases d'orbitales atomiques

La méthode LCAO exprime les orbitales moléculaires sous la forme d'une combinaison linéaires d'orbitales centrées sur chaque noyau, appelées par commodité orbitales atomiques (OA), bien que, nous le verrons, ces fonctions peuvent n'avoir que de lointains rapports avec les véritables fonctions d'onde des atomes.

2.4.1 Bases minimales

L'idée la plus simple est de partir des seules orbitales connues sans approximation, les OA de l'hydrogène et des hydrogénoïdes, en se limitant aux OA occupées et aux orbitales vides de la couche de valence : 1s pour H, 1s, 2s, 2p pour C, N, etc. On a ainsi une base minimale. Par analogie avec les OA de l'hydrogène

$$|n, l, m\rangle = NY_{lm}(\theta, \varphi)P(r)^{n-1} \exp\left(-\frac{2r}{na_0}\right) \quad (2.36)$$

Où P est un polynôme en r et Y_{lm} la fonction angulaire classique, Slater proposa des fonctions (STO : Slater type orbital) de la forme :

$$NY_{lm}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (2.37)$$

Cependant, dans ce type de fonction, l'exponentielle pose de grandes difficultés dans le calcul des intégrales lorsque plus de deux atomes sont présents. On la remplace donc généralement par une gaussienne $\exp(-\alpha r^2)$ avec $\alpha > 0$. Mais cette gaussienne présente des différences avec l'exponentielle : elle décroît plus vite quand on s'éloigne du noyau, mais surtout elle n'a pas le même comportement pour $r = 0$ (par exemple, sa dérivée est nulle). Elle est donc remplacée par une combinaison linéaire, en général de trois gaussiennes. On parle de base STO-3G, orbitales de Slater « approximée » par 3 gaussiennes.

2.4.2 Bases étendues

Dans les bases les plus utilisées, la partie radiale de chaque OA est représentée une combinaison linéaire de n gaussiennes :

$$\sum_{i=1}^n d_i e^{-\alpha_i r^2} \quad (2.38)$$

Les OA sont adaptées aux atomes, de symétrie sphérique. Il n'est pas étonnant qu'elles le soient moins à des systèmes de symétrie quelconque ou sans symétrie, dès qu'on s'éloigne du noyau. Pour comprendre les stratégies d'amélioration des bases, on peut découper l'espace en trois zones.

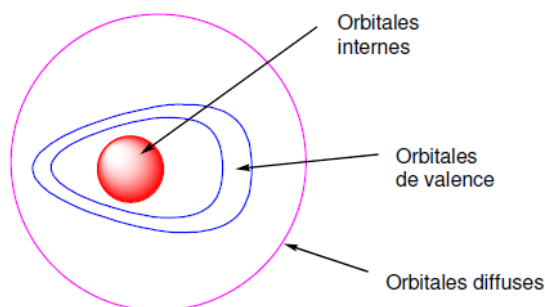


Fig. 8 Les zones à traiter dans la conception d'une base

Les orbitales internes

Les électrons y sont proches d'un seul noyau : le potentiel nucléaire est pratiquement à symétrie sphérique. Les orbitales atomiques sont donc bien adaptées, mais l'énergie étant très sensible à la position de l'électron au proche voisinage du noyau, il sera préférable de prendre un nombre élevé de gaussiennes.

La zone de valence

C'est la région « délicate » de la molécule, où la densité électronique est délocalisée entre plusieurs atomes, loin de la symétrie sphérique. On utilisera donc pour la décrire au mieux :

- La *démultiplication de la couche de valence*, ou *multiple zêta de valence* (ou, en anglais *split valence*). Par exemple, pour le carbone, une base « double zêta » utilisera deux orbitales s de valence, $2s$ et $2s'$ et six orbitales p , $2p$ et $2p'$. Les bases usuelles de bonne qualité sont double zêta (DZ) ou triple zêta (TZ).

- L'ajout d'*orbitales de polarisation*. Il faut donner à la densité électronique un maximum de plasticité. Ceci se fait en ajoutant à la couche de valence des fonctions de l supérieur : orbitales p , d ...pour H, d , f , g ... pour les atomes de la deuxième période etc. En effet, au voisinage d'un atome d'hydrogène ne possédant qu'une orbitale $1s$, aucune direction de l'espace ne peut être privilégiée. Avec les orbitales p , on peut particulariser une *direction*, et avec un mélange sp , une *direction* et un *sens*, et ainsi de suite avec les hybrides sd , spd etc.

La zone diffuse

Au-delà de la couche de valence, loin des noyaux, l'écart à la symétrie sphérique s'estompe à nouveau. On peut ajouter des *orbitales diffuses*, c'est-à-dire d'exposant a faible, qui diminuent lentement quand on s'éloigne du système. Ces OA ne sont pas indispensables dans les systèmes usuels, mais le deviennent quand on s'intéresse à des interactions à longue distance (complexes de Van der Waals), ou quand on a un anion. Dans ce cas l'électron supplémentaire tend à s'éloigner sensiblement du noyau et il faut fournir les fonctions permettant d'optimiser cette situation. La polarisation est moins importante pour ces OA, et un ensemble s et p est en général suffisant.

2.5 Polarisabilité et hyperpolarisabilité**2.5.1 Généralités sur le moment dipolaire**

Le moment dipolaire μ qui reflète directement la distribution de la densité électronique dans nos dérivés d'anhydride, qui caractérise aussi la distribution de charges dans une molécule. La connaissance de cette distribution charges est fondamentale pour comprendre les propriétés électroniques de la molécule, sa géométrie, les interactions avec d'autres particules...

Cette grandeur physique peut également permettre d'obtenir des informations sur la dynamique et d'aborder des problèmes tels que la rigidité d'une molécule ; le couplage rotation-vibration ...

Notions sur le dipôle électrique

Puisque le nombre d'électrons n'a pas varié, la molécule est toujours globalement neutre, mais elle possède deux pôles, l'un positif, l'autre négatif, elle est polaire. Du point de vue électronique elle est assimilable à un dipôle, formé par l'ensemble deux charges $+\delta$ et $-\delta$, à une distance d de l'une de l'autre

Un dipôle est caractérisé par son moment dipolaire μ . Ce moment dipolaire est une grandeur vectorielle qui possède une direction et un module :

$$\|\vec{\mu}\| = \mu = \delta * d \quad (2.39)$$

μ en C.m ; δ en Coulomb (C); d en mètre (m)

Pour un système de N charges ponctuelles, l'opérateur moment dipolaire est défini par :

$$\vec{\mu} = \sum_{i=1}^N q_i \vec{r}_i \quad (2.40)$$

Où q_i est une charge placée en position r_i . Lorsqu'il s'agit d'une distribution de charge continue, définie par une densité de charge $\rho(r)$ dans un volume V , le moment dipolaire est donné par :

$$\vec{\mu} = \iiint \vec{r} \rho(\vec{r}) \cdot dV \quad (2.41)$$

Moment dipolaire permanent

On appelle moment dipolaire électrique permanent μ_0 , le dipôle de la molécule isolée et en absence du champ externe. Il est nul pour une particule non polaire. En particulier c'est le cas de toutes les molécules qui possèdent plus d'un axe de symétrie. Le dipôle permanent dépend des transferts de charge intramoléculaires et de la géométrie de la molécule.

On peut développer l'énergie d'interaction avec le champ électrique en puissance de F (développement en série de Taylor) :

$$W = W_0 - \vec{\mu}_0 \cdot \vec{F} - \frac{1}{2} \vec{\alpha} \cdot \vec{F}^2 + \dots \quad (2.42)$$

W est l'énergie du système en l'absence du champ électrique, μ_0 est son dipôle permanent, et α est le tenseur de polarisabilité électronique de la molécule donné par :

$$\vec{\alpha} = \frac{\partial^2 W}{\partial F_i \partial F_j} \quad (2.43)$$

Dans un champ électrique statique, le dipôle de la molécule est donné par :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \vec{\alpha} \vec{F} + \dots \quad (2.44)$$

$\vec{\alpha} \vec{F}$ est le moment dipolaire induit, qui traduit la redistribution des charges à l'intérieur de la molécule quand celle-ci est soumise à l'action d'un champ électrique externe.

Unités de dipôle électrique

L'unité *SI* de dipôle électrique est le *C.m*. L'unité couramment utilisée en physique et en chimie est le *Debye* qui est mieux adapté aux ordres de grandeur rencontrés dans les atomes et les molécules. Dans l'ensemble *esu* (*electrostatic units*) du système d'unité *CGS*, les unités de charge électrique et de distance sont respectivement *le Franklin* et *le centimètre*. Dans ce système d'unités, la charge de l'électron est de l'ordre de 10^{-10} et une distance atomique est de l'ordre de 10^{-8} . *Le Debye* est défini par :

$$1D = 10^{-18} \text{ esu}$$

Soit dans le système *SI* :

$$1D = 10^{-18} \times \frac{1}{10c} C \times 10^{-2} m = \frac{10^{-21}}{c} C \cdot m \quad (2.45)$$

$$1D = 3.33564 \times 10^{-30} C.m$$

2.5.2 La polarisabilité

Notion de polarisabilité

L'application d'un champ électrique induit des mouvements des porteurs de charges, L'effet de ces mouvements est appelé polarisation induite. Michael Faraday en 1837 était le premier à découvrir l'effet de la polarisation diélectrique. Plusieurs types de polarisation sont à distinguer : électronique, ionique, dipolaire, macroscopique, interrassiale (ou du type Maxwell - Wagner), spontanée ; celles-ci peuvent coexister ou apparaître séparément.

