

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET  
POPULAIRE**

**MINISTERE 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 computationnelle**

**Par**

**Bousmaha kenza**

**Sur le thème**

**Soutenu le 14 /09/2021 devant le jury composé de :**

<b>Brahim Houari</b>	<b>Président</b>	<b>Pr</b>	<b>U . Saida</b>
<b>HADJI Djebar</b>	<b>Rapporteur</b>	<b>M.C.A</b>	<b>U . Saida</b>
<b>YAHIA CHERIF Fatima</b>	<b>Examinatrice</b>	<b>M.C.B</b>	<b>U . Saida</b>

**Année Universitaire 2020 - 2021**

## **Remerciement**

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

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

Je remercie également les membres de jury pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger mon travail.

Madame le Dr. Yahia Cherif Fatima maitre de conférences à l'université de Saida m'a fait l'honneur de présider le jury de cette mémoire, je l'en remercie particulièrement.

Je suis très reconnaissant envers le Dr. Brahim Houari, maitre de conférences à l'université de Saida, qui me font l'honneur d'accepter de juger mon travail en participant à mon jury de cette mémoire. Leur regard apporte une validité supplémentaire à mes travaux de recherche.

Je remercie le Dr. Guendouzzi Abdelkrim, maitre de conférences à l'université de Saida pour avoir accepté de juger mon travail. Veuillez accepter mes plus vifs remerciements pour votre présence dans ce jury et d'avoir manifesté de l'intérêt pour nos résultats.

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 aimé 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 de matières

<b>Page de garde</b>	<b>1</b>
Remerciement	2
Introduction Générale	8
<b>CHAPITRE 1 : GENERALITES SUR LES COMPOSES AZOÏQUES</b>	<b>12</b>
<b>1.2 Historique sur les composés azoïques</b>	<b>13</b>
<b>1.3 Les dérivées azoïques</b>	<b>14</b>
1.3.1 Les dérivées d'aryle-azoïques	15
1.3.2 Les dérivées d'alkyl azoïques	15
<b>1.4 Propriétés physico-chimiques des colorants azoïques :</b>	<b>16</b>
1.4.1 Réactivité	16
1.4.2 Isomérisation Z/E	17
1.4.3 Tautomérie	18
1.4.4 Stabilité thermique	18
<b>1.5 Propriétés physiques, structure et liaison</b>	<b>18</b>
<b>1.6 Classification des colorants azoïques basée sur le numéro de groupement azoïque</b>	<b>19</b>
1.6.1 Les mono-azoïques	19
1.6.2 Z benzène et W naphthénique	20
1.6.3 Les diazoïques	20
1.6.4 Les poly-azoïques	21
<b>1.7 Application des composés azoïques :</b>	<b>21</b>
<b>1.8 Synthèse de colorant azoïque</b>	<b>22</b>
1.8.1 Préparation en général	22
1.8.1.1 Diazotation	23
1.8.1.1.1 Première étape	23
1.8.1.1.2 Deuxième étape	23
1.8.1.1.3 Troisième étape	23
1.8.1.1.4 Quatrième étape	23
1.8.2 copulation	24
<b>CHAPITRE 2 :METHODOLOGIE</b>	<b>26</b>
<b>2.1 Les méthodes de chimie quantique</b>	<b>27</b>
2.1.1 Équation de Schrödinger	27
2.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer	29
<b>2.2 Méthode Hartree-Fock</b>	<b>30</b>
2.2.1 Les équations Hartree-Fock	30

2.2.2 Approximation LCAO de systèmes à couches fermées	32
Équations de Roothaan	32
<b>2.3 La fonctionnelle B3LYP</b>	<b>33</b>
<b>2.4 Les bases d'orbitales atomiques</b>	<b>34</b>
2.4.1 Bases minimales	34
2.4.2 Bases étendues	34
2.4.3 Les orbitales internes	35
2.4.4 La zone de valence	35
2.4.5 La zone diffuse	35
<b>2.5 Polarisabilité et hyperpolarisabilité</b>	<b>36</b>
2.5.1 Généralités sur le moment dipolaire	36
Notions sur le dipôle électrique	36
Moment dipolaire permanent	36
2.5.2 La polarisabilité	37
Notion de polarisabilité	37
2.5.3 L'hyperpolarisabilité du premier ordre $\beta$	39
<b>CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS</b>	<b>42</b>
<b>3.1 Introduction</b>	<b>43</b>
<b>3.2 Détails des calculs :</b>	<b>44</b>
<b>3.3 Résultats et discussion</b>	<b>45</b>
<b>3.4 Propriétés ONL des composés azoïques</b>	<b>45</b>
3.4.1 Moment dipolaire	45
3.4.2 Polarisabilité	47
3.4.3 Hyperpolarisabilité	49
<b>3.5 Analyse orbitalaire</b>	<b>55</b>
<b>3.6 Conclusions</b>	<b>59</b>
<b>Références :</b>	<b>59</b>
<b>Sommaire :</b>	<b>66</b>
<b>Summary:</b>	<b>66</b>
<b>الملخص:</b>	<b>66</b>

## Liste des Tableaux :

**Tableau 1** Les valeurs des moments dipolaires ; polarisabilité moyenne ; anisotropie de la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité des dérivés azoïques HAC1, HAC2, HAC3, HAC4 obtenus à différentes fonctionnelles avec la base 6-311+G(d,p).

**Tableau 2**  $\beta_{//}$ ,  $\beta_{HRS}$ , et  $\beta_{tot}$  en a.u. et DR pour HAC1, HAC2, HAC3, and HAC4 obtenus au niveaux B3LYP, PBE0,  $\omega$ B97X-D, and M06-2X avec la base 6-311+G(d,p)

**Tableau 3**  $\beta_{tot}$  en u.a, les énergies  $E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}$ , et les Gap |HOMO-LUMO| en eV de nos composés azoïques obtenues au niveau B3LYP/6-311+G(d).

## Liste des Figures

**Figure 1.** la chysoidine

**Figure 2.** Structure chimique d'un colorant azoïque de couleur orange

**Figure 3..** Les structures des colorants azoïques ordonnés selon leur réactivité

**Figure 4.** Les deux formes isomères : Z et E de molécule d'azoben

**Figure 5.** Les conformations Trans/Cis d'un azobenzène.

**Figure 6.** La structure du Disperse Orange 1.

**Figure 7.** Chrysoïdine structure.

**Figure 8** Un colorant jaune basique

**Figure 9.** Orange IV.

**Figure 10** La structure du colorant jaune.

**Figure 11** La structure du Mordant red

**Figure 12** La structure de teinture brune.

**Figure 13** La structure du colorant bleu.

**Figure 14** Structure de colorant rouge direct

**Figure 15** Les zones à traiter dans la conception d'une base.

**Figure 16.** Principe de polarisation

**Figure17** Structures de composés azoïques étudiés.

**Figure 18.** Structures de composés azoïques optimisés au niveau CAM-B3LYP

**Figure 19.** Le moment dipolaire  $\mu$  en D obtenue utilisant le niveau de calcul B3LYP/6-311+G(d).

**Figure 20.** La polarisabilité  $\alpha$  en u.a. de nos composés azoïques obtenue utilisant le niveau de calcul B3LYP/6-311+G(d).

**Figure 21.**  $\beta_{\text{tot}}$  en u.a. des dérivés azoïques obtenus avec la fonctionnelle B3LYP et la base 6-311+G(d).

**Figure 22.**  $\beta_{\text{HRS}}$  et  $\beta_{//}$  en u.a. de nos composés azoïques étudiés obtenus au niveau B3LYP/6-311+G(d).

**Figure 23.**  $\beta_{\text{tot}}$  en u.a. et le  $\text{gap}|HOMO-LUMO|$  en eV de nos composés azoïques étudiés obtenus au niveau B3LYP/6-311+G(d).

**Figure 24.** Les orbitales HOMO et LUMO de nos composés azoïques et leurs gaps en eV obtenues au niveau B3LYP/6-311+G(d).

## **Introduction Générale**



Les matériaux optiques nonlinéaires (ONL) ont été largement utilisés ces dernières années. Ils sont étudiés car ils ont le potentiel d'être utilisés dans des applications en optoélectronique et en photonique, allant de la communication optique à grande vitesse, de la limitation optique et de la communication tout optique, aux technologies d'affichage et au stockage optique d'informations, l'un des plus largement utilisés est les dispositifs de traitement du signal (1) (2) (3) [-]. Il existe plusieurs types de matériaux ONL organiques qui ont été explorés. Les matériaux ONL sont des matériaux contenant des colorants azoïques de divers types. Ces matériaux sont connus pour leurs capacités photochromiques, qui peuvent être couplées à d'autres matériaux, d'autres caractéristiques souhaitables sont un temps de réponse rapide et une faible constante diélectrique, un seuil de dommage laser continu et élevé, d'excellentes propriétés mécaniques et électriques, une stabilité photothermique, une facilité de traitement et flexibilité de traitement, dans le domaine de la conception moléculaire (2) []. En raison de cette polyvalence, les colorants azoïques peuvent avoir leurs caractéristiques optiques linéaires et non-linéaires adaptées à une application donnée en modifiant leur structure chimique de la bonne manière (4) (5) (6)[-], Le squelette des composés azoïques est constitué d'atomes de carbone en combinaison avec un groupe chromophore azo conjugué (-N=N-), un ou plusieurs systèmes aromatiques ou hétérocycliques sont impliqués. En outre, certains dérivés de composés azoïques ont une structure donneur-accepteur (D-A), ce qui en fait des chromophores à transfert de charge intramoléculaire. À titre d'exemple, pour cette raison, les molécules ont de grandes caractéristiques photo-physiques. Entre le groupement accepteur d'électron et le donneur d'électron, les systèmes extensifs se délocalisent à travers la liaison azoïque en tant que donneurs.

La possibilité d'une photo-isomérisation trans-cis (E-Z) facile de la liaison azoïque est l'une des caractéristiques les plus fascinantes des matériaux à base de colorant azoïque. La commutation entre les deux états est rendue possible en irradiant les molécules avec une lumière de la bonne longueur d'onde. L'une des caractéristiques les plus intrigantes des produits à base de colorant azoïque, la capacité de photo-isomérisation trans-cis (E-Z) facile de la liaison azoïque est l'un des avantages des matériaux. Les isomères trans et cis peuvent être commutés en irradiant les molécules avec de la lumière à des longueurs d'onde spécifiques. La position et la forme des bandes d'absorption caractéristiques de  $\pi-\pi^*$  ((qui sont plus intenses pour l'isomère trans) sont également connues. Et la nature des substituants à un grand impact sur le  $n-\pi^*$  (plus intense pour l'isomère cis) (4) (5) (6) (7) .

L'objectif de ce travail de recherche est l'étude des propriétés optiques linéaire et non-linéaire d'une série des composés azoïques hétérocycliques contenant le groupe fonctionnel sulfonamides qui porte la propriété ONL la plus forte par rapport aux autres dérivés azoïques. Pour cette raison, nous avons étudié théoriquement le moment dipolaire  $\mu$ , la polarisabilité  $\alpha$  et l'hyper polarisabilité du premier ordre  $\beta$  d'une série des composés azoïques hétérocycliques contenant le groupe fonctionnel sulfonamides

En plus de l'introduction et de la conclusion générale, ce travail est réparti en trois chapitres :

Dans le premier chapitre nous présentons les caractéristiques générales des composés azoïques, on intéresse beaucoup plus aux propriétés physiques et chimiques.

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, les fonctionnelles B3LYP, PBE0, wB97X-D, et M06-2X ont été présent en considération.

La deuxième partie sera consacrée aux notions du moment dipolaire, de la polarisabilité et de l'hyper polarisabilité du premier ordre  $\beta$ . On doit aborder aussi le calcul semi-détaillé de l'hyper polarisabilité de la diffusion hyper Rayleigh  $\beta_{\text{HRS}}$ .

Dans le troisième chapitre nous présentons les résultats de calcul de chimie quantique utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT du moment dipolaire, de la polarisabilité et de l'hyperpolarisabilité total quelques composés azoïques (HAC1, HAC2, HAC3, et HAC4). Un calcul d'optimisation de géométrie a été entrepris pour l'ensemble de ces composés en utilisant la DFT avec les différents fonctionnels. Une analyse orbitale a été fait pour l'ensemble de ces orbitale en mettant le lien entre ces différentes propriétés.