La polarisation totale P est la somme des différents types de polarisation [72-74]:

$$P = \sum_k N_k \alpha_k (E_L)_k \quad (2.46)$$

α_k est la polarisabilité, N_k le nombre de dipôles k par unité de volume et E_L le champ inducteur qui polarise le dipôle.

Dans ce travail on s'intéresse à la polarisabilité électronique qui caractérise tous les diélectriques sans exception et résulte des déplacements d'orbitales électroniques externes par rapport au noyau d'un atome. Ce dernier (atome) est formé d'un noyau ponctuel, portant une charge Z_e et entouré d'électrons confinés dans une sphère de rayon R , à l'intérieur de laquelle ils constituent une densité de charge ρ uniforme.

En l'absence de champ, le noyau se trouve au centre de la sphère. Un champ local E_L crée des forces F_r tendant à extraire le noyau de la sphère chargée. Mais un déplacement δ du noyau par rapport au centre de la sphère, crée à son tour des forces d'attraction coulombienne F_a tendant à ramener le noyau au centre de cette sphère, la polarisation électronique s'établit en quelques 10^{-15} s.

Quand un matériau est soumis à un champ électrique, les nuages électroniques des atomes constituant la matière se déforment, si bien que les noyaux ne se trouvent plus confondus avec le centre de charge des électrons ; "le milieu est dit polarisé" [75],

Tant que le rapport E/E_{at} (E : champ électrique incident et E_{at} : champ intra-atomique) est très faible on peut négliger les phénomènes nonlinéaires [76].

Dans le cas d'un champ électrique de forte intensité généré par un Laser. Le mécanisme conduisant à la polarisation du milieu est le suivant : *Le rayonnement électromagnétique*

incident induit dans le milieu, un dipôle électrique oscillant qui conduit à l'émission d'un rayonnement électromagnétique secondaire (négligeable en champ faible). Il se combine avec l'onde incidente pour donner naissance à des nouveaux champs modifiés en fréquence, ces champs contribuent également à la polarisation de la matière.

Si la molécule est dissymétrique (*A-B* par exemple : *HCl*) la différence d'électronégativité entre les deux atomes crée une polarisation de la liaison H-Cl. Le plus électronégatif attire plus fortement les électrons qui, en moyenne, se rapprochent de lui. Le nuage électronique est déformé et le barycentre des charges négatives ne coïncide plus avec celui des charges positives.

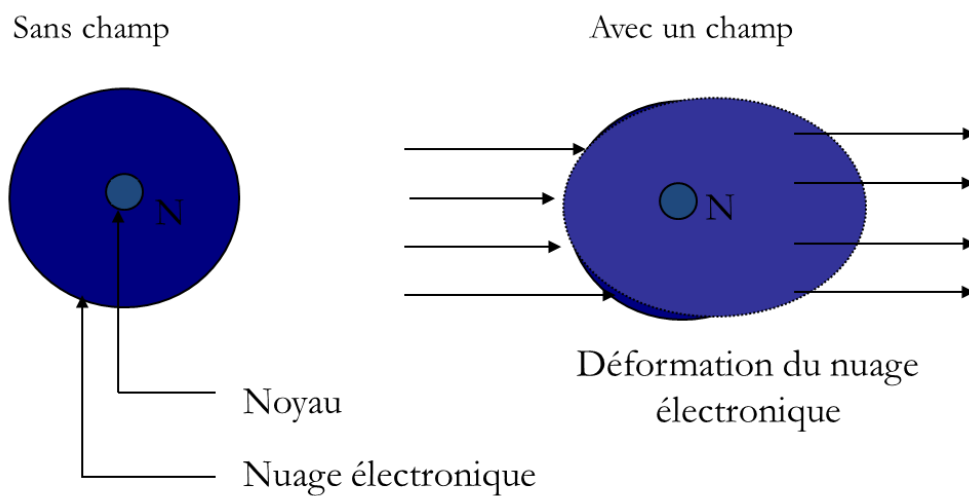


Fig. 9 Principe de polarisation

Où le tenseur de polarisabilité α caractérise le premier ordre du dipôle induit. Dans le cas général d'une particule pour laquelle la redistribution de charge dans un champ électrique n'est pas uniforme, α n'est pas une grandeur scalaire mais une matrice 3×3 diagonalisable.

La valeur moyenne α de la polarisabilité statique est égale à :

$$\alpha_0 = \frac{1}{3} \text{Tr}(\alpha) = \frac{1}{3} \sum_i \alpha_{ii} \quad (2.47)$$

L'énergie d'interaction entre la molécule polarisable et un champ électrique E qui la polarise s'écrit :

$$w = -\frac{1}{2} \alpha \vec{E}^2 \quad (2.48)$$

L'unité SI de polarisabilité

L'unité SI de polarisabilité déduite de la définition de α comme le rapport de μ sur E est le $\text{m}^3 \times 4\pi\epsilon_0$. L'unité couramment utilisée est le \AA^3 .

2.5.3 L'hyperpolarisabilité du premier ordre β

Principe de l'optique nonlinéaire

L'optique Nonlinéaire (ONL) est l'ensemble des phénomènes qui résultent de la nonlinéarité 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, qui permet la génération de champ fort.

La très grande luminance des Lasers permet d'obtenir des champs élevés qui modifient la réponse électromagnétique de la lumière et qui ne peut alors plus être décrite par des relations constitutives linéaires. Les propriétés optiques peuvent varier en fonction de la racine carrée, du cube ou des puissances supérieures du champ électromagnétique incident.

Ceci entraîne des interactions entre les ondes qui changent profondément l'aspect des phénomènes optiques. Ces effets nonlinéaires deviennent observables à des intensités lumineuses assez élevées, c'est-à-dire, lorsque le champ électrique de l'onde lumineuse est significatif par rapport au champ électrique de Coulomb ordonnant les électrons dans les molécules.

Le phénomène de polarisation induite qui apparaît lors de l'interaction d'un rayonnement laser, avec un matériau ONL, s'exprime suivant le modèle du Bloembergen [77], par la relation ...

$$P_i = \sum_j \chi_j^{(1)} \zeta_j + \sum_j \chi_{ijk}^{(2)} \zeta_j \zeta_k + \sum_j \chi_{ijkl}^{(3)} \zeta_j \zeta_k \zeta_l + \dots \quad (2.49)$$

Où P_i est la polarisation induite le long de l'axe i par le champ électrique ξ de composantes ξ_j , ξ_k et ξ_l , $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$, et $\chi^{(3)}$ sont respectivement les éléments des tenseurs des susceptibilités

électriques d'ordre 1, 2, et 3. Cette relation n'est autre que l'expression macroscopique du dipôle moléculaire induit qui, développé en série de Taylor, s'écrit :

$$\mu_i(\zeta) - \mu_i^0 = \sum_j \alpha_{ij} \zeta_j + \frac{1}{2!} \sum_{jk} \beta_{ijk}^{(2)} \zeta_j \zeta_k + \frac{1}{3!} \sum_j \gamma_{ijkl}^{(3)} \zeta_j \zeta_k \zeta_l + \dots \quad (2.50)$$

Où β_{ijk} et γ_{ijkl} qui sont respectivement les éléments des tenseurs des hyperpolarisabilités de premier ordre β et du deuxième ordre γ décrivent l'écart à la linéarité de la loi de la polarisation linéaire [78,79].

L'utilisation de la théorie de Hellman Fynman [80] conduit à :

$$\mu_i(\zeta) = \left(\frac{-\partial E(\xi)}{\partial (\xi_i)} \right)_{\xi_i=0} \quad (2.51)$$

nous permet de développer l'énergie totale du système perturbé $E(\xi)$, en une série de puissances de ξ .

$$E(\zeta) - E^0 = \sum_i \mu_i \zeta_j + \frac{1}{2!} \sum_{ij} \alpha_{ij} \zeta_j \zeta_k + \frac{1}{3!} \sum_j \beta_{ijk}^{(3)} \zeta_j \zeta_k \zeta_l + \dots \quad (2.52)$$

Où E_0 est l'énergie totale du système non perturbé

Dans le cas d'excitations par des champs électriques statiques (de pulsation $\omega = 0$), les tenseurs α , β , et γ sont totalement symétriques dans une opération de permutation de leurs indices [78,79] ; cela n'est plus vrai lors d'excitations par des champs optiques ou dynamiques ($\omega \neq 0$), un phénomène de dispersion étant alors à prendre en considération.

La relation 1.14 indique que pour un système centrosymétrique, tous les termes comprenant des puissances impaires de ξ sont nuls [78,79]. Ceci implique que, dans ce cas, μ , et β sont nuls.

Expérimentalement, la polarisabilité linéaire et les hyperpolarisabilités de premier et du deuxième ordre mesuré sont définies par [82] :

$$\alpha = \frac{1}{3} \sum_i \alpha_{ii} \quad (2.53)$$

$$\beta = \frac{3}{5} \sum_j \beta_{ijj} \quad (2.54)$$

La trace d'un tenseur étant invariante dans une transformation orthogonale, la polarisabilité moyenne α ne dépend donc pas de l'orientation des molécules ; le repère pour lequel le tenseur α serait diagonal ($\alpha_{ij} = 0, \forall i \neq j$), s'appelle référentiel principal ou direction du tenseur, et les polarisabilités correspondantes sont appelées polarisabilités principales.