## **CHAPITRE 1 : Généralités sur les composés azoïques**

## **1.2 Historique sur les composés azoïques**

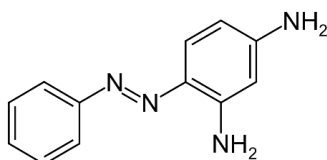
La molécule d'azobenzène est observée pour la première fois en 1856, sous forme de "gelblich-rote krystallinische blattchen" (flocons cristallins jaunes/rouges) (8), un ou plusieurs groupes à double liaison azotée (azo) servent de chromophore dans un vaste groupe de colorants synthétiques. Mitscherlich (9) a découvert l'azo-chromophore (azo-benzène) en 1863. Peter Greiss (10) a créé le premier colorant azoïque, en moins d'un an. De nombreux autres colorants azoïques, tels que le rouge para et le rouge primuline ont été développés dans les années 1880. La plupart des colorants actuels ont été créés à partir d'amines aromatiques désazotées depuis lors, et sont donc appelés colorants diazo. Les colorants azoïques jaunes

sont les plus basiques, mais en faisant varier la quantité de chromophores ou la structure du squelette, des colorants rouges, violets, bleus et même noirs peuvent être produits.

Les colorants azoïques sont utilisés dans les colorants textiles, les peintures industrielles, les encres d'imprimerie, les vernis, les plastiques, les crayons et d'autres articles. De nombreux pigments azoïques haute performance a été créés ces dernières années pour répondre aux critères stricts de résistance à la lumière des œuvres d'art (Berrie et Lomax 1997) (11).

Depuis l'Antiquité, les colorants azoïques ont joué un rôle essentiel dans la régulation des marchés de la teinture et de l'impression ; ils représentent plus de la moitié des colorants classés dans le Couleur Index, couvrant tout le spectre, mais principalement les colorants jaunes, oranges et rouges. Un ou plusieurs groupes azoïques (-N=N-) les distinguent.

Le processus de Diazotation produit des composés azoïques. Le pont -N=N- crée un chemin pour que les électrons se déplacent, permettant à des longueurs d'onde de lumière particulières d'être absorbées, ce qui donne des molécules colorées. Le brun Bismarck était un des premiers colorants azoïques commerciaux, mais c'était la chrysoïdine, découverte par Caro et Witt en 1875 [], qui était plus importante. L'aniline a été combinée avec la m-phényle diamine pour en faire (CI Basic Orange 2). Aujourd'hui, la chrysoïdine est toujours utilisée (11) .



**Figure 1** : la chrysoïdine

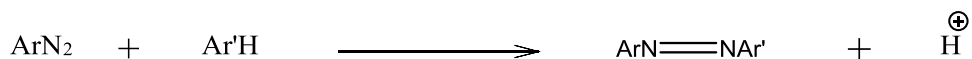
### 1.3 Les dérivées azoïques

Les composés azoïques sont ceux qui ont le groupe fonctionnel diazenyl  $RN=NR'$ , où R et R' peuvent être aryle ou alkyle. « Dérivés du diazène (diamide),  $HN=NH$ , où les deux hydrogènes sont substitués par des groupes hydrocarbyle, par exemple  $PhN=NPh$  azobenzène ou diphényldiazène » (12) selon IUPAC. Un groupe azo est défini comme un groupe  $N=N$ . Le mot azo dérive du mot français azote, qui est dérivé du grec -(a-, "pas") + (z, "vie"). Les colorants et pigments azoïques sont utilisés pour teindre une large gamme de produits textiles et en cuir.

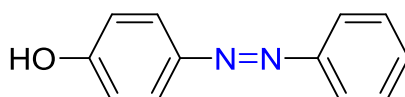
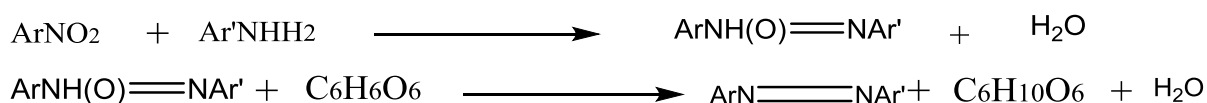
Parmi les dérivés azoïques les plus connus on cite les dérivées d'Aryl-azoïques et les dérivées d'Alkyl azoïques. (13)

### 1.3.1 Les dérivées d'aryle-azoïques

Les dérivées d'aryle-azoïques sont typiquement cristallines et stables. Le composé azoïque prototype est l'azobenzène. Il s'agit principalement de l'isomère trans, bien qu'il se transforme en isomère cis lorsqu'il est illuminé. Les composés azoïques aromatiques peuvent être fabriqués par une réaction de substitution électrophile dans laquelle un cation aryle diazonium est attaqué par un autre cycle aryle, en particulier ceux substitués par des groupes donneurs d'électrons (14) :



Étant donné que les sels de di-azonium sont fréquemment instables à température ambiante, les réactions de couplage azoïque sont généralement effectuées à des températures inférieures à 0 °C. Les hydrazines (R-NH-NH-R') peuvent également être oxydées pour produire des composés azoïques (15). Les colorants azoïques sont également fabriqués par condensation de nitroaromatiques avec des anilines, suivie d'une réduction de l'intermédiaire azoxy résultant. Étant donné que les sels de diazonium sont souvent instables près de la température ambiante, les colorants azoïques sont fabriqués par condensation de nitroaromatiques avec des anilines, suivie d'une réduction de l'intermédiaire azoxy résultant :



**Figure2** Structure chimique d'un colorant azoïque de couleur orange.

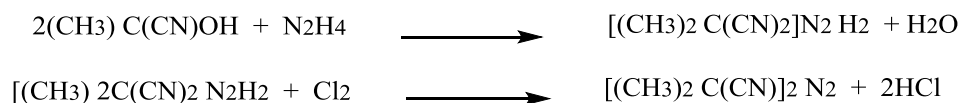
Les composés aryl azoïques présentent des teintes vibrantes en raison de la délocalisation, en particulier les rouges, les oranges et les jaunes. En conséquence, ils sont souvent connus sous le nom de colorants azoïques et sont utilisés comme colorants

### 1.3.2 Les dérivées d'alkyl azoïques

Par rapport aux composés aryle azoïques, les composés azoïques aliphatiques (R et/ou R' = aliphatique) sont moins répandus. L'exemple le plus connu est l'azobisisobutyronitrile. Ce composé azoïque est un alkyl azo d'intérêt commercial.

Lorsqu'un mélange de styrène et l'anhydride maléique dans le toluène est chauffé, il réagit et forme le copolymère lorsque l'AIBN est ajouté. Le diéthyl diazène, EtN=NEt (16), est un simple dialkyldiazo chimique. Les composés azoïques aliphatiques présentent un risque

d'explosion en raison de leur instabilité. Le dérivé d'hydrazine de l'acétone cyanhydrine est converti en AIBN, qui est ensuite oxydé (17):



#### 1.4 Propriétés physico-chimiques des colorants azoïques :

En raison de la complexité chimique des colorants azoïques, une large gamme de composés azoïques peut être produite, en particulier dans l'extrémité rouge du spectre. Les colorants azoïques hydrosolubles sont courants, mais les colorants azoïques liposolubles sont également courants. Les composés azoïques ont une faible **solubilité** dans l'eau et d'autres milieux (par exemple, les solvants organiques et le substrat sur lequel ils sont placés) [1]. Ce type de composés est chimiquement destiné à être insolubles dans le milieu dans lequel ils sont utilisés. Ceci est réalisé par l'absence de solubilisant. Les colorants et les pigments sont utilisés en raison de leurs qualités physiques et chimiques, qui les rendent appropriés pour des procédés de coloration spécifiques. En raison de la complexité chimique des colorants azoïques, une large gamme de couleurs peut être produite, en particulier dans l'extrémité rouge du spectre.

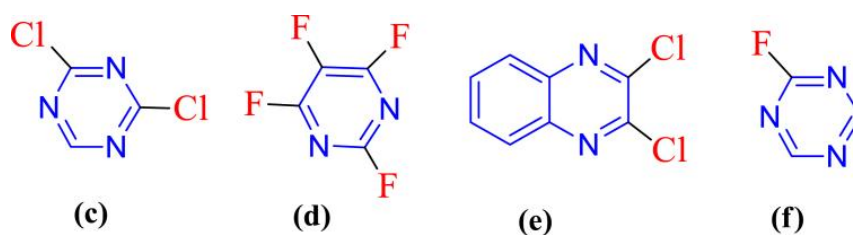
Un colorant azoïque doit avoir une plus grande **affinité** pour le substrat sur lequel il est appliqué que pour le milieu d'application, et il doit présenter le niveau de permanence souhaité dans les conditions d'utilisation finale prévues. Une autre propriété physique importante de ce type de composés azoïques est la **résistance** à l'humidité (stabilité à la décoloration lorsqu'elle est exposée à l'eau) et à la lumière (stabilité à la décoloration lorsqu'elle est exposée au soleil). (18)

##### 1.4.1 Réactivité

En général, la réactivité d'un colorant azoïque dépend de la structure de sa partie réactive.

Prenant des exemples des composés azoïques, et dans le cas de chromophores de dichlorotriazines (19) Figure 3, tétrafluoropyrimidines (d) (20) dichloroquinoxalines (e) (21) et de monofluorotriazines (f) (22) les plus réactives sont les dichlorotriazines, suivies des di ou tétrafluoropyrimidines et des dichloroquinoxalines, suivies des monofluorotriazines. Les vinylsulfones, le type de colorant bifonctionnel monochlorotriazine/vinylsulfone, sont des colorants à réactivité moyenne. La figure suivante présente les structures des colorants azoïques ordonnés selon leur réactivité.

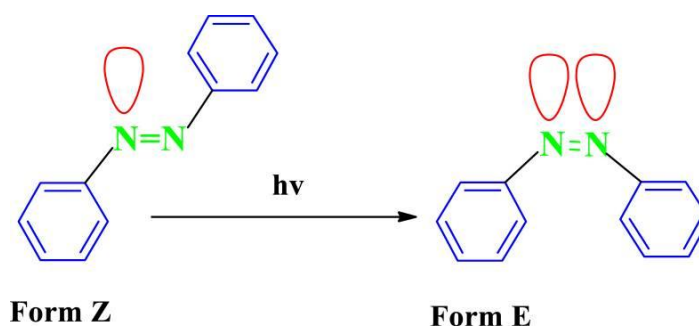




**Figure3** Les structures des colorants azoïques ordonnés selon leur réactivité.

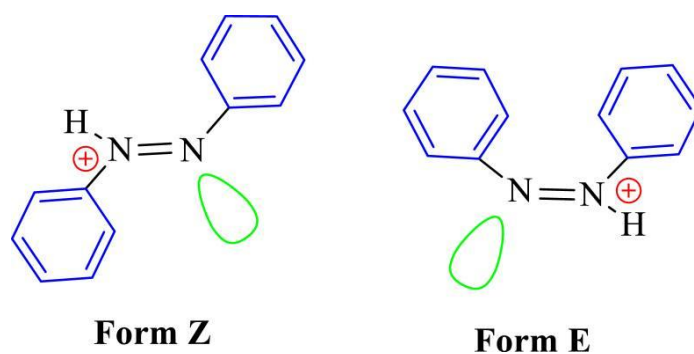
### 1.4.2 Isomérisation Z/E

La molécule d'azobenzène se présente sous deux formes isomères : Z et E. La forme cis étant instable, elle est obtenue par photo-isomérisation à partir de la forme trans. Figure 4 (23)



**Figure4** Les deux formes isomères : Z et E de molécule d'azobenzène.

En général, l'isomérisation est le processus par lequel une molécule est transformée en une autre molécule avec les mêmes atomes mais un arrangement différent des atomes. L'isomérisation se produit spontanément dans certaines molécules et dans certaines conditions. L'isomérisation de la liaison azoïque ( $-N=N-$ ) entre la configuration E plus stable thermiquement et la forme Z métastable est la clé des applications intéressantes de l'azobenzène (24) (25).



**Figure 5** Les conformations Trans/Cis d'un azobenzène.

### 1.4.3 Tautomérie

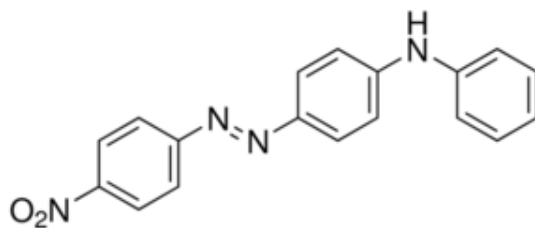
La tautomérie provoque une migration intramoléculaire de protons d'un élément à un autre (26) . Cette tautomérie est importante dans le cas des composés azoïques, car elle affecte plusieurs propriétés physiques telles que la résistance à la lumière, le pouvoir tinctorial des colorants, et d'autres. Ce dernier détermine la rentabilité du colorant. En conséquence, les colorants azoïques doivent être sous la forme d'un tautomère abondant, l'hydrazone (27) (28) (29) ont découvert ce phénomène en 1884 et il est destiné à la structure azo-hydroxy. D'autres tautomères existent, comme les colorants azo/imino (30), les amino-azoïques et les colorants azonium/ammonium (31) , et dans le cas de la protonation des colorants azoïques (32).

### 1.4.4 Stabilité thermique

La stabilité thermique joue un rôle primordial dans la synthèse et l'étude de la stabilité et de la structure des composés azoïques. En général, l'analyse thermique fait référence à une gamme de techniques dans lesquelles une propriété d'échantillon est mesurée à l'aide d'un profil de température prédéterminé (33). L'applicabilité des colorants azoïques à des applications spéciales et la détermination de leur stabilité thermique sont très importantes. La résistance à la chaleur à haute température est l'une des principales exigences des colorants utilisés. Dans les processus à haute température tels que l'impression, la teinture, la photocopie et dans les domaines de haute technologie tels que les appareils optiques et les lasers (34).

## 1.5 Propriétés physiques, structure et liaison

En raison de la délocalisation, les composés azoïques et exactement les types aryle azoïques ont des couleurs vives, en particulier les rouges, les oranges et les jaunes. Disperse Orange 1 en est un exemple Figure 6. En tant qu'indicateurs acido-basiques, certains composés azoïques, tels que le méthylorange, sont utilisés. La couche d'enregistrement sur la plupart des disques DVD-R/+R et certains disques CD-R est un colorant azoïque bleu.



**Figure 6** La structure du Disperse Orange 1.

Les colorants azoïques sont un type de solide. La plupart sont des sels, le composant coloré étant généralement un anion, bien que certains colorants azoïques cationiques soient connus. La plupart des colorants ont un caractère anionique en raison de la présence de 1 à 3 groupes acide sulfonique, qui sont entièrement ionisés :



### 1.6 Classification des colorants azoïques basée sur le numéro de groupement azoïque

Les composés azoïques sont classés en fonction du nombre de liaisons azoïques dans la même molécule, telles que (35) :

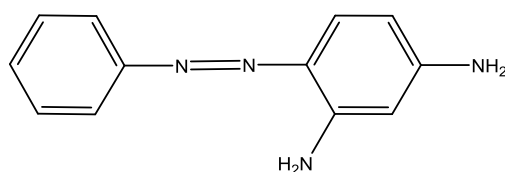
- Mono-azoïque : une seule liaison azoïque (-N=N-)
- dis-azoïque : deux liaisons (à ne pas confondre avec les diazoïques)
- Poly-azo : trois et plus.

#### 1.6.1 Les mono-azoïques

Les composés mono-azoïques peuvent être schématiquement représentés par la formule suivante (36) :

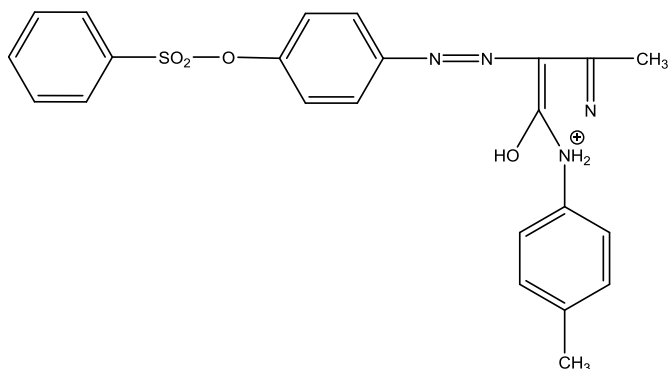


L'exemple suivant montre un exemple d'un mono-azoïque qui est le Chrysoïdine, qui représente la forme : Z-N=N-W.

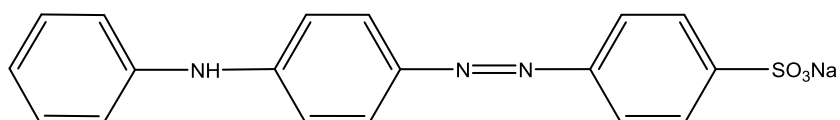


**Figure 7** Chrysoïdine structure.

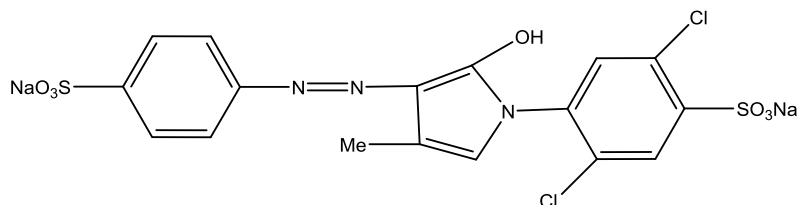
D'autres composés azoïques de la même classe (mono-azoïque) a été présenté dans les schémas suivantes :



**Figure 8** Un colorant jaune basique.



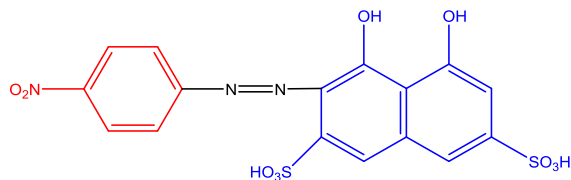
**Figure 9** Orange IV.



**Figure 10** La structure du colorant jaune.

### 1.6.2 Z benzène et W naphténiq

La figure 11 représente une autre classe des composés mono-azoïques :

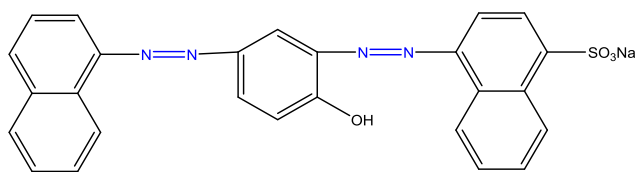


**Figure 11** La structure du Mordant red

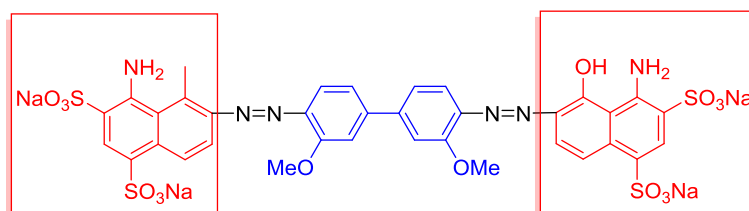
### 1.6.3 Les diazoïques

En général, les colorants diazoïques ont deux groupes  $-N=N-$  et sont obtenus en utilisant l'une des trois méthodes énumérées ci-dessous (37) .

Les structures suivantes présentent quelques exemples des composés diazoïques



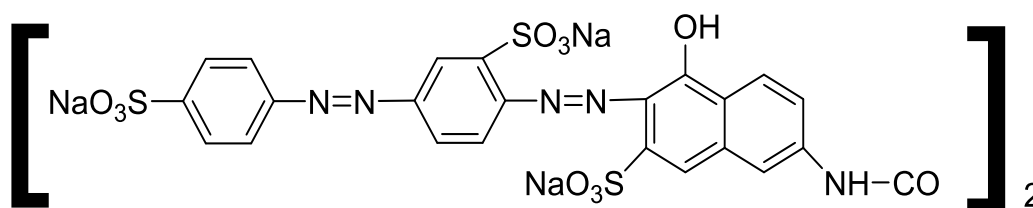
**Figure 12** La structure de teinture brune.



**Figure 13** La structure du colorant bleu.

#### 1.6.4 Les poly-azoïque

Les poly-azoïques sont des composés complexes dont le groupe azoïques est répété trois fois ou plus dans la même molécule. Contenant plusieurs groupes azoïques dans la molécule.



**Figure 14** Structure de colorant rouge direct

#### 1.7 Application des composés azoïques :

Le type le plus connu des composés azoïques sont les colorants azoïques. Ce type représente aujourd'hui la majorité du volume de production chimique des colorants, et leur importance pourrait croître à l'avenir. Ils sont essentiels à la gouvernance des marchés de la teinture et de l'impression. Ces colorants sont fabriqués à l'aide d'une simple méthode de diazotation et de

couplage. Pour obtenir les propriétés de couleur, le rendement et la taille des particules souhaitées du colorant pour une dispersibilité améliorée, diverses voies et modifications sont utilisées (38). Les colorants azoïques sont les colorants synthétiques les plus courants et ils sont largement utilisés dans la fabrication de textiles, d'impression et de papier (39).

Dans cette étude nous intéressons sur la présence de ce type de composés azoïques dans le domaine de l'optique non-linéaire. Un effort marquant a été effectué durant ces dernières années par les théoriciens et même par les expérimentateurs pour apprendre l'activité des composés azoïques dans le domaine de l'ONL.

Les colorants azoïques sont de loin la classe la plus importante, représentant plus de la moitié de tous les colorants commerciaux, et ont été largement étudiés.<sup>1</sup> Parmi les colorants azoïques, les composés diazoïques hétérocycliques, en particulier ceux contenant du soufre et/ou de l'azote, ont récemment piqué l'intérêt des chercheurs. (40) (41). De plus, des systèmes hôtes contenant des colorants azoïques ont été développés pour une variété d'applications photoniques telles que le stockage de données holographiques réversibles, le traitement d'images et la commutation. (42) (43) (44) Des exemples de tels systèmes sont les polymères dopés par colorant (DDP), les cristaux liquides dopés par colorant (DDLC) et les cristaux liquides dispersés par polymère dopé par colorant (DDPDL) (45) (46). Ces composés présentent des propriétés optiques et optiques non linéaires bien connues dans les interactions résonantes et non résonantes de la lumière laser, telles que la réponse anisotrope en absorbant la lumière laser, la génération de deuxième harmonique, l'indice de réfraction non linéaire et l'électro-optique dans la région transparente du spectre

Il a été démontré que les matériaux organiques conjugués contenant des donneurs d'électrons (D) et des accepteurs d'électrons (A) ont des réponses optiques non linéaires extrêmement importantes, en particulier en termes de génération de deuxième harmonique (SHG) et d'effets électro-optiques (47) (48) (49). Les matériaux hybrides push-pull organiques et organiques-inorganiques avec des non-linéarités optiques élevées ont un large éventail d'applications dans le stockage de données optiques, le traitement de l'information optique et les commutateurs électro-optiques ou tous optiques (50) (51) (52) (53) (54)

## **1.8 Synthèse de colorant azoïque**

Les colorants azoïques sont des composés aromatiques à groupement azoïque obtenus en deux étapes : diazotation suivie d'une copulation avec des amines ou des phénols.

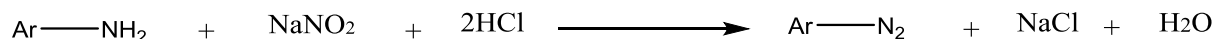
### **1.8.1 Préparation en général**

la synthèse des azoïdes s'effectue en deux étapes : diazotation et copulation (55).

**1.8.1.1 Diazotation**

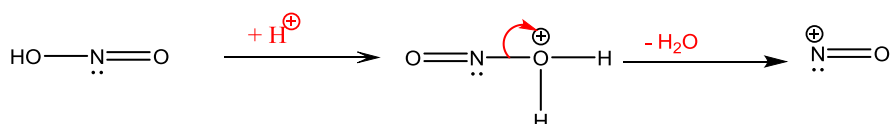
L'action de l'acide nitreux sur les amines aromatiques primaires froides (0-5°C) correspond à cela. La diazotation se produit par étapes ; l'amine, groupement nucléophile, attaque l'azote de l'ion nitrosonium. Celui-ci se forme lorsqu'une molécule d'acide nitreux (instable) est éliminée dans une réaction catalysée par un acide (56).