L'hyperpolarisabilité mesurée β_{ijj} , est représentée par la partie vectorielle du tenseur β , le long de la direction i du dipôle permanent.

2.5.4 Exemples des phénomènes optiques nonlinéaires

Il existe plusieurs types de phénomènes d'optique nonlinéaires, dans cette partie nous rappelons brièvement les phénomènes nonlinéaires qui nous semblent importants, sont techniquement utilisés, et qu'on peut étudier théoriquement. Parmi lesquelles on cite la génération de second harmonique. Il repose sur les phénomènes d'optique nonlinéaires du deuxième ordre, qui sont la génération de second harmonique GSH.

C'est en 1961 que le phénomène de génération de second harmonique fut mis en évidence pour la première fois, par Franken et al. [83], ils détectent la transmission du signal de second harmonique émis par une lame de quartz à faces parallèles, illuminée par un faisceau focalisé issu d'un laser à rubis émettant à 694.3 nm des impulsions d'une durée d'environ 1 milliseconde.

Bloembergen et al., furent ensuite les premiers, en 1962, à développer de manière théorique ce phénomène appliqué aux surfaces dans une configuration de réflexion [84]. Pour cela, ils résolurent les équations de Maxwell pour les diélectriques nonlinéaires. Puis les recherches s'amplifièrent concernant l'utilisation de cette nouvelle technique. Ce qui permit notamment l'observation en 1962 d'une réponse nonlinéaire à partir d'un matériau centrosymétrique, cette fois, mais sous l'effet additionnel d'un potentiel électrique [85]. En 1968, l'interface entre deux milieux possédant une symétrie de centre dévoila aussi des aptitudes à générer un signal de second harmonique [86]. Il était alors admis que le signal SHG avait pour origine les termes quadripolaires de la polarisation nonlinéaire.

La génération de second harmonique (GSH), permet le doublage de fréquence ω de l'onde incidente se propageant dans le matériau nonlinéaire considéré. Ce phénomène correspond à la sommation de fréquence $\chi^{(2)}(-2\omega, \omega, \omega)$ [87]. La GSH ne peut avoir lieu que dans des matériaux non centrosymétriques. Dans le cas contraire, pour des raisons de symétrie, le tenseur $\chi^{(2)}$ est nul [88].

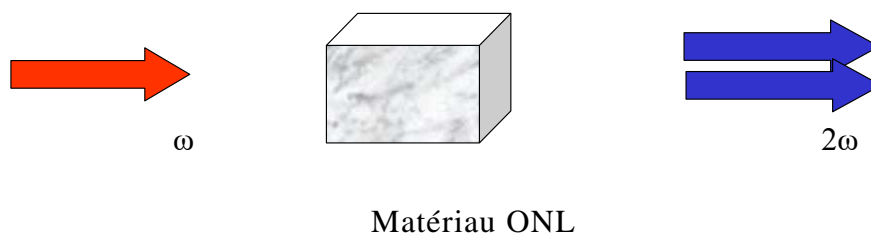


Fig. 10 Principe de la génération de second harmonique

Le domaine de l'optique nonlinéaire ne cesse d'évoluer d'année en année et suscite de plus en plus d'intérêts dans divers domaines (médical, militaire, grand public ...). Aujourd'hui, différentes applications sont développées, parmi lesquelles :

Le guidage d'ondes lumineuses (fibres optiques), utilisé dans les télécommunications pour échanger une information quelconque (texte, image et/ou vidéo) avec des vitesses beaucoup plus importantes que les systèmes électriques et électroniques. Cette fonction trouve également des applications en médecine. En chirurgie, par exemple, un faisceau laser est guidé par une fibre optique afin de découper une tumeur ou de réparer une rétine. L'oscillation paramétrique, principalement utilisée pour produire des lumières avec des longueurs d'onde impossibles à obtenir avec les lasers habituels ou encore lorsque ce laser spécifique existe mais qu'il est difficile de le miniaturiser. Toutes ses propriétés optiques nonlinéaires regroupent l'ensemble des phénomènes optiques présentant une réponse nonlinéaire par rapport au champ électrique ζ , c'est-à-dire une réponse non proportionnelle au champ électrique ζ .

Les travaux de ma mémoire ont pour objectif de prédire et d'analyser la première hyperpolarisabilité de quatre phosphazènes cycliques. Ceci est réalisé en effectuant des calculs de chimie quantique à différents niveaux d'approximation DFT. Notre étude vise donc à déterminer lequel de ces dérivés phosphazènes cycliques porte l'hyperpolarisabilité HRS la plus grande. De plus, il vise à discuter de la performance relative de différents niveaux d'approximation *abinitio*.

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSIONS

1. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de calcul du moment dipolaire, de la polarisabilité et de l'hyperpolarisabilité statique du premier ordre de dérivés de phosphazènes cycliques. L'importance de ce type de molécules est bien marquée lors de plusieurs études théoriques qui ont été faites par plusieurs groupes de recherche. Nous avons calculé les propriétés optiques linéaires et d'optique nonlinéaire comme hyperpolarisabilités du premier ordre de ces dérivés de phosphazène utilisant plusieurs niveaux de calcul. Dans ce travail, nous intéressons à l'étude théorique de l'hyperpolarisabilité HRS utilisant la DFT. Un calcul d'optimisation de géométrie a été entrepris, en utilisant la DFT/CAM-B3LYP avec la base d'orbitale atomique 6-311+G(d,p).

3.2. Détails des calculs

Durant ce travail de mémoire, les calculs d'optimisation de géométrie ont été effectués au niveau B3LYP. Les calculs des propriétés électriques (moment dipolaire, polarisabilité et l'hyperpolarisabilité du premier ordre) ont été effectués au niveau de la DFT avec les fonctionnelles B3LYP, PBE0, CAM-B3LYP, ω B97X-D, et M05-2X et utilisant la même base d'orbitale atomique 6-311+G(d,p). Cela nous a permis d'étudier l'effet de la corrélation électronique introduite par la DFT sur μ , α , et β . Dans ce chapitre nous avons clarifié l'effet de

la substitution avec différents groupements comme H et d'halogènes (Cl, Br, et F), sur les propriétés ONL pour ces composés.

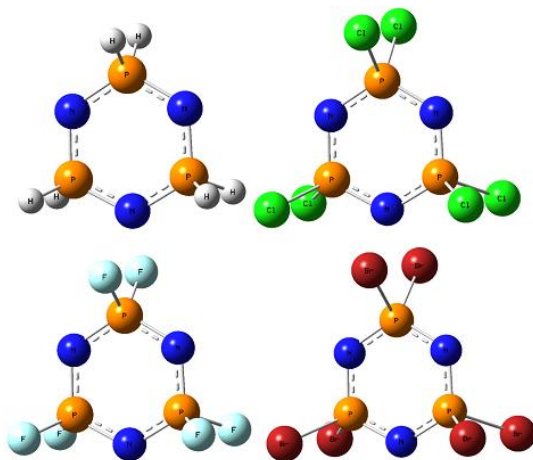


Fig. 11 Structures de phosphazènes $(NPX_2)_n$ ($n = 3$; $X = H, F, Cl, \text{ et } Br$)

3.4. Propriétés ONL de phosphazènes cycliques $(NPX_2)_n$ ($n = 3$; $X = H, F, Cl, \text{ et } Br$).

Les structures géométriques de différents dérivés de phosphazènes (Fig. 11) ont été optimisées au niveau B3LYP avec la base 6-311+G(d,p). Le schéma ci-après montre les structures géométriques des phosphazènes étudiés dans ce travail, qui sont $(NPX_2)_n$ ($n = 3$; $X = H, F, Cl, \text{ et } Br$).

3.4.1 Moment dipolaire

Les valeurs des moments dipolaires μ trouvés avec la DFT utilisant les fonctionnelles B3LYP, PBE0, CAM-B3LYP, ω B97X-D, et M05-2X avec la base d'orbitales atomique 6-311+G(d,p) sont regroupées dans le Tableau 1.

Les résultats montrent que ces phosphazènes portent des moments dipolaires nuls. En effet, des valeurs de 0.0001 à 0.0015 D ont été obtenues. On note que ces phosphazènes ayant le caractère symétrique plus fort (des molécules totalement symétriques).

Nous notons que ce type de phosphazènes sont symétriques, leur valeur du moment dipolaire obtenu avec les différentes fonctionnelles B3LYP, PBE0, CAM-B3LYP, ω B97X-D, et M05-2X est presque zéro (Tableau 1), ce qui est en accord avec la théorie qui montre qu'une molécule symétrique a un moment dipolaire nul ($\mu = 0$).

3.4.2 Polarisabilité

La connaissance de la propriété de la polarisabilité (α) pour une molécule simple est très importante dans l'étude des propriétés des gros systèmes moléculaires. Sous Gaussian 09 [89], le calcul de α a été effectué suivant la détermination de six contributions du tenseur de polarisabilité α_{ij} (α_{xx} , α_{xy} , α_{yy} , α_{xz} , α_{yz} , α_{zz}). Les contributions ont été obtenues par dérivations numériques successives de l'énergie totale par rapport aux composantes du champ électrique E dans la limite d'un champ nul. Une propriété a été calculée pour la polarisabilité ; qui est la polarisabilité moyenne $\langle\alpha\rangle$ à partir des composants de $\langle\alpha\rangle$ [90]:

$$\langle\alpha\rangle = \frac{1}{3} \sum_{i=x,y,z} \alpha_{ii} \quad (3.1)$$

$$\langle\alpha\rangle = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (3.2)$$

$$\alpha_0 = \frac{1}{3} Tr(\alpha) = \frac{1}{3} \sum_i \alpha_{ii} \quad (3.3)$$

Les calculs de la polarisabilité moyenne ont été fait au niveau de la DFT avec les cinq fonctionnelles utilisant la même base d'orbitale atomique 6-311+G(d,p) (Tableau 1).