Le produit d'attaque nucléophile est stabilisé en éliminant un proton de l'amine, ce qui donne la nitrosamine (57), Selon la réaction d'évaluation suivante :

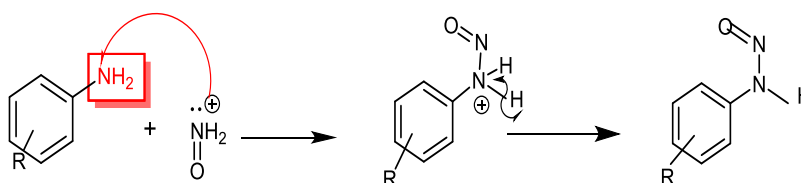
**1.8.1.1.1 Première étape**

L'ion nitrosonium  $\text{NO}^+$  est formé par l'association de l'acide nitreux  $\text{HNO}_2$  qui est libéré par

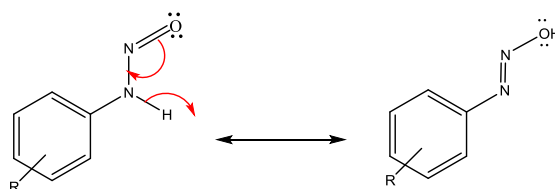
l'action d'un acide fort sur le nitrate alcalin :

**1.8.1.1.2 Deuxième étape**

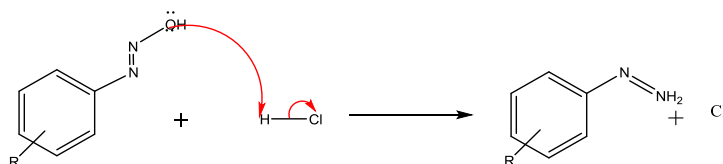
Nitrosation de l'amine par attaque nucléophile amine sur  $\text{NO}^+$  azote :

**1.8.1.1.3 Troisième étape**

Tautomérisation de la nitrosoaniline dans les composés hydroxy azoïques :

**1.8.1.1.4 Quatrième étape**

La réaction de l'hydroxy azo avec un proton donne l'ion diazonium :

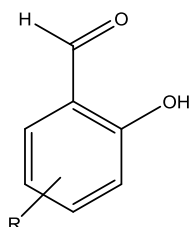


### 1.8.2 copulation

La réaction de couplage azoïque est caractérisée par une substitution électrophile du cation diazonium  $\text{ArN}_2^+$  par toute substance contenant de l'hydrogène activé.

En milieu aqueux, les substances suivantes copulent avec les sels de diazonium : les phénols, les naphthols, les aminophénols, les aminonaphthols, et certaines substances à groupement méthylène actif, comme les pyrazolones (58) (59).

Nous avons trouvé intéressant d'étudier l'action du bromure de diazonium sur le salicylaldéhyde et ses dérivés dans le cadre de nos recherches sur l'utilisation du sel de diazonium dans la synthèse de colorants azoïques.







## ***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  $\Psi$ , 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  $\Psi_i$  solutions de l'équation 2.3 sont appelées états stationnaires du système associées aux énergies  $E_i$ . L'état  $\Psi_0$  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  $\nabla_k^2$  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  $\nabla_k^2$

$\hbar = h/2\pi = 1.05 \cdot 10^{-34} Js$  où  $h$  est la constante de Planck ;

$\epsilon_0$  est la constante de permittivité du vide, avec  $4\pi \epsilon_0 = 1,11256 \cdot 10^{-10} J^{-1} C^2 m^{-1}$  ;  $m$  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  $\mu$  et  $\nu$  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  $\Psi$  proviennent des  $n/2$  orbitales spatiales combinées avec deux fonctions de spin  $\alpha$  et  $\beta$ ).

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

### 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 vibrationnel pour minimiser l'énergie calculée, en utilisant une fonction d'onde par exemple de type Slater ( $\phi$ ). 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  $\chi_l$  la spin-orbitale que l'on a choisi de modifier. La modification peut se mettre sous la forme

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

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

$$\Psi' = \Psi + \varepsilon_t \Psi_t^t \quad (2.18)$$

Où  $\Psi_t^t$  est le déterminant  $\Psi$  dans lequel la colonne  $\chi_l$  est remplacée par la colonne  $\chi_t$

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

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

On pose :

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

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  $\chi_i(1)$

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

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  $\Psi_i$  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  $\alpha$  et l'autre de spin  $\beta$ , l'expression 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 le fonctionnel hybride la plus populaire de la chimie computationnelle. Elle a été introduite par l'équipe de Becke en 1993 (60). 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. Un exemple ciblé par rapport aux systèmes d'intérêt ici est la comparaison entre différents niveaux de calcul (61), 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 *ab-initio*.

## 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. 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 :

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

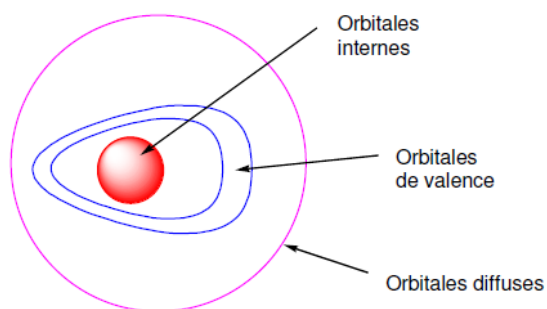
Cependant, dans ce type de fonction, l'exponentielle pose de grandes difficultés dans le calcul des intégrales lorsque plus de deux atomes sont présents. On la remplace donc généralement par une gaussienne  $\exp(-\alpha r^2)$  avec  $\alpha > 0$ . Mais cette gaussienne présente des différences avec 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.



**Figure 15** Les zones à traiter dans la conception d'une base.

### 2.4.3 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.

### 2.4.4 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.

### 2.4.5 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  $\mu$  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  $\mu$ . Ce moment dipolaire est une grandeur vectorielle qui possède une direction et un module :

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

$\mu$  en C.m ;  $\delta$  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  $\mu_0$ , 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,  $\mu_0$  est son dipôle permanent, et  $\alpha$  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.

## 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 :

$$P = \sum_k N_k \alpha_k (E_L)_k \quad (2.45)$$

$\alpha_k$  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  $\rho$  uniforme.

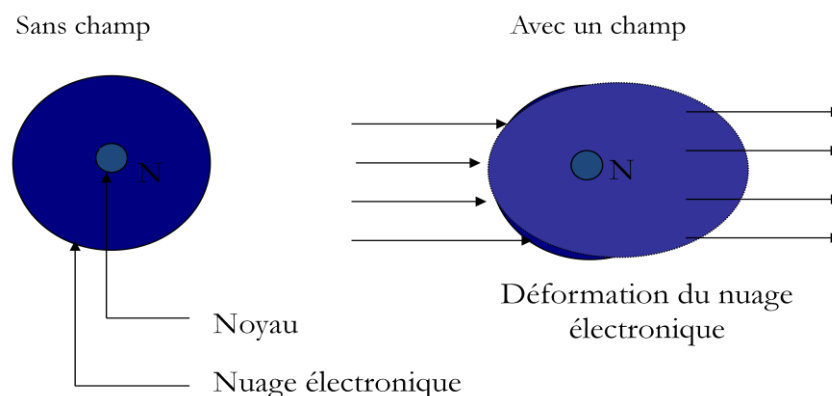
En l'absence de champ, le noyau se trouve au centre de la sphère. Un champ local  $E_L$  crée des forces  $F_r$  tendant à extraire le noyau de la sphère chargée. Mais un déplacement  $\delta$  du noyau

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" (62). 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 (63).

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. (64)

Si la molécule est dissymétrique, la différence d'électronégativité entre les deux atomes crée une polarisation de la liaison A-B. 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.



**Figure 16.** Principe de polarisation

Où le tenseur de polarisabilité  $\alpha$  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,  $\alpha$  n'est pas une grandeur scalaire mais une matrice  $3 \times 3$  diagonalisable.

La valeur moyenne  $\alpha$  de la polarisabilité statique est égale à :

$$\alpha_0 = \frac{1}{3} Tr(\alpha) = \frac{1}{3} \sum_i \alpha_{ii} \quad (2.46)$$

### 2.5.3 L'hyperpolarisabilité du premier ordre $\beta$

L'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 (65) :

$$P_i = \sum_j \chi_j^{(1)} \zeta_j + \sum_j \chi_{ijk}^{(2)} \zeta_j \zeta_k + \sum_j \chi_{ijkl}^{(3)} \zeta_j \zeta_k \zeta_l + \dots \quad (2.47)$$

Où  $P_i$  est la polarisation induite le long de l'axe  $i$  par le champ électrique  $\xi$  de composantes  $\xi_j$ ,  $\xi_k$  et  $\xi_l$ ,  $\chi^{(1)}$ ,  $\chi^{(2)}$ , 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:

$$\mu_i(\zeta) - \mu_i^0 = \sum_j \alpha_{ij} \zeta_j + \frac{1}{2!} \sum_{jk} \beta_{ijk}^{(2)} \zeta_j \zeta_k + \frac{1}{3!} \sum_j \gamma_{ijkl}^{(3)} \zeta_j \zeta_k \zeta_l + \dots \quad (2.48)$$

Où  $\beta_{ijk}$  et  $\gamma_{ijkl}$  qui sont respectivement les éléments des tenseurs des hyperpolarisabilités de premier ordre  $\beta$  et du deuxième ordre  $\gamma$  décrivent l'écart à la linéarité de la loi de la polarisation linéaire, L'utilisation de la théorie de R.P. Feynman conduit à :

$$\mu_i(\zeta) = \left( \frac{-\partial E(\xi)}{\partial (\xi_i)} \right)_{\xi_i=0} \quad (2.49)$$

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

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

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  $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $\gamma$  sont totalement symétriques dans une opération de permutation de leurs indices ; 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 (66).

La relation 1.14 indique que pour un système centro-symétrique, tous les termes comprenant des puissances impaires de  $\xi$  sont nuls. Ceci implique que, dans ce cas,  $\mu$ , et  $\beta$  sont nuls.

Expérimentalement, la polarisabilité linéaire et les hyperpolarisabilités de premier et du deuxième ordre mesuré sont définies par (67) :

$$\alpha = \frac{1}{3} \sum_i \alpha_{ii} \quad (2.51)$$

$$\beta = \frac{3}{5} \sum_j \beta_{ijj} \quad (2.52)$$

La trace d'un tenseur étant invariante dans une transformation orthogonale, la polarisabilité moyenne  $\alpha$  ne dépend donc pas de l'orientation des molécules ; le repère pour lequel le tenseur  $\alpha$  serait diagonal ( $\alpha_{ij} = 0, i \neq j$ ), s'appelle référentiel principal ou direction du tenseur, et les polarisabilités correspondantes sont appelées polarisabilités principales. L'hyperpolarisabilité mesurée  $\beta_{ijj}$ , est représentée par la partie vectorielle du tenseur  $\beta$ , le long de la direction  $i$  du dipôle permanent.

Les travaux de cette mémoire ont pour objectif de prédire et d'analyser le moment dipolaire, la polarisabilité, l'hyperpolarisabilité du premier ordre, et le gap énergétique de ces composés azoïques. 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 portent l'hyperpolarisabilité HRS la plus grande.





## **CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS**

### 3.1 Introduction

Cette étude est consacrée à la compréhension de la relation entre la structure chimique de certains dérivés azoïques Figure 17 et leurs propriétés optiques linéaires et d'optiques non-linéaires à l'échelle moléculaire. Dans ce travail, le moment dipolaire, la polarisabilité, la première hyperpolarisabilité, les énergies des orbitales frontières et leurs gaps sont calculés pour ces composés azoïques utilisant plusieurs niveaux de calcul. 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).