L'utilisation de ces fonctionnelles nous a permis d'étudier l'effet de la corrélation électronique introduite par ces fonctionnelles sur les valeurs de la polarisabilité $\langle\alpha\rangle$ u.a

Les résultats obtenus avec la DFT utilisant les fonctionnelles B3LYP, PBE0, CAM-B3LYP, ω B97X-D, et M05-2X et la base d'orbitale atomique 6-311+G(d,p) montrent que la polarisabilité moyenne $\langle\alpha\rangle$ dépend premièrement au volume moléculaire (groupement substitué X, avec (X = H, F, Cl, et Br). En effet, la plus forte valeur de $\langle\alpha\rangle$ est obtenue pour le (NPBr₂)₃. Ce phosphazène (NPBr₂)₃ porte un atome lourd par rapport aux autres phosphazènes. Leur valeur de $\langle\alpha\rangle$ correspond à 220.03 u.a. obtenu au niveau PBE0/6-311+G(d,p). Des études théoriques montrent la fiabilité de la PBE0 pour le calcul de la polarisabilité de molécules moyennes [91]. En effet, la fonctionnelle M05-2X donne la valeur la plus faible (186 u.a.).

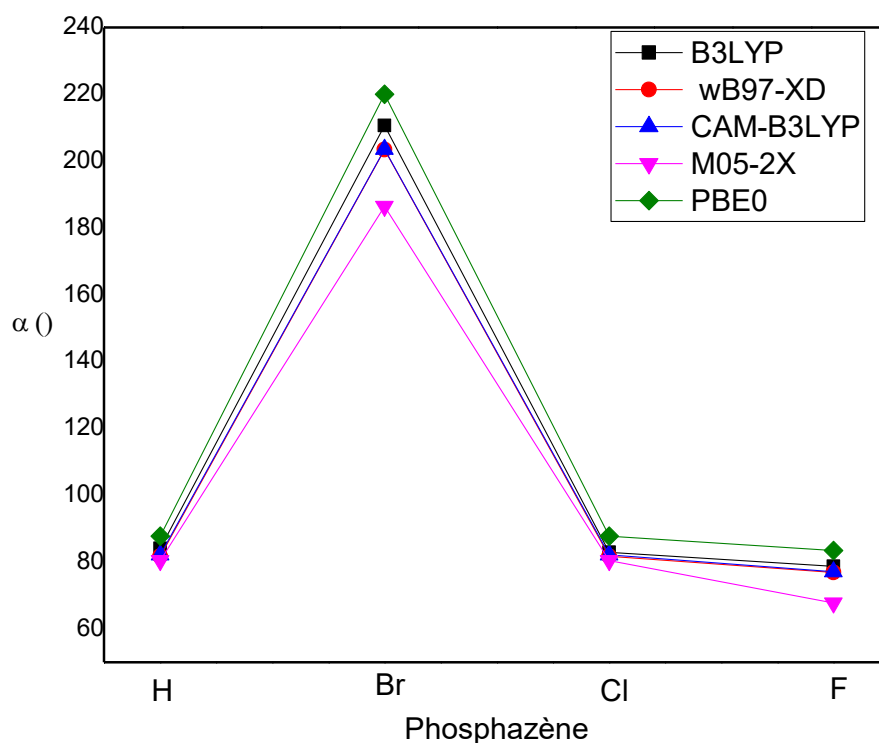


Fig. 12 $\langle \alpha \rangle$ des dérivés de phosphazènes $(\text{NPX}_2)_n$ ($n = 3$; $X = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{et Br}$) obtenus avec de différentes fonctionnelles utilisant la base 6-311+G(d,p).

3.4.3 Hyperpolarisabilité

L'ensemble des résultats des hyperpolarisabilités HRS statiques du premier ordre β_{HRS} des phosphazènes cycliques $(\text{NPX}_2)_n$ (avec $n = 3$; et $X = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{et Br}$) obtenus sur les géométries optimales avec la DFT utilisant la fonctionnelle B3LYP utilisant la base d'orbitale atomique 6-311+G(d,p) sont illustrés dans le Tableau 1. Les Figs 13-18 donnent un aperçu visuel de ces résultats.

Le calcul de l'hyperpolarisabilité totale β_{tot} passe par le calcul des dix contributions de la première hyperpolarisabilité $\beta_{xxx}, \beta_{xxy}, \beta_{xyy}, \beta_{yyy}, \beta_{xxz}, \beta_{xyz}, \beta_{yyz}, \beta_{xzz}, \beta_{yzz}, \beta_{zzz}$ avec Gaussian. En effet, l'hyperpolarisabilité β_{tot} est défini comme suit :

$$\beta_{\text{tot}} = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2}$$

avec :

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

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

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

Un petit programme en Fortran a été réalisé pour faciliter le calcul de cette propriété. D'autre part, on peut calculer d'autres propriétés d'optique nonlinéaire utilisant l'ensemble de contributions β_{xyz} de β .

Dans cette étude, et pour l'hyperpolarisabilité β , on s'intéresse sur l'étude de l'hyperpolarisabilité β_{HRS} , c'est la génération de diffusion harmonique de la lumière ou la diffusion hyper Rayleigh, acronyme anglais Hyper Rayleigh Scattering (HRS) β_{HRS} . Cette propriété β_{HRS} est un phénomène incohérent. L'intensité totale détectée étant la superposition incohérente des intensités SHG diffusées par chacune des sources nonlinéaires présentes dans l'échantillon. Dans cette mémoire, on s'intéresse aussi au calcul des rapports de dépolarisation DR . Tous les calculs ont été effectués en utilisant Gaussian 09. La visualisation des géométries optimisées et des orbitales moléculaires frontières HOMO et du LUMO a été réalisée à l'aide du logiciel GaussView 5.1.

On note que l'hyperpolarisabilité du premier ordre β_{HRS} est liée à l'intensité HRS de la lumière incidente non polarisée et à l'observation de la lumière diffusée à polarisation plane effectuée perpendiculairement au plan de propagation. La β_{HRS} complet est :

$$\beta_{HRS}(-2\omega; \omega, \omega) = \sqrt{\{\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle + \langle \beta_{ZXX}^2 \rangle\}} \quad (3.5)$$

et DR est

$$DR = \frac{I_{VV}^{2\omega}}{I_{HV}^{2\omega}} = \frac{\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle}{\langle \beta_{ZXX}^2 \rangle} \quad (3.6)$$

Ces invariants HRS $\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle$ et $\langle \beta_{ZXX}^2 \rangle$ sont des moyennes d'orientation du tenseur β , et calculées sans supposer les conditions de Kleinman. $\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle$ et $\langle \beta_{ZXX}^2 \rangle$ sont définis comme :

$$\begin{aligned} \langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle = & \frac{1}{7} \sum_{\zeta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta}^2 + \frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta}^2 + \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\eta\eta} + \frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\eta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\zeta\eta} \\ & + \frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\eta\eta\zeta} + \frac{1}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\eta\zeta\zeta}^2 + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \epsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\eta\epsilon\epsilon} \\ & + \frac{1}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \epsilon}^{x,y,z} \beta_{\eta\zeta\zeta} \beta_{\eta\epsilon\epsilon} \end{aligned}$$

$$+ \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\varepsilon\eta} + \frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\varepsilon}^2 + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\varepsilon} \beta_{\eta\zeta\varepsilon} \quad (3.7)$$

$$\begin{aligned} \langle \beta_{xzz}^2 \rangle &= \frac{1}{35} \sum_{\zeta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta}^2 + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\eta\eta} - \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\eta\eta\zeta} + \frac{8}{105} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta}^2 \\ &\quad + \frac{3}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\eta}^2 - \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\eta\zeta\zeta} + \frac{1}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\eta} \beta_{\zeta\varepsilon\varepsilon} \\ &\quad - \frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\eta\varepsilon\varepsilon} + \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\varepsilon}^2 - \frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\varepsilon} \beta_{\eta\zeta\varepsilon} \end{aligned} \quad (3.8)$$

On peut calculer d'autres propriétés utilisant l'ensemble de contributions de β comme $\beta_{//}$ par exemple. Le tableau suivant représente les résultats des propriétés optiques linéaire et d'ONL pour nos phosphazènes.

Tableau 1. Les valeurs du moments dipolaires, des polarisabilités moyennes, et des hyperpolarisabilités HRS des dérivés de phosphazènes obtenus à différentes fonctionnelles avec la base 6-311+G(d,p).

	H			Br		
	μ	$\langle \alpha \rangle$	$\beta_{\text{HRS}} \text{ (DR)}$	μ	$\langle \alpha \rangle$	$\beta_{\text{HRS}} \text{ (DR)}$
B3LYP	0.0011	84.11	17.37 (1.48)	0.0002	210.67	52.22 (1.51)
ω B97X-D	0.0013	81.70	19.80 (1.50)	0.0007	203.48	40.25 (1.54)
CAM-B3LYP	0.0010	82.11	18.84 (1.52)	0.0004	203.59	38.25 (1.50)
M05-2X	0.0015	80.38	14.71 (1.60)	0.0007	186.47	36.54 (1.49)
PBE0	0.0011	87.7	14.69 (1.51)	0.0002	220.03	45.69 (1.54)
	Cl			F		
	μ	$\langle \alpha \rangle$	$\beta_{\text{HRS}} \text{ (DR)}$	μ	$\langle \alpha \rangle$	$\beta_{\text{HRS}} \text{ (DR)}$
B3LYP	0.0005	160.90	60.71 (1.50)	0.0010	78.75	27.01 (1.50)
ω B97X-D	0.0013	81.70	18.84 (1.54)	0.0012	76.88	28.00 (1.52)
CAM-B3LYP	0.0010	82.11	18.00 (1.51)	0.0011	77.05	27.50 (1.50)
M05-2X	0.0015	80.38	17.87 (1.52)	0.0013	67.77	24.21 (1.50)
PBE0	0.0011	87.76	17.01 (1.50)	0.0009	83.39	25.31 (1.51)

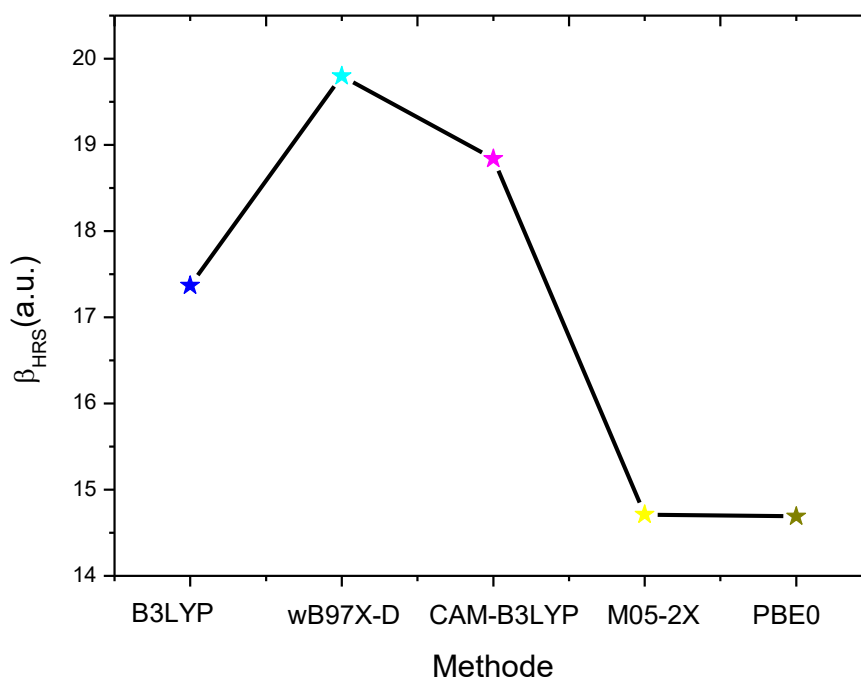


Fig. 13 β_{HRS} du triphosphazènes (H) obtenus avec de différentes fonctionnelles utilisant la base 6–311+G(d,p).

L'ensemble des résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 1 et présentés dans les Figs. 13-18. Pour nos phosphazènes étudiés $(\text{PNH}_2)_3$, $(\text{PNBr}_2)_3$, $(\text{PNCl}_2)_3$, et $(\text{PNF}_2)_3$, et dans le cas du trichlorophosphazènes (Cl) et tribromophosphazènes (Br) ou la présence des atomes de Br et Cl. Ces groupements ou ces atomes affectent la distribution des électrons autour de ces molécules de phosphazènes. Cette redistribution de la charge influe sur les hyperpolarisabilité de ces phosphazènes. On note que ces deux phosphazènes ont les plus fortes valeurs de β_{HRS} par rapport aux autres phosphazènes étudiés. Dans certaines classes de molécules (les systèmes organiques), les électrons π aux lieux d'être localisés sur des liaisons indépendantes, sont en réalité complètement délocalisés sur toute la molécule. Cette délocalisation électronique se traduit en général par une stabilité du système. A cause de leurs propriétés qui dépendent spécialement de leur distribution des électrons π , les phosphazènes avaient attiré beaucoup plus d'attention. Dans notre étude, la fonctionnelle M05-2X donne plus faible valeur de β_{HRS} pour tous les quatre phosphazènes étudiés. Que des faibles changements sont observés lors du passage des fonctionnelles à longues portées CAM-B3LYP et ω B97X-D pour l'ensemble de phosphazène étudiés (Figs. 13-16)

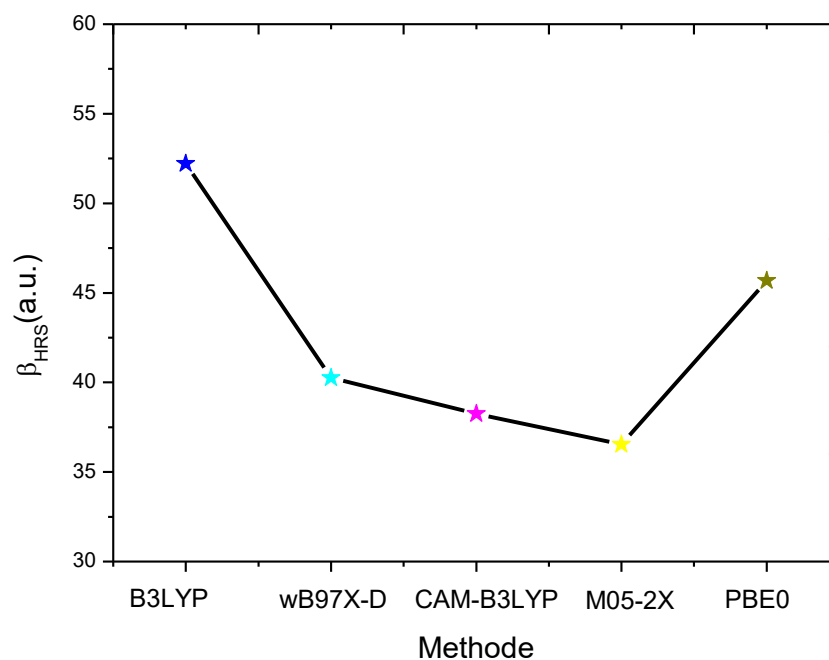


Fig. 14 β_{HRS} du tribromophosphazènes (Br) obtenus avec quatre fonctionnelles utilisant la base 6-311+G(d,p).

Une étude théorique similaire des hyperpolarisabilités électroniques, vibrationnelles et totale sur les même phosphazènes cycliques montre l'importance de ces phosphazènes cycliques. La faible valeur des β_{HRS} dans le cas du H est justifiée par la présence de l'atome d'hydrogène – H comme un groupement dans ce cas, et donc, le transfert de charge est moins faible dans ce cas en comparaison avec le cas dans les phosphazènes Cl et Br ou la présence des groupements riches en électron. Dans le cas du trichlorophosphazènes (Cl), les fonctionnelles ω B97X-D, CAM-B3LYP, M05-2X, PBE0 donnent des valeurs proches l'une de l'autre. Par contre la fonctionnelle B3LYP donne les valeurs les plus élevées pour les quatre phosphazènes. Des études théoriques montrent que la fonctionnelle B3LYP surestime les hyperpolarisabilités des petits systèmes comme nos phosphazènes étudiés dans cette étude.

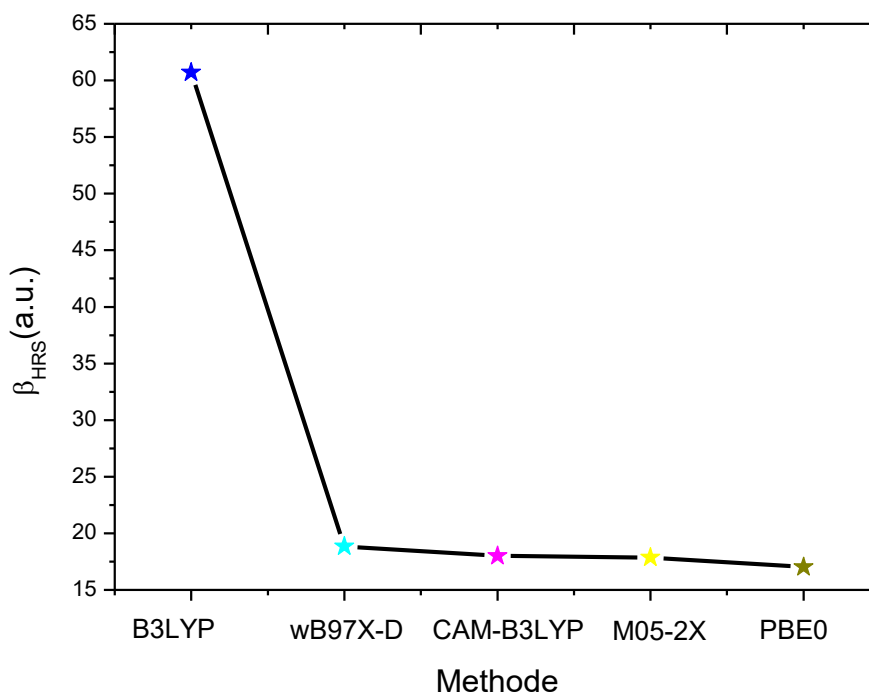


Fig. 15 β_{HRS} du trichlorophosphazènes (Cl) obtenus avec de différentes fonctionnelles utilisant la base 6-311+G(d,p).