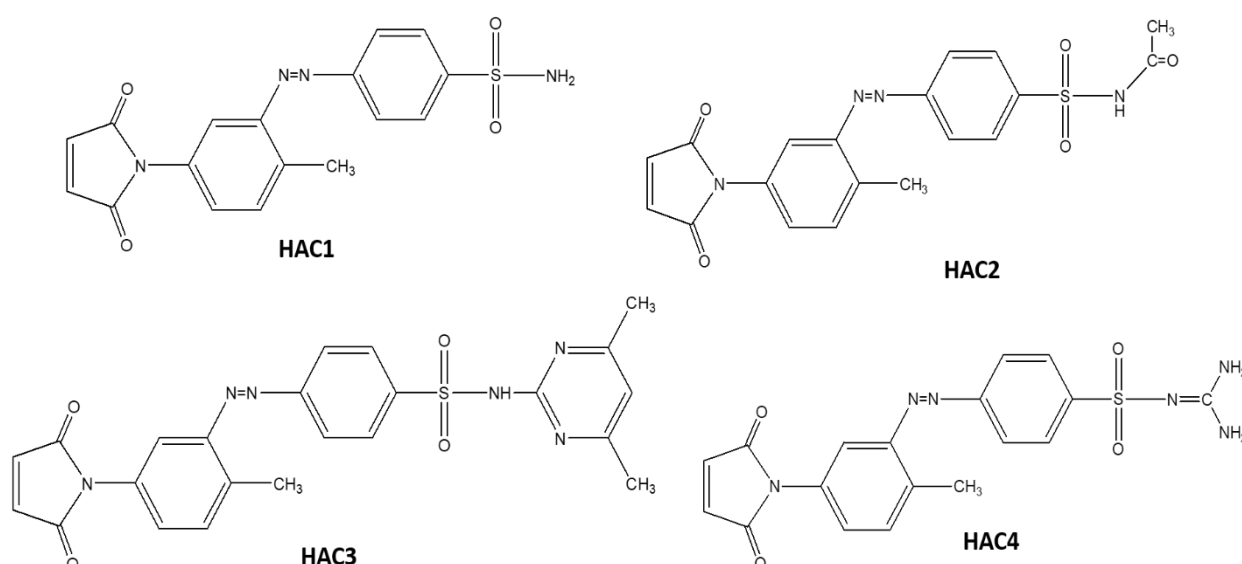


Figure 17 Structures de composés azoïques étudiés.

### 3.2 Détails des calculs :

Dans ce travail, tous les calculs théoriques de l'optimisation de la géométrie de tous les colorants azoïques sur l'état fondamental ont été effectués au niveau DFT en utilisant le Gaussian 09 Figure 18. Plusieurs fonctionnelles ont été utilisées (CAM-B3LYP, B3LYP, PBE, M06-2X, et  $\omega$ B97X-D en utilisant le jeu de base 6-311++G (d, p), Cela nous a permis d'étudier l'effet de la corrélation électronique introduite par DFT sur  $\mu$ ,  $\alpha$  et  $\beta$ . Cette méthode s'est avérée être un formalisme précis pour calculer les paramètres caractéristiques de molécules. Toutes les géométries ont été caractérisées comme des minima avec des fréquences imaginaires nulles. Le moment dipolaire ( $\mu$ ), la polarisabilité moyenne ( $\alpha$ ) et l'hyperpolarisabilité du premier ordre ( $\beta$ ) en utilisant les composantes x, y, z comme suivantes :

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

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

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

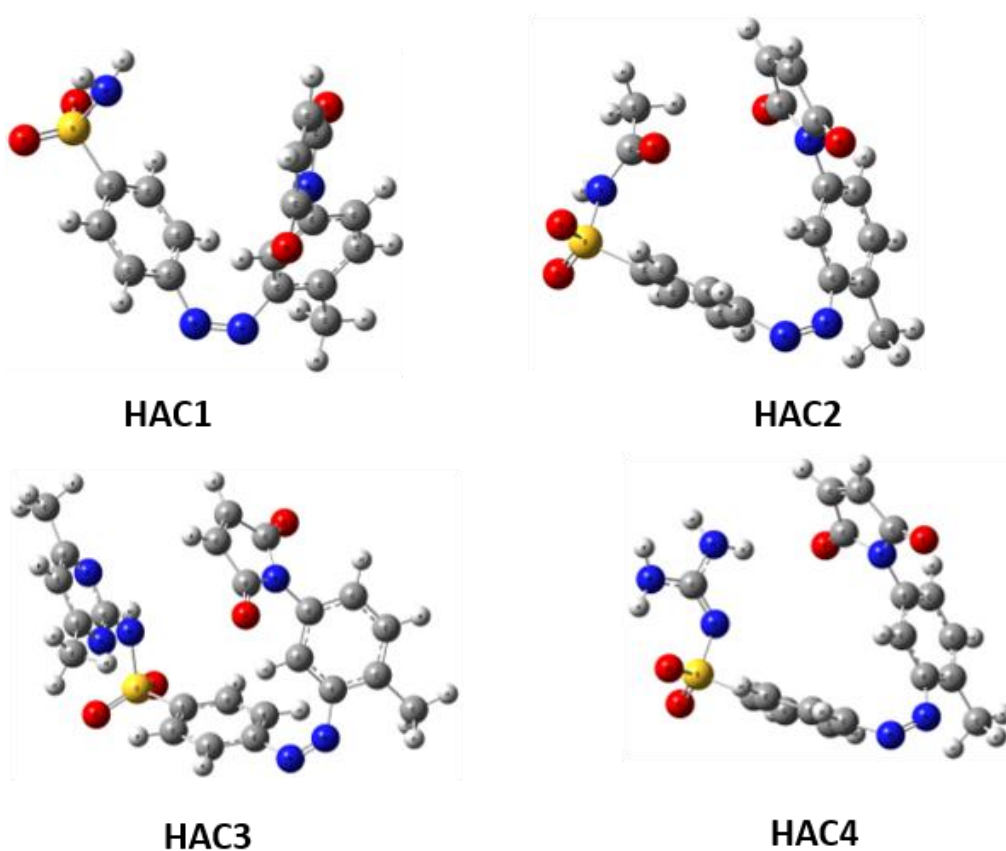


Figure 18. Structures de composés azoïques optimisés au niveau CAM-B3LYP

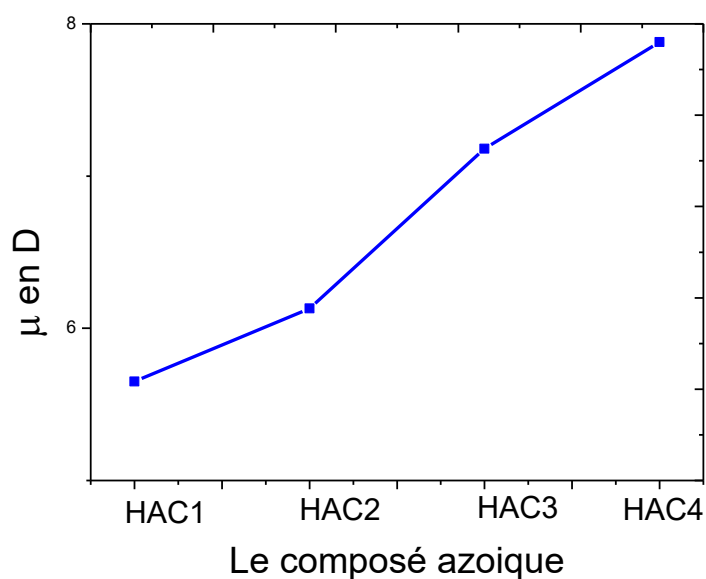
### 3.3 Résultats et discussion

Dans cette étude, le calcul et l'interprétation des résultats des propriétés ONL de composés azoïques a été réalisée. Plusieurs composés ainsi que le système D- $\pi$ -A ont été conçus. La méthodologie DFT a été achevée pour étudier l'influence des groupements donneurs sur les propriétés NLO des molécules. L'effet du changement de groupements donneurs a été discuté en détail dans cette étude pour les quatre colorants étudiés.

### 3.4 Propriétés ONL des composés azoïques

#### 3.4.1 Moment dipolaire

Les moments dipolaires sont des observables intéressantes puisqu'ils reflètent la distribution de charges à l'intérieur d'une molécule, et se produisent lorsqu'il y a une séparation de charge. Les moments dipolaires résultent de différences d'électronégativité. Plus la différence d'électronégativité est grande, plus le moment dipolaire est grand. La distance entre la séparation des charges est également un facteur décisif dans la taille du moment dipolaire. Le moment dipolaire est une mesure de la polarité de la molécule, et lorsque deux charges électriques, de signe opposé et de même grandeur, sont séparées par une distance, un dipôle électrique s'établit. La taille d'un dipôle est mesurée par son moment dipolaire. Pour nos composés azoïques HAC1, HAC2, HAC, et HAC4, les valeurs des moments dipolaires  $\mu$  trouvés avec la DFT utilisant les fonctionnelle B3LYP, CAM-B3LYP, PBE0,  $\omega$ B97X-D, and M06-2X ont été présentés dans le tableau 1.



**Figure 19.** Le moment dipolaire  $\mu$  en D obtenue utilisant le niveau de calcul B3LYP/6-311+G(d).

Selon les résultats présentés dans le Tableau 1 et la Figure 19, nous pouvons voir que la variation des moments dipolaires en fonction de la force des substituants, montre qu'elle varie très fortement pour les composés azoïques ayant des groupements donneurs forts. Ceci peut être expliqué par le fait que la force des groupements influe sur la structure géométrique et donc sur la distribution de charges et leur transfert. Les valeurs sont comprises dans un intervalle de 5.34 à 7.99 D, ce qui montre les fortes valeurs du moment dipolaire pour ces composés azoïques

Ce n'est rien d'autre qu'un produit mathématique de (charge induite sur l'un ou l'autre atome d'une molécule à cause de la différence d'électronégativité  $\times$  distance entre les deux extrémités du composé dont nous discutons, cela dépend donc totalement de la différence d'électronégativité, donc chaque fois que la différence entre le donneur et l'accepteur est énorme. La présence du groupement méthyles ( $\text{CH}_3$ ) provoque une augmentation significative des valeurs du moment dipolaire  $\mu$  pour les composés HAC2 et HAC3 qui vaut de 7.99 D par rapport aux autres groupements HAC1, est la plus grande valeur est obtenue par le composé HAC4 et c'est dû à la charge positive de l'azote. Les fortes valeurs des moments dipolaires montrent la possibilité d'un transfert de charge intramoléculaire. Plus le moment dipolaire est grand, le transfert de charge est plus exalté.

Les résultats présentés dans le Tableau 1 montrent que la fonctionnelle  $\omega\text{B97X-D}$  donne la valeur du moment dipolaire  $\mu$  la plus grande pour chacun de composés azoïques. La molécule HAC4 qui porte le groupe diaminomethylene prend la grande valeur par rapport aux autres

composés azoïques étudiés. Mais généralement, les valeurs du moment dipolaire  $\mu$  sont pochant l'une de l'autre, et varient entre 5.7 et 8 D. En effet, dans ce cas, ou la pyridine joue un rôle d'un groupement donneur d'électron. Des études théoriques montrent que la pyridine acte comme un donneur d'électron (68) .

### 3.4.2 Polarisabilité

La polarisabilité d'une molécule est définie par la capacité de son système électronique de se déformer par un champ électrique externe. Une molécule très polarisée peut donner des fortes attractions avec d'autres molécules. La polarisabilité joue un rôle important dans la modélisation de nombreuses propriétés moléculaire. Cette grandeur physique est très importante dans l'étude des propriétés des matériaux.

En général, la polarisabilité est corrélée à l'interaction entre les électrons et le noyau. La quantité d'électrons dans une molécule affecte à quel point la charge nucléaire peut contrôler la distribution globale de la charge. Les atomes avec moins d'électrons auront des nuages d'électrons plus petits et plus denses, car il y a une forte interaction entre les quelques électrons dans les orbitales des atomes et le noyau chargé positivement, il y a également moins de protection dans les atomes avec moins d'électrons contribuant à l'interaction plus forte des électrons externes et du noyau. Les électrons étant maintenus fermement en place dans ces atomes plus petits, ces atomes ne sont généralement pas facilement polarisés par les champs électriques externes. En revanche, les gros atomes avec de nombreux électrons, tels que les ions négatifs avec un excès d'électrons, sont facilement polarisés. Ces atomes ont généralement des nuages d'électrons très diffus et de grands rayons atomiques qui limitent l'interaction de leurs électrons externes et du noyau.