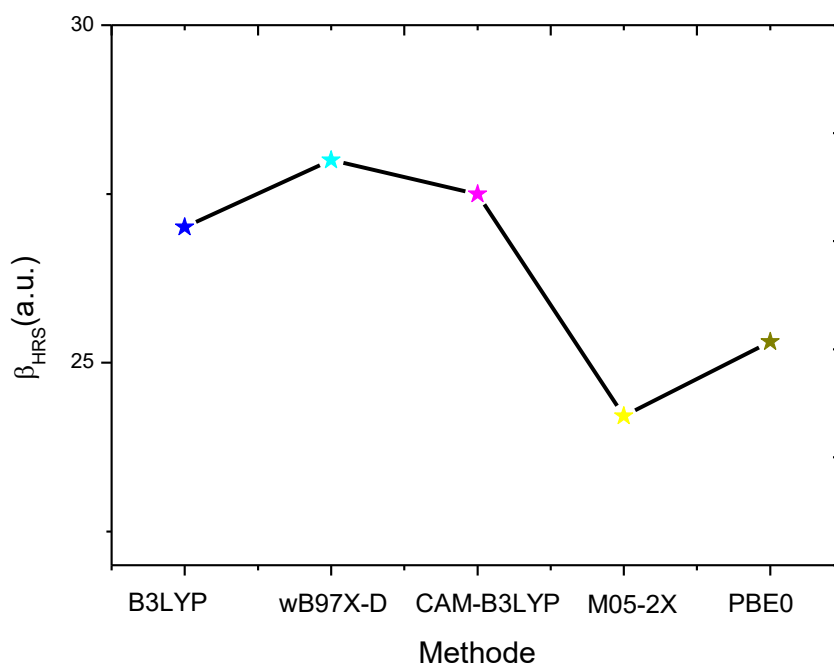


Fig. 16 β_{HRS} du trifluorophosphazènes (F) obtenus avec de différentes fonctionnelles utilisant la base 6-311+G(d,p).

3.5 Analyse orbitélaire des phosphazènes

Dans notre cas de ces phosphazènes cycliques, pour chaque molécule, il existe un nombre d'orbitale moléculaires noté Ψ . Cet orbitale moléculaire Ψ , qui définit par l'ensemble des orbitales atomiques φ_i (s, p, d, ...) qui le constituent. On peut écrire cette orbitale moléculaire de la façon suivante Ψ utilisation :

$$\Psi = \sum_i \varphi_i$$

Parmi les caractéristiques électriques de la molécule il y a l'écart énergétique entre l'orbitale moléculaire la plus haute occupée HOMO et l'orbitale moléculaire la plus basse vacante LUMO appelé $\text{gap}|HOMO-LUMO|$. Ce gap est mesuré par observation des transitions électroniques HOMO-LUMO, c'est-à-dire par la transition d'absorption de plus faible énergie ou par la transition d'émission de plus haute énergie. Dans les polymères, le contrôle du gap a été proposé en 1993 par E. E. Havinga et *al.* [93] Les auteurs fixent des groupements donneurs et attracteurs d'électrons le long d'une chaîne conjuguée entraîne un rapprochement de l'HOMO et de la LUMO, qui conduit à un polymère à faible gap . Dans cette étude, nous avons quatre phosphazènes cycliques étudiés $(PNH_2)_3$, $(PNBr_2)_3$, $(PNCl_2)_3$, et $(PNF_2)_3$, on essaye d'étudier leurs valeurs des énergies HOMO, LUMO et des gaps , ainsi, la dépendance entre ces gaps et les valeurs des hyperpolarisabilités β_{HRS} .

E_{HOMO} , E_{LUMO} , le $\text{gap}|HOMO-LUMO|$, et β_{HRS} de ces phosphazènes cycliques ont été rassemblés dans le Tableau 2 Le type et la localisation des orbitales HOMO, LUMO sont montrées dans la Fig 18. Les résultats sont obtenus utilisant la DFT avec la fonctionnelle B3LYP et la base d'orbitale atomique 6-31G(d,p). Le gap entre l'HOMO et la LUMO appelée $\text{gap}|HOMO-LUMO|$. Ce gap est mesuré expérimentalement par observation des transitions électroniques HOMO-LUMO, c'est-à-dire par la transition d'absorption de plus faible énergie ou par la transition d'émission de plus haute énergie. Dans cette étude, nous avons des phosphazènes cycliques, et on doit faire le lien entre ces valeurs du gaps et β_{HRS} pour ce type de composés.

Tableau 2. β_{HRS} en u.a. Les énergies E_{HOMO} , E_{LUMO} , et les $\text{Gap}|\text{HOMO-LUMO}|$ en kcal/mole des phosphazènes étudiés obtenues au niveau CAM-B3LYP/6-311+G(d,p).

	E_{HOMO}	E_{LUMO}	$\text{Gap} \text{HOMO-LUMO} $	β_{HRS}
$(\text{NPH}_2)_3$	-171.00	-13.40	157.60	18.84
$(\text{NPCl}_2)_3$	-192.21	-58.42	133.79	38.25
$(\text{NPF}_2)_3$	-207.29	-0.46	206.83	18.00
$(\text{NPBr}_2)_3$	-179.11	-68.58	110.53	27.50

D'après les résultats, une corrélation inversée entre les valeurs du gaps HOMO-LUMO et les valeurs des β_{HRS} ont été obtenus durant cette étude. En effet, pour de faibles valeurs des gaps énergétique, on a obtenu des fortes valeurs des hyperpolarisabilités du premier ordre β_{HRS} . Cette corrélation a été bien marquée dans la Fig. 17.

Plusieurs études précédentes sur plusieurs types de composés comme les colorants azoïques, les complexes, les rhodanines, et les liquides ioniques montrent la même constatation.

On note que la plus faible valeur du gap (110.5 kcal/mol) est obtenue pour une β_{HRS} (27.50 u.a.). La meilleure maximisation pour la première hyperpolarisabilité β_{HRS} est donnée pour le phosphazène $(\text{NPCl}_2)_3$. La forte valeur de l'hyperpolarisabilité dans ce cas, peut être expliqué qu'un transfert de charge a été entrepris dans ce cas.

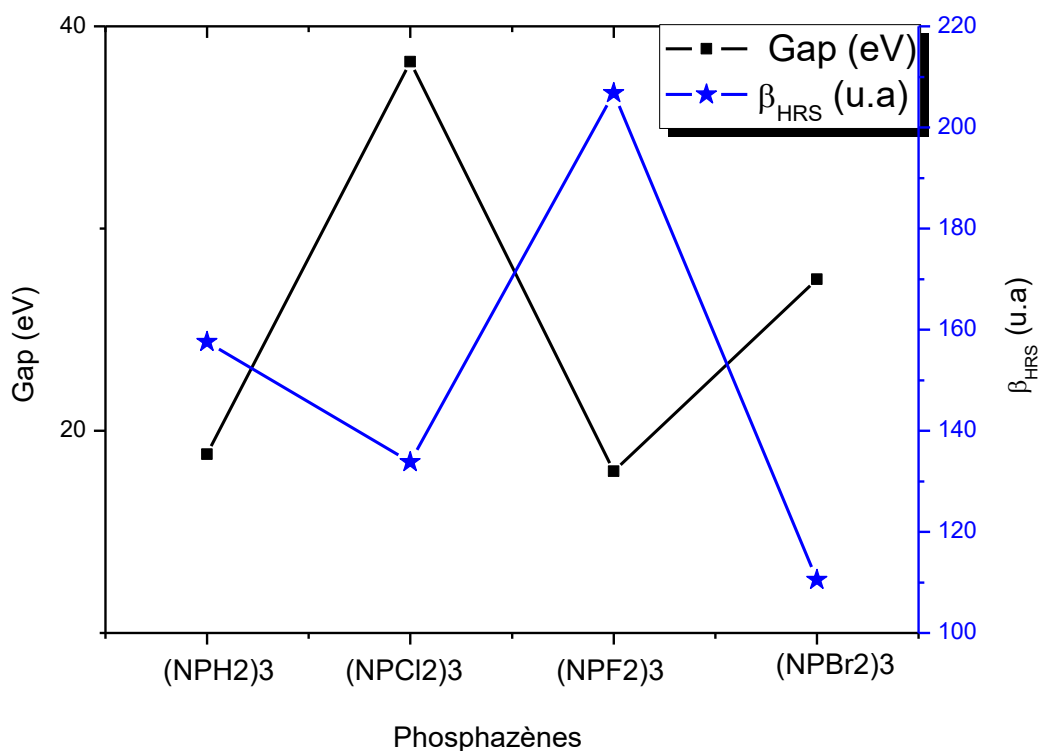


Fig. 17. β_{HRS} en u.a. et le gap|HOMO–LUMO| en eV de dérivés de phosphazènes obtenus au niveau CAM–B3LYP/6–311+G(d,p).

L'analyse orbitale des HOMO et des LUMO montre que ces orbitales ont un caractère π , ou les coefficients de ces orbitales frontières montrent la participation majoritaire des orbitales atomiques type p_y et p_z dans la formation de ces orbitales moléculaires HOMO.