Les résultats des calculs de polarisabilités  $\alpha$  de nos dérivées azoïques sont donnés dans le Tableau 1 et Figure20, Les résultats montrent que quelle que soit la méthode utilisée pour le calcul de la polarisabilité, ces dérivées ont des polarisabilités importantes. Il est à remarquer que le composé HAC3 avoir la plus grande valeur de polarisabilité et cela est dû à de nombreux facteurs. L'un de ces facteurs est la densité électronique qui joue un important rôle sur la polarisabilité de molécule et que la densité est centrée dans la pyrimidine ce qui explique l'hétéro aromaticité et dénote la stabilisation importante d'un composé cyclique par un système de liaisons simples et doubles alternées appelé système conjugué cyclique.

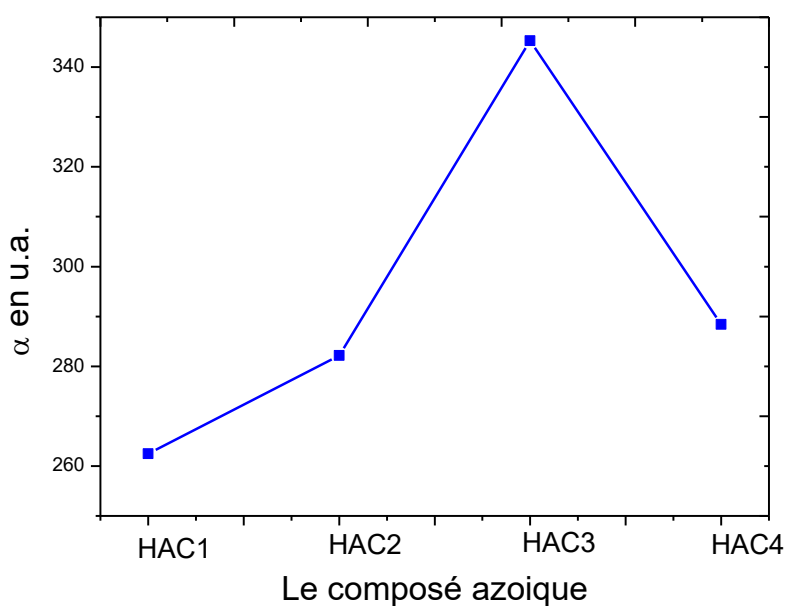
Un atome d'azote dans un cycle sous forme neutre. Il participe à un système conjugué cyclique au moyen d'une seule paire d'électrons qui sont dans une orbitale perpendiculaire au

plan du cycle. Et également connecté à un atome de carbone au moyen d'une double liaison. Ces significations influent sur la densité de charge électronique. Le deuxième facteur est l'évolution de la polarisabilité en fonction de la chaîne conjuguée.

Après l'ordre croissant pour les valeurs de polarisabilité on trouve que :

$$\text{HAC3} > \text{HAC4} > \text{HAC2} > \text{HAC1}$$

Les valeurs sont comprises dans un intervalle de 252.30 à 362.12 u.a. Dans le cas des composés conjugués, les polarisabilités évoluent exponentiellement avec la taille du système. Le composé HAC4 a deux paires isolées sur l'atome d'azote, et elles représentent une délocalisation des électrons des deux paires isolées sur les groupes de  $\text{NH}_2$ , et la charge positive sur l'azote joue également un rôle crucial pour attirer les électrons vers elle qui influencent le taux de transport des électrons, donc il influe sur la distribution de charge et la densité électronique, en conséquence, la molécule est plus polarisable que HAC2 et HAC1 dont elle représente la plus petite valeur en raison de la diminution de caractère donneur d'électron, donc le transfert de charge et moins faible.

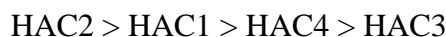


**Figure 20.** La polarisabilité  $\alpha$  en u.a. de nos composés azoïques obtenue utilisant le niveau de calcul B3LYP/6-311+G(d).

L'anisotropie est la propriété d'une substance de montrer des variations de propriétés physiques le long de différents axes moléculaires. Ces propriétés physiques peuvent être l'absorbance, la conductivité électrique et la conductivité thermique, etc.



Les résultats de Tableau 1 indique que :



### 3.4.3 Hyperpolarisabilité

L'hyperpolarisabilité, une propriété optique non-linéaire d'une molécule, est la susceptibilité électrique de second ordre par unité de volume. Il décrit la facilité avec laquelle vous pouvez pousser ou attirer des électrons autour de la molécule. Pour étudier l'effet de la géométrie sur les valeurs des hyperpolarisabilités de ces composés azoïques ; des calculs DFT utilisant la base d'orbitale atomique 6-311+G(d,p) avec plusieurs fonctionnelles ont été effectués par la suite pour étudier l'effet de la chaîne conjuguée sur l'évolution des hyperpolarisabilités du premier ordre. Les effets dus à la nature des substituants sur les valeurs des hyperpolarisabilités sont aussi étudiés utilisant la théorie de la DFT avec la fonctionnelle CAM-B3LYP/6-311+G(d,p).

Suivant les résultats des hyperpolarisabilités obtenus Tableau 1, et on observe sur la la Figure 21, que l'ordre de hyperpolarisabilités est le suivant pour chaque fonctionnelle :

B3LYP:  $\text{HAC2} > \text{HAC3} > \text{HAC4} > \text{HAC1}$

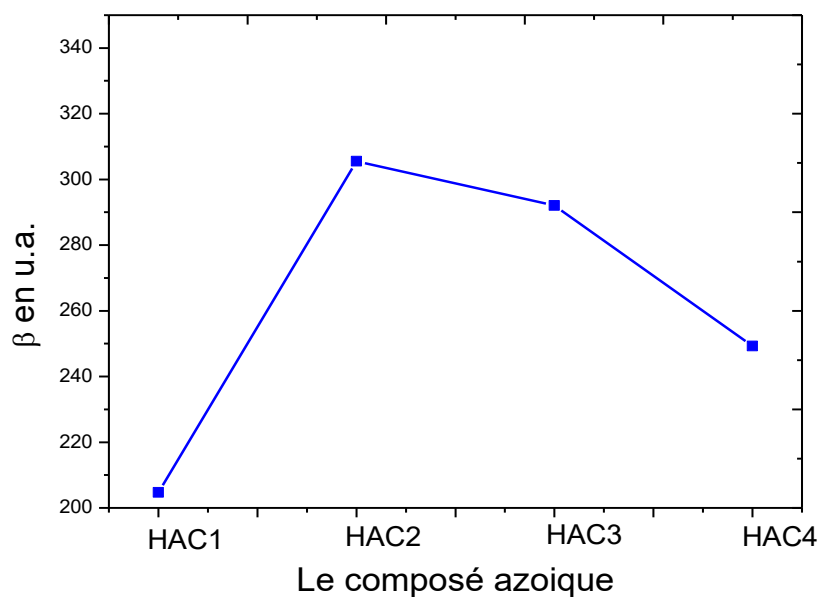
PBE0:  $\text{HAC1} > \text{HAC2} > \text{HAC3} > \text{HAC4}$

$\omega$ B97X-D :  $\text{HAC3} > \text{HAC2} > \text{HAC4} > \text{HAC1}$

M06-2X :  $\text{HAC3} > \text{HAC2} > \text{HAC1} > \text{HAC4}$

L'extension du système  $\pi$ -conjugué donne lieu à une évolution particulière des valeurs des hyperpolarisabilité du premier ordre  $\beta$ . Pour un calcul DFT utilisant la fonctionnelle à longue portée CAM-B3LYP avec la base d'orbitale atomique 6-311+G(d,p). Les valeurs des hyperpolarisabilité augmentent avec l'extension du système  $\pi$ -conjugué. On observe que le composé HAC3 a une grande valeur d'hyperpolarisabilité. Ceci est clairement dû au contrôle dominant du système  $\pi$ -conjugué sur les valeurs de l'hyperpolarisabilité du premier ordre  $\beta$ . Un autre facteur qui contrôle ce paramètre qui est la force des électrons de méthyle ( $\text{CH}_3$ ) qui est un groupement donneur. Il existe deux groupements  $-\text{CH}_3$  substitués dans le deuxième composé qui influe sur le facteur des donneurs et le transfert de charge intramoléculaire. Le même pour HAC2 qui contient le groupe  $-\text{CH}_3$  à la fin du groupe. Alors nous pouvons remarquer que la valeur la plus basse d'hyperpolarisabilité correspond au HAC4 et HAC1 qui est dû à la force du groupe donneur d'électrons et la charge positive de l'azote correspondant à HAC4, et nous pouvons le décrire comme la nucléophilie qui signifie la tendance de l'atome à donner des électrons. La charge négative est plus stable sur un

atome plus électronégatif. Ainsi, parmi  $\text{NH}_2$  et  $\text{CH}_3$ , la nucléophilie de  $\text{CH}_3$  est plus élevée car la charge négative sur l'atome d'azote est plus stable que le carbone, donc le carbone sera plus disposé à donner des électrons, influençant ainsi le transfert de charge et la délocalisation des électrons ainsi que le transfert de charge intramoléculaire qui affecte l'hyperpolarisabilité est devient plus élevée.



**Figure 21.**  $\beta_{\text{tot}}$  en u.a. des dérivés azoïques obtenus avec la fonctionnelle B3LYP et la base 6-311+G(d).

En particulier, les résultats des calculs ont montré que les amplitudes des hyperpolarisabilités sont principalement dépendantes de la délocalisation dans ces composés hétérocyclique azoïques.

**Tableau 1.** Les valeurs des moments dipolaires ; polarisabilité moyenne ; anisotropie de la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité des dérivés azoïques HAC1, HAC2, HAC3, HAC4 obtenus à différentes fonctionnelles avec la base 6-311+G(d,p).

	B3LYP	PBE0	$\omega$ B97X-D	M06-2X
HAC1				
$\mu$	5.65	5.34	5.73	5.72
$\langle\alpha\rangle$	262.46	274.97	254.07	252.30
$\Delta\alpha$	33.25	43.25	25.67	26.51
$\beta_{\text{tot}}$	204.71	212.10	130.57	167.35
HAC2				
$\mu$	6.13	5.82	6.22	6.24
$\langle\alpha\rangle$	282.16	295.21	274.05	271.97
$\Delta\alpha$	37.15	46.21	30.71	31.19
$\beta_{\text{tot}}$	305.57	302.42	189.54	216.37
HAC3				
$\mu$	7.18	6.70	7.33	7.35
$\langle\alpha\rangle$	345.27	362.12	334.83	332.82
$\Delta\alpha$	70.14	83.09	61.63	62.73
$\beta_{\text{tot}}$	292.03	390.93	252.51	223.81
HAC4				
$\mu$	7.88	7.53	8.03	7.99
$\langle\alpha\rangle$	288.40	302.22	279.73	277.90
$\Delta\alpha$	68.04	79.29	60.34	60.88
$\beta_{\text{tot}}$	249.26	713.63	136.90	123.96

Dans cette étude, on s'intéresse aussi sur l'hyperpolarisabilité HRS, c'est la génération de diffusion harmonique de lumière ou diffusion hyper Rayleigh. Nous pouvons mettre en évidence la diffusion Hyper-Rayleigh (HR) en raison de sa haute sensibilité et temps de réponse rapide. HRS est un effet paramétrique optique dans lequel deux photons incidents de fréquence  $\omega$  sont annihilés pour créer un photon dispersé de  $2\omega$ , acronyme anglais Hyper Rayleigh Scattering (HRS)  $\beta_{\text{HRS}}$ . Cette propriété  $\beta_{\text{HRS}}$  est un phénomène incohérent, l'intensité totale détectée étant la superposition incohérente des intensités SHG diffusées par

chacune des sources non linéaires 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 (69). La visualisation des structures et des orbitales HOMO et du LUMO a été réalisée à l'aide du programme GaussView 5.1 (70).