Pour les quatre phosphazènes (NPH₂)₃, (NPCl₂)₃, (NPF₂)₃, et (NPBr₂)₃ étudiés dans ce travail de master, le gap le plus grand et le plus petits sont obtenus pour le phosphazène (NPBr₂)₃ (110.53 u.a.) et (NPF₂)₃ (206.83 u.a.), respectivement. Pour le phosphazène (NPH₂)₃ où la présence d'un atome d'hydrogène comme un groupement ; l'orbitale HOMO est localisée sur les atomes d'azote et d'hydrogène. La LUMO est délocalisée sur toute la molécule. Dans le cas du (NPBr₂)₃, l'HOMO est localisée majoritairement sur les atomes de bromes et d'azote, par contre la LUMO est localisée seulement sur les atomes de brome.

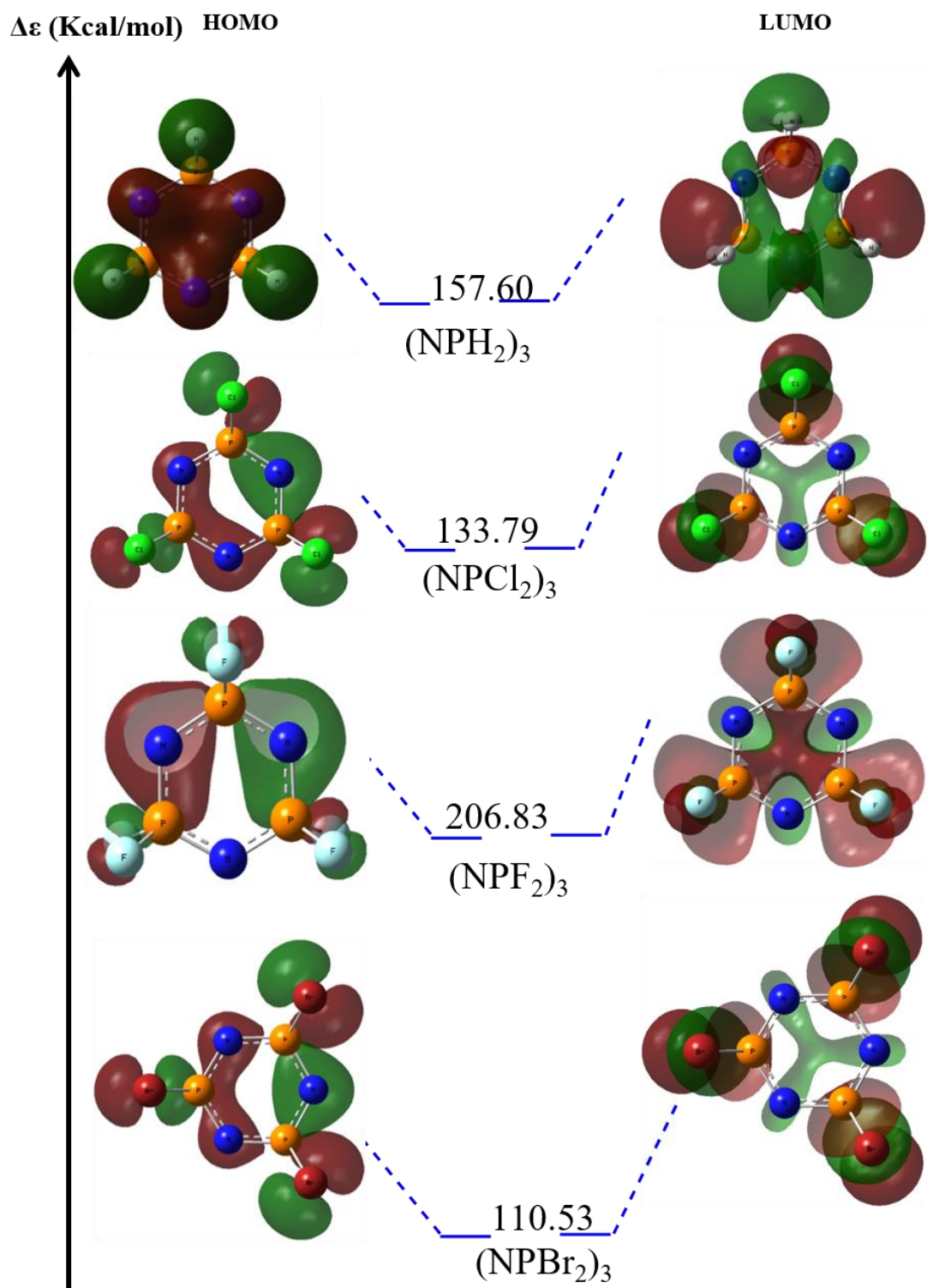


Fig. 18. Les orbitales HOMO et LUMO des phosphazènes obtenues au niveau CAM-B3LYP/6-311+G(d,p).

Conclusions

Durant cette étude propriétés optiques linéaires et d'optique nonlinéaire. Le calcul et l'analyse du moment dipolaire μ , de la polarisabilité et la première hyperpolarisabilité β_{HRS} pour ces phosphazènes cycliques a été fait en détail utilisant plusieurs fonctionnelles DFT. En effet, les calculs d'optimisation de géométrie ont été effectués au niveau DFT avec la fonctionnelle CAM-B3LYP, et les calculs des propriétés électriques ont été effectués au niveau DFT avec les fonctionnelles B3LYP, ω B97X-D, CAM-B3LYP, M05-2X, et PBE0 utilisant la même base d'orbitale atomique 6-311+G(d,p). L'effet de solvant n'est pris en compte, ce dernier a une grande importance sur les valeurs des moments dipolaire, des polarisabilités et sur les valeurs des hyperpolarisabilités β . L'effet de la corrélation électronique a été pris en compte utilisant l'ensemble des fonctionnelles DFT sur μ , α et β . La présence des atomes lourds influent sur les valeurs des polarisabilités et sur les valeurs des hyperpolarisabilités β . Ce présent travail a également décrit l'importance de l'adaptation structurelle de ce type de phosphazènes. Parmi tous les phosphazènes conçus, les composés présentent le gap énergétique la plus faible et la réponse ONL la plus élevée.

Ces résultats sont des théorique précieuse pour les chercheurs pour concevoir de nouveaux excellents matériaux a des propriétés optiques nonlinéaires.

Références

1. P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, et G. Weinreich, *Phys. Rev. Letters*, 1961, 7, 118.
2. J. Zyss et D. S. Chemla, *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*. Academic Press: Orlando, FL, 1987.
3. J. Zyss, *Molecular Nonlinear Optics*. Academic Press, San Diego, CA, 1994.
4. H. S. Nalwa et S. Miyata, *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*. CRC Press, Boca Raton, FL, 1996.
5. P. Harper et B. Wherrett, *Nonlinear Optics*. Academic Press, New York, 1977.
6. B. E. A. Saleh et M. C. Teich, *Fundamentals of Photonics*. Wiley, New York, 1991.
7. R. De Jaegar et M. Gleria, *Prog. Polym. Sci*, 1998, 23, 179.
8. S. H. Rose, *J. Polym. Sci. Part B*, 1968, 6, 837.
9. J. Jozefonvicz et M. Jozefonvicz, *Sciences et Avenir*, 1986, 66.
10. T. Ogawa, N. Usuki et N. Ono, *J. Chem. Soc, Perkin Trans*, 1998, 1.
11. R. Frantz, J. O. Durand et G. F. Lanneau, *J. Orga. Chem*, 2004, 689, 1867-1871.

12. D. G. Hanken, R. R. Naujok, J. M. Gray et R. M. Corn, *Anal. Chem*, 1997, 69, 240-248.
13. D. Hadji. Phosphates branching effect on the structure, linear and NLO properties of linear phosphazenes. *Mater. Chem. Phys.* 262 (2021) 124280.
14. M. Basharat, Y. Abbas, D. Hadji, Z. Ali, S. Zhang, H. Ma, Z. Wu, W. Liu, Amorphous covalent inorganic–organic hybrid frameworks (CIOFs) with an aggregation induced selective response to UV–Visible light and their DFT studies, *J. Mater. Chem. C*, 8 (2020) 13612-13620.
15. J. Liebig, *Ann. Chem*, 1834, 11, 139.
16. J. H. Holmes et J. D. Gladstone, *J. Chem. Soc*, 1864, 17, 225-235.
17. J. H. Holmes et J. D. Gladstone, *Ann. Chim. Phys*, 1864, 3, 465.
18. H. N. Stokes, *Chem. Ber*, 1895, 28, 437.
19. R. T. Oakley, S. J. Rettig, N. L. Paddock et J. Trotter, *J. Am. Chem. Soc*, 1985, 107, 6923.
20. H. R. Allcock et R. L. Kugel, *J. Am. Chem. Soc*, 1965, 87, 4216-4217.
21. H. N. Stokes, *Amer. Chem. J*, 1896, 18, 629.
22. N. S. Stokes, *Am. Cherm. J*, 1987, 18, 782.
23. H. N. Stokes, *Amer. Chem, J*, 1898, 20, 740.
24. H. N. Stokes, *Z. Anorg. Chem*, 1899, 19, 36.
25. L. Pauling, *Nature of the chemical bond* et 3rd ed, Cornell University Press, New York, 1960.
26. A. W. Johnson, W. C. Kaska et K. A. Ostoja Starzewski, *Ylides and imines of phosphorus*, John Wiley & Sons, INC ed, Wiley-Interscience, 1993.
27. E. W. Abel, S. A. Mucklejohn, *Phosphorus and Sulfur*, 1981, 9, 235-266.
28. C. Freund, thèse de Doctorat de l'université de Paul Sabatier Toulouse III, 2009.
29. H. R-AUhock, R. L. Kugel and K. J. Vala, *Inorg. Chem.*, 5, 19661 1709-4742.
30. H. Staudinger et J. Meyer, *Helv. Chim. Acta*, 1919, 2, 635-646.
31. W. Q. Tian et Y. A. Wang, *J. Org. Chem*, 2004, 69, 4299-4308.
32. A. V. Kirsanov, *Isv. Akad. Nauk*, 1950, 426-437.
33. I. N. Zhmurova et A. V, Kirsanov, *J. Gen. Chem*, 1961, 31, 3440.
34. I. N. Zhmurova et A. V. Kirsanov, *J. Gen. Chem*, 1962, 32, 2540.
35. I. N. Zhmurova et A. V, Kirsanov, *J. Gen. Chem*, 1963, 33, 1004.
36. K. Dehnicke et F. Weller, *Coord. Chem. Rev*, 1997, 158, 103-169.
37. K. Dehnicke, M. Krieger et W. Massa, *Coord. Chem. Rev*, 1999, 182, 19-65.