La propriété  $\beta_{\text{HRS}}$  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  $\beta_{\text{HRS}}$  complet est :

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

et DR est

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

Ces invariants HRS  $\langle \beta_{\text{ZZZ}}^2 \rangle$  et  $\langle \beta_{\text{ZXX}}^2 \rangle$  sont des moyennes d'orientation du tenseur  $\beta$ , et calculées sans supposer les conditions de Kleinman.  $\langle \beta_{\text{ZZZ}}^2 \rangle$  et  $\langle \beta_{\text{ZXX}}^2 \rangle$  sont définis comme (71).

$$\begin{aligned} \langle \beta_{\text{ZZZ}}^2 \rangle &= \frac{1}{7} \sum_{\zeta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta}^2 + \frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta}^2 + \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\eta\eta} + \frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\eta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\zeta\eta} \\ &+ \frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\eta\eta\zeta} + \frac{1}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\eta\zeta\zeta}^2 + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\eta\varepsilon\varepsilon} + \frac{1}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\eta\zeta\zeta} \beta_{\eta\varepsilon\varepsilon} \\ &+ \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\varepsilon\varepsilon\eta} + \frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\varepsilon}^2 + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\varepsilon} \beta_{\eta\varepsilon\zeta} \end{aligned} \quad (3.7)$$

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

On peut calculer d'autres propriétés utilisant l'ensemble de contributions de  $\beta$  comme  $\beta_{//}$  par exemple. Le tableau suivant Tableau2 représente les résultats des  $\beta_{\text{HRS}}$  et  $\beta_{//}$  pour nos composés azoïques. Les résultats montrent que les composés HAC3 et HAC4 ont de forte hyperpolarisabilité  $\beta_{\text{HRS}}$  par rapport aux autres dérivés étudiés dans ce travail, La Figure 22 affiche le comportement de l'hyperpolarisabilité HRS, On montre l'ordre croissant pour les différents fonctionnels :

$$\text{B3LYP: HAC3} > \text{HAC2} > \text{HAC4} > \text{HAC1}$$

$$\text{PBE0: HAC4} > \text{HAC3} > \text{HAC2} > \text{HAC1}$$

$\omega$ B97X–D: HAC3 > HAC4 > HAC2 > HAC1

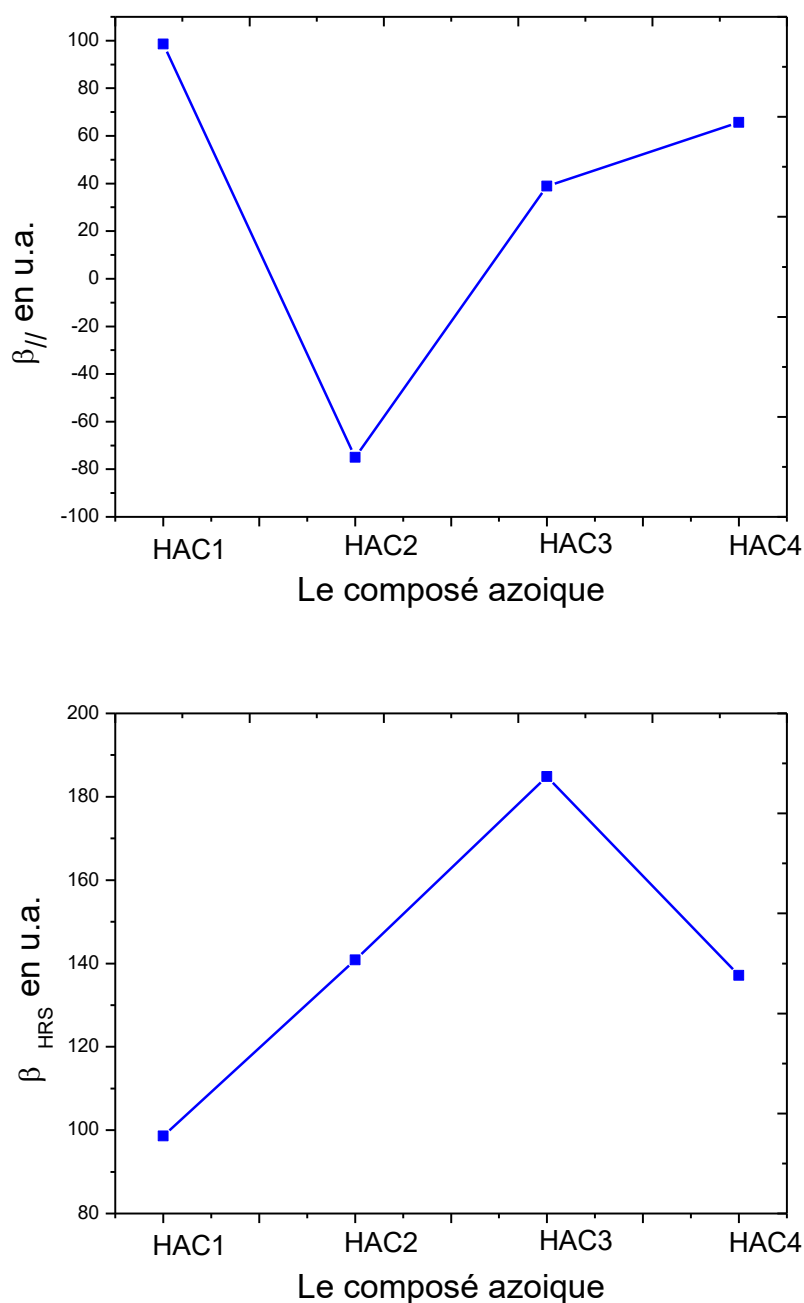
M06–2X: HAC4 &gt; HAC2 &gt; HAC1 &gt; HAC3

**Table 2**
 $\beta_{//}$ ,  $\beta_{\text{HRS}}$ , et  $\beta_{\text{tot}}$  en a.u. et DR pour HAC1, HAC2, HAC3, and HAC4 obtenus au niveaux B3LYP, PBE0,  $\omega$ B97X–D, and M06–2X avec la base 6–311+G(d,p)

	B3LYP	PBE0	$\omega$ B97X–D	M06–2X
HAC1				
$\beta_{\text{tot}}$	204.71	212.10	130.57	167.35
$\beta_{//}$	97.21	80.31	73.35	61.35
$\beta_{\text{HRS}}$	98.62	112.60	77.05	79.89
DR	3.39	1.86	1.87	1.94
HAC2				
$\beta_{\text{tot}}$	305.57	302.42	189.54	216.37
$\beta_{//}$	-74.97	-91.13	-33.39	-38.17
$\beta_{\text{HRS}}$	140.86	153.75	101.40	108.81
DR	4.26	3.07	2.84	3.13
HAC3				
$\beta_{\text{tot}}$	292.03	390.93	252.51	223.81
$\beta_{//}$	38.87	-46.29	65.48	101.79
$\beta_{\text{HRS}}$	184.85	279.76	152.03	41.78
DR	2.33	2.01	2.45	2.32
HAC4				
$\beta_{\text{tot}}$	249.26	713.63	136.90	123.96
$\beta_{//}$	65.71	46.92	57.08	59.39
$\beta_{\text{HRS}}$	137.17	284.58	127.25	103.21
DR	2.73	5.73	3.41	1.92

à partir des données que nous avons obtenues, nous pouvons observer les composés qui ont l'hyperpolarisabilité la plus élevée. Dans la plupart des temps, qui sont le composé HAC4 et le HAC3, cela est dû au système conjugué, l'extension du système pi conjugué donne lieu à une évolution particulière des valeurs de  $\beta_{\text{HRS}}$ , les molécules organiques conjuguées sont des

blocs de construction très prometteurs pour les matériaux NLO la haute hyperpolarisabilité de leur système d'électrons  $\pi$  conduit à une grande réponse NLO, Et aussi, en raison des paires isolées délocalisées sur l'azote. En effet, les composés azoïques qui ont la plus faible hyperpolarisabilité sont respectivement HAC2 et HAC1.



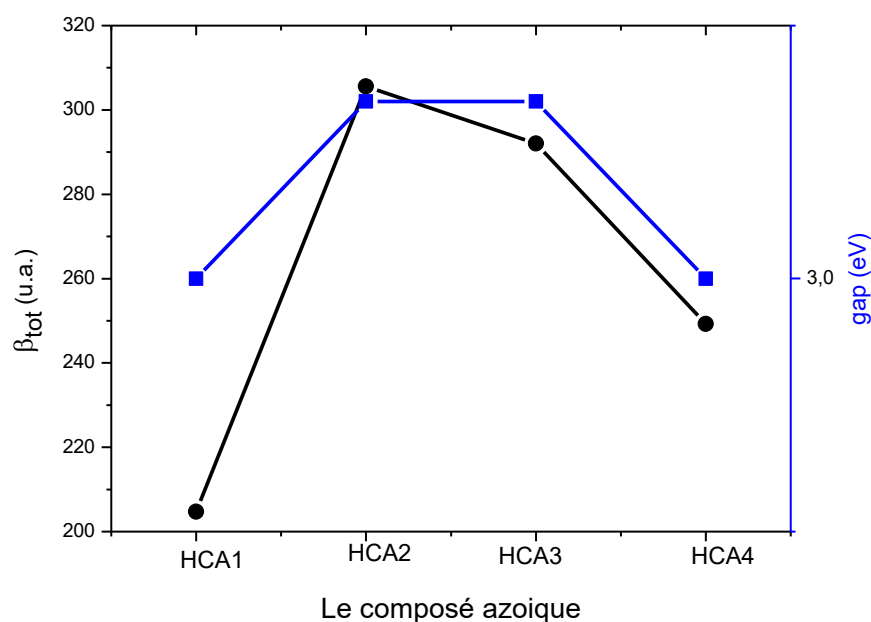
**Figure 22.**  $\beta_{HRS}$  Et  $\beta_{//}$  en u.a. de nos composés azoïques étudiés obtenus au niveau B3LYP/6-311+G(d).

### 3.5 Analyse orbitale

Dans cette partie on s'intéresse sur les énergies de l'HOMO, la LUMO et le gap|HOMO-LUMO|. Le contrôle du gap a été proposé en 1993 par E. E. Havinga et al. (72). 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 des composés azoïques a différents groupements. On essaye d'étudier leurs valeurs des énergies HOMO, LUMO et des gaps, ainsi, la dépendance entre ces gaps et les valeurs des hyperpolarisabilités  $\beta_{tot}$ .

**Tableau 3.**  $\beta_{tot}$  en u.a, les énergies  $E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}$ , et les Gap|HOMO-LUMO| en eV de nos composés azoïques obtenus au niveau B3LYP/6-311+G(d).

	$E_{HOMO}$	$E_{LUMO}$	Gap HOMO-LUMO	$\beta_{tot}$
HCA1	-6.43	-3.43	3.00	204.71
HCA2	-6.40	-3.33	3.07	305.57
HCA3	-6.28	-3.21	3.07	292.03
HCA4	-6.32	-3.32	3.00	249.26



**Figure 23.**  $\beta_{tot}$  en u.a. et le gap|HOMO-LUMO| en eV de nos composés azoïques étudiés obtenus au niveau B3LYP/6-311+G(d).

Les représentations graphique des valeurs de hyperpolarisabilité et le gap HOMO-LUMO des composés azoïques étudiés, qui sont obtenus au niveau B3LYP/6-311+G(d), implique que les grandes valeurs de  $\beta_{\text{tot}}$  est le composé HAC3 il a la valeur la plus basse de gap HOMO-LUMO.

Plus la mobilité des électrons est grande dans les grands systèmes orbitaux pi conjugués, plus grande est la distribution de l'énergie dans toute la molécule, la stabilisant. Par conséquent, des espaces HOMO-LUMO plus petits correspondent à une meilleure stabilité. De plus, la valeur inférieure de l'écart énergétique HOMO et LUMO explique les éventuelles interactions de transfert de charge ayant lieu au sein de la molécule

Le paramètre utilisé pour évaluer la susceptibilité NLO est l'hyperpolarisabilité totale ( $\beta_{\text{tot}}$ ), ce qui signifie qu'un composé avec une grande valeur  $\beta_{\text{tot}}$  est prédit comme un NLO actif potentiel et vice versa. La littérature montre que la détermination expérimentale de la valeur  $\beta_{\text{tot}}$  et donc de la susceptibilité NLO est un processus coûteux et laborieux, qui a conduit à utiliser les calculs de mécanique quantique incluant les méthodes DFT pour la conception de matériaux NLO.

Les valeurs de  $\beta_{\text{tot}}$  ainsi que les résultats de leurs gaps de ces dérivés azoïques sont listées dans le Tableau 2 et Tableau 3. La localisation et la nature des orbitales moléculaires les plus hautes occupées HOMO et les plus basses vacantes LUMO sont montrées dans la Figure 24. Tous les résultats sont obtenus utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP et la base d'orbitale atomique 6-311+G(d,p).