38. P. Molina et M. J. Vilaplana, *Synthesis*, 1994, 1197-1218.
39. Y. G. Gololobov et L. F. Kasukhin, *Tetrahedron*, 1992, 48, 1353-1406.
40. B. M. Trost et M. L. Crawley, *Chem. Rev*, 2003, 103, 2921-2943.
41. H. R. Allcock, *Chemistry and Applications of Polyphosphazenes*, John Wiley, 2003.
42. H. N. Stokes, *J. Am. Chem. Soc*, 1897, 19, 782.
43. M. Helioui, R. D. Jaeger, E. Puskaric et J. Heubel. *Makromol. Chem*, 1982, 183,1137.
44. C. W. Allen et A. S. Hneihen. *Phosphorus, Sulfur and silicon*, 1999,146, 213-216.
45. H. R. Allcock et R. L. kugel, *Brevet US*, 3370029, 1968.
46. H. R. Allcock, *Phosphorus-Nitrogen componds*, Acadpmic Press, New York, 1972.
47. G. L. Hagnauer, *J. Macromol. Sci. Chem A*, 1981, 16, 35.
48. .M. S. Sonnett, G. L. Hagnauw, R. L. Singler et G. Dawis, *Macromolecules*, 1989, 22, 4235.
49. A. N. Mujumdar, S. G. young, R. L. Merker et J. H. Magill, *Macromolecules*, 1990, 23, 14.
50. E. D. Hornbaker et H. M. Li, *Brevet US*, 1978, 419811.
51. R. D. Jeager, M. Heloui et E. Puskaric, *Bravet F*, 1981, E466435.
52. H. R. Allcock et S. Kwon, *Macromolecules*,1989, 22, 75.
53. D .P. Craig et N. C. Paddock, *Nonbenzoid Aromatics*, acadimic New York, 1971.
54. H. R. Allcock, *Inorganic and Organometallic Polymers*, 1988, 250–267.
55. S. Usaki, K. Adachi et T. Otaka, *Macromolecules*, 1988, 21, 153.
56. R. L. Dieck, A. B. Magwsson et E. J. Quinn, *Brevet US*, 1978, 119670.
57. J. E. Thomson, J. W. Wittmann et k. A. Rynard, *Open cell fire resistant Foam*, 1976, N76-27424.
58. Y. Zhang, Y. Li, X. Wang et C. J. Qiu, *Materials Letters*, 2014, 136, 449-451.
59. L. Zhang, J. Shi, Z. Yang, M. Huang, Z. Chen, Q. Gong et S. Cao, *Polymer*, 2008, 49, 2107-2114.
60. L. Zhang, M. Huang, Z. Jiang, Z. Yang, Z. Chen, Q. Gong et S. Cao, *Reactive and Functional Polymers*, 2006, 66, 1404-1410.
61. Z. Li, J. Li, J. Qin, *Reactive and Functional Polymers*, 2001, 48, 113-118.
62. G. Rojo, F. Agulló-López, G. A Carriedo, F. J. G. Alonso et J. I. F. Martinez, *Synthetic Metals*, 2000, 115, 241-244.
63. P. C. Jha, A. Krishnan, P. K. Das et S. Ramasesha, *J. Chem. Phy*, 2002, 117, 6.

64. A. V. Hippel, Dielectrics and waves, Boston London, Artech House, 1995.
65. Z. Li, W. Gong, J. Qin, Z. Yang et C. Ye, Polymer, 2005, 46, 4971-4978.
66. H. R. Allcock, A. A. Dembek, C. Kim, R. L. S. Devine, Y. Shi et W. H. Steier, Macromolecules, 1991, 24, 1000-1010.
67. A. A. Dembek, C. Kim, H. R. Allcock, R. L. S. Devine, W. H. Steier et C. W. Spangler, Chem. Mater, 1990, 2, 97.
68. A. D. Becke, J. Chem. Phys, 1993, 98, 5648.
69. J. P. W. Atkins et R. S. Friedman, Molecular Quantum Mechanics, third edition, Oxford University Press, 1997.
70. J. Andzelm et E. Wimmer, J. Chem. Phys, 1992, 96, 1280.
71. A. M. Ferrari, P. Uglienco et E. Garrone, J. Chem. Phys, 1996, 105, 4129.
72. A. Von Hippel, Dielectrics and waves, Artech House, Boston London, 1995.
73. A. Chelkowski, Fizyka dielektrykow, PWN, Warszawa. 1993.
74. B. Hilczer, Elektrety piezopolimery, PWN, Warszawa, 1992.
75. B. Boulanger et J. Zyss, International tables for cristallography, 2006, D, 178-219.
76. Boulanger B. Zyss J, Chapter 1.7 : Nonlinear optical properties, in International tables for cristallography, 2003.
77. N. Bloembergen, Prac.IEEE,51,124,1963 et "Nonlinear Optics", Benjamin, New York, 1965.
78. A.D.Buckingham.J.Chem.Phys, 30, 1580, 1959.
79. A.D.Buckingham.J.Chem.Phys, 30, 1580, 1959.
80. R.P.Feynman, Phys.Rev, 340, 1939 et R.E.Stanton, J.Chim Phys, 1298, 1962.
81. P.A.Franken et J.F.Ward, Rev.Mod.Phys. 23, 1963.
82. A.D.Buckingham et B.J.Orr, J.Chem.Scc.Ouant.Rev. 195, 1967.
83. P. A. Franken, Hill, A. E, Peters, C. W et Weinreich, G. Phys. Rev. Lett, 7,118, 1961.
84. Bloembergen, N et Pershan, P. S. Phys. Rev, 128, 606-622, 1962.
85. Terhune, R. W. Maker, P. D. Savage, C. M. Phys. Rev. Lett, 8, 404-406, 1962.
86. Bloembergen, N. Chang, R. K. Jha, S. S. Lee, C. H. Phys. Rev, 174, 813-822, 1968.
87. B.E.A. Saleh et Teich M.C. Fundamentals of photonics, Wiley-Interscience, New York, 1991.
88. Boyd W. Nonlinear Optics, Academic Press, 1992.
89. M.J. Frisch and al. Gaussian 09, Revision C.01, Gaussian, Inc, Wallingford, CT, (2009).

90. D.R. Kanis, M.A. Ranter, T.J. Marks, Design and construction of molecular assemblies with large second-order optical nonlinearities. Quantum chemical aspects, Chem. Rev. 94 (1994) 195–242.
91. Yang Y, Wang F-H, Zhou Y-S, et al. Density functional calculations of the polarizability and second-order hyperpolarizability of C₅₀Cl₁₀. Phys Rev A. 2005;71:13202.
92. D. Hadji, A. Rahmouni, Molecular structure, linear and nonlinear optical properties of some cyclic phosphazenes: A theoretical investigation, J. Mol. Strut. 1106 (2016) 343–351.
93. E. E. Havinga, W. T. Hoeve et H. Wynberg, Synth. Met, 1993, 55, 299.

Résumé :

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés ONL pour quelques phosphazène cycliques. Pour réaliser ce travail, nous avons calculés les propriétés électriques (moments dipolaires, polarisabilité, et l'hyperpolarisabilité du premier ordre) utilisant la DFT avec plusieurs fonctionnelles. Nous avons obtenu des résultats importants pour ces phosphazènes cycliques montrant l'activité de ce type de composés pour l'application ONL.

الملخص:

في هذا العمل ، بحثنا في خصائص تينورتكلالا للفوسفازين تيقلحا . ولإجراء هذا العمل ، قمنا بحساب الخصائص الإلكترونية (لحظات ثنائية القطب ؛ قابلية الاستقطاب ؛ وقابلية الاستقطاب من الدرجة الأولى) ، وباستخدام طرق تيرظن مثل وظيفية الكثافة الإلكترونية مع العديد من الوظائف ، حصلنا على نتائج مهمة لهذا الفوسفازين تيقلحا والخطية التي تعتبر مرشحا قويا لتطبيقات الخصائص البصرية غير الخطية

Abstract:

In this work, we investigated the NLO properties for cyclic phosphazenes. And to carry out this work, we calculated the electronic properties (dipole moments; polarizability; and first order hyperpolarizability) using DFT with several functionals. Important results have been obtained for these cyclic phosphazenes, which confirm the suitability of these compounds for the ONL applications