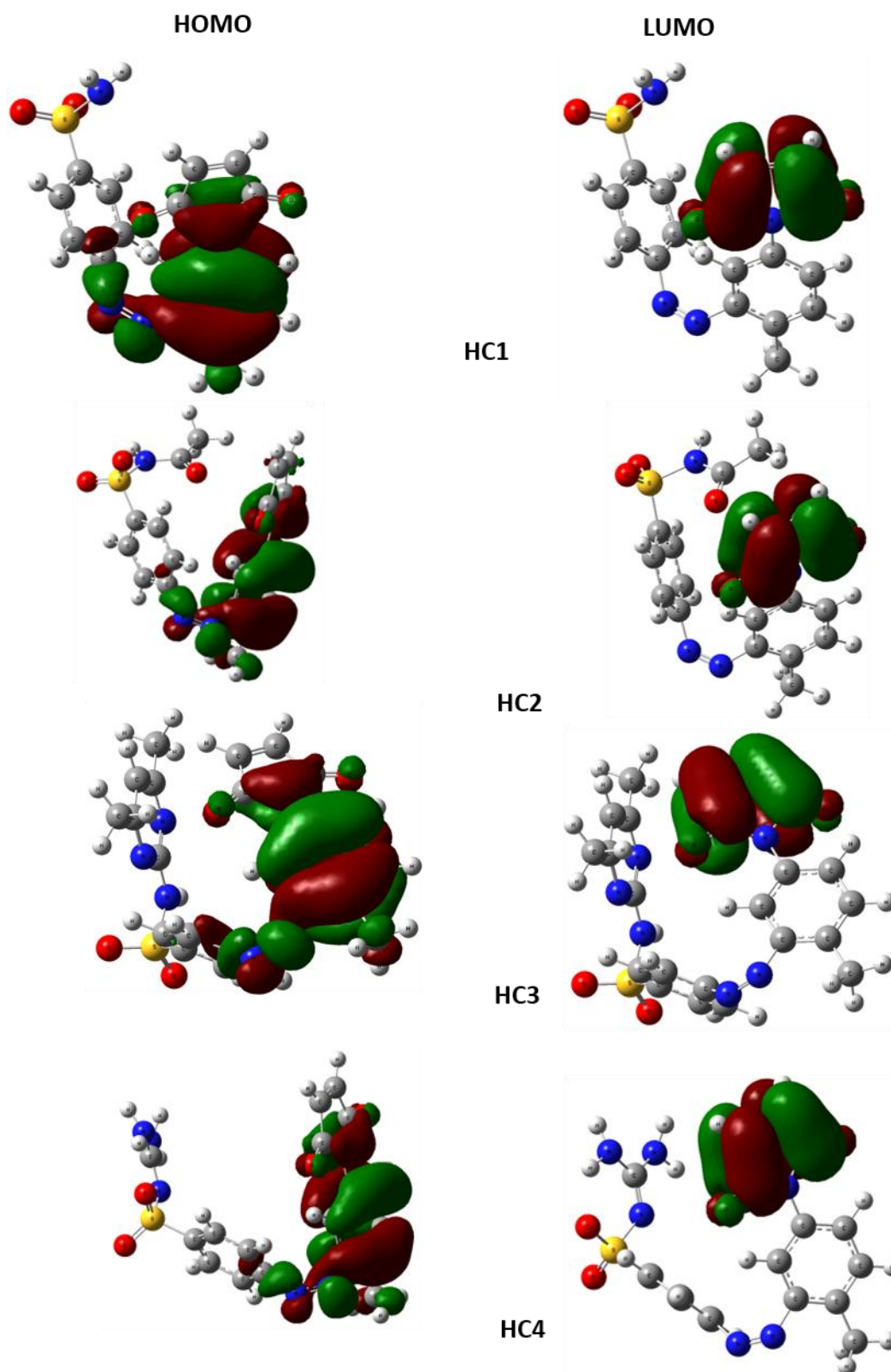
Les résultats des énergies montrent que l'écart  $|\text{HOMO-LUMO}|$  est varié de 3 à 3.07 eV, ce qui montre que pour l'ensemble des composés étudiés, l'écart est presque le même.

Pour les énergies des HOMOs, les résultats montrent que leurs valeurs varient entre -6.28 et -6.43 eV. Pour les LUMO, leurs énergies varient entre -3.21 et 3.43 eV Tableau 3

L'analyse orbitalaire de nos composés azoïques montre que les LUMOs ont été centrés sur le groupe maleimide Figure 24. Ce groupe agit comme attracteur d'électron dans ce type de composés azoïques. Pour des composés similaires à nos composés azoïques, des études théoriques et expérimentales (73) montrent que le groupe maleimide agit comme un attracteur d'électron. Cojocar et al. (73) montrent la même distribution des orbitales LUMO dans des composés azoïques similaires aux nos composés étudiés dans ce travail. Dans le cas des HOMO, l'analyse de ces orbitales frontières montre que les HOMO ont délocalisés sur le reste de ces composés azoïques. Cette délocalisation est bien marquée dans le cas des composés HAC1, HAC2, HAC3 et HAC4, respectivement.



L'ensemble de ces orbitales frontières est formé majoritairement par des orbitales atomiques type p. et donc, la nature de ces orbitales frontières est de type  $\pi$ . D'après ces résultats des gaps et de  $\beta$ , on conclut qu'un transfert de charge peut être entrepris entre les extrémités de ces molécules azoïques.



**Figure 24.** Les orbitales HOMO et LUMO de nos composés azoïques et leurs gaps en eV obtenues au niveau B3LYP/6-311+G(d).

### 3.6 Conclusions

Le calcul et l'analyse en détail des propriétés d'optique linéaire, d'ONL, les énergies des orbitales moléculaires frontières, et leur isosurfaces d'une série des molécules azoïques notés (HAC1, HAC2, HAC3, et HAC4) ont été effectués utilisant la DFT avec les fonctionnelles B3LYP, PBE0, wB97X-D, et M06-2X combinées avec l'orbitale atomique 6-311+G(d). La prédiction de ces propriétés électriques a été effectuée sur des systèmes isolés, et ne tient pas en compte de l'effet de l'environnement, où ce dernier a un effet important sur ces propriétés au niveau moléculaire. Les résultats obtenus montrent que ce type de composés azoïques possédant des polarisabilités et des hyperpolarisabilités fortes. Une relation inverse entre le gap énergétiques entre les orbitales HOMO et LUMO et les hyperpolarisabilités a été obtenue. Et donc, Un transfert de charge peut être entrepris dans ces composés azoïques. L'étude montre que ces composés azoïques (HAC1, HAC2, HAC3, et HAC4) semblent être des candidats potentiels pour la synthèse des polymères azoïques actives dans le domaine de l'ONL.

### Références :

1. Terenziani. F, Katan, Badaeva.C, Tretiak.E,BlanchardDesce.S.M, Enhanced Two-Photon Absorption of Organic Chromophores: Theoretical and Experimental Assessments, *Adv. Mater*, 2008, 20, 4641–4678.
2. Zhao.Y, Ikeda.T, Smart Light Responsive Materials : Azo-benzene Containing Polymers and Liquid Crystals, , A John Wiley & Sons, Inc., Publication, august 2008, p-543.
3. Smokal.V, Derkowska.B, Czaplicki.R, Krupka.O, Kolendo.A, Sahraoui .B, Nonlinear Optical Properties of Thiazolidine Derivatives, *Opt. Mater*, 2009, 31, 554–557.
4. Derkowska-Zielinska.B, Skowronski.L, Kozłowski.T, Smokal.V, Kysil.A, Biitseva.A., Krupka.O, Influence of Peripheral Substituents on the Optical Properties of Heterocyclic Azo Dyes, *Opt, Mater*, 2015. 49. 325–329.
5. Derkowska-Zielinska.B, Krupka.O, Smokal.V, Grabowski.A, Naparty.M, Skowronski.L, Optical Properties of Disperse Dyes Doped Poly(Methyl Methacrylate), *MoL, Cryst, Liq, Cryst*, 2016, p 87–93.
6. Khammar.F, Kerasidou.A.P, Iliopoulos.K, Savel. P, AkdasKilig,.H, Hamaizi.Y, Fillaut.J, Sahraoui.B, Effect of Metal Complexation on the Nonlinear Optical Response of a Conjugated Ligand, *J, Opt, Soc, Am, B*, 2014, 31, p 1555–1560.
7. Krawczyk.P, Kaczmarek.A, Zalesny.R, Matczyszyn.K, Bartkowiak.W, Ziołkowski.M, Cysewski.P, Linear and Nonlinear Optical Properties of Azobenzene Derivatives, *J, Mol, Model*, 2009.15, p 581–590.

8. **Berrie.B, Lomax.S.Q, Azo Pigments: Their History, Synthesis, Properties and Use in Artists Materials in Studies in the History of Art, No.57, National Gallery of Art, Washington DC, 1997.**
9. **Mitscherlich.E, Tylkowski.B, Marturano.V, Trojanowska.A,Power of light - Functional complexes based on azobenzene molecules, 12 (1834), May 2017, p 305–311.**
10. **Best.J, Colour design: theories and applications, 1st edition, woodhead publishing, 2012, p 672.**
11. **Best.J, Colour design: theories and applications,1st edition, woodhead publishing, 2012, p 672.**
12. **Mcnaught.M, Wilkinson.A, IUPAC Recueil de terminologie chimique (livre d'or), 2nd édition, Oxford, Blackwell Scientific Publications, 1997.**
13. **Puntener.A, substances aromatique azoiques et à base de benzidine, environnement canada, santé canada, juillet 2017.**
14. **Clarke.H.T, Kirner.W.R, Rouge de méthyle. Synthèses organiques, Volume collectif, 1941, 1, p. 374.**
15. **March.J, Advanced Organic Chemistry (5th ed.). New York: J. Wiley and Sons, 1992.**
16. **Ohme.R, Preuschhof.H, Heyne.H.U, Azoéthane. Synthèses organiques. Volume collectif, 1988, 6, p. 78.**
17. **Ullmann.A.F, Jean-Pierre Schirmann, Paul Bourdauduc,Ullmann Encyclopedia of industrial chemistry: Hydrazine dans Encyclopédie Ullmann de chimie industrielle, 6th edition, 40 volumes,Wiley-VCH, Weinheim, 2002.**
18. **2012., The Chemicals Management Plan Substance Groupings Initiative Aromatic Azo- and Benzidine-Based Substances Draft Technical Background Document Environment Canada Health Canada July.**
19. **Van Cott.K.E, Amos.T, Gibson.H.W., Davis R.M., Heflin.J, Characterization of the purity and stability of commercially available dichlorotriazine chromophores used in nonlinear optical materials. Dyes Pigments. 2003,58:145–155.**
20. **Parks E.L., Sandford.G., Yufit D.S., Howard J.A., Christopher J.A., Miller D.D. Trisubstituted pyrimidine derivatives from tetrafluoropyrimidine. Tetrahedron. 2010, 66:6195–6204.**
21. **Yusoff.A.R.H, Fogg A.G., Ahmad.R, Cathodic stripping voltammetry of 2, 3-dichloroquinoxaline and 1, 4-dichlorophthalazine reactive dyes and their hydrolysis products: reactive Red 41 and Reactive Red 96. Talanta. 1998, 47: P797–801.**
22. **Cid.M.F, Van Spronsen.J, Van der Kraan.M, Veugelers.W, Woerlee.G, Witkamp.G, A significant approach to dye cotton in supercritical carbon dioxide with fluorotriazine reactive dyes, J. Supercrit. Fluids. 2007, P-40:477–484.**
23. **Zollinger.H, Azo and Diazo Chemistry: Aliphatic and Aromatic Compounds, Interscience publishers, 1961. P 452.**

24. Baba.K, Ono.H, Itoh.E, Itoh.S., Noda.K, Usui.T, Ishihara.K, Inamo.M, Takagi.H.D, Asano.T, Kinetic study of thermal Z to E isomerization reactions of azobenzene and 4-Dimethylamino-4'-nitroazobenzene in ionic liquids Chem. Eur J. 2006, P 12:5328–5333.
25. Garcia-Amorós.J, Martínez.M, Finkelmann.H, Velasco.D, Kinetic-mechanistic study of the thermal cis-to-trans isomerization of 4, 4'-dialkoxyazoderivatives in nematic liquid crystals. J. Phys. Chem. B. 2010, P 114:1287–1293.
26. Habibi.M.H, Hassanzadeh.A, Zeini-Isfahani.A, Effect of dye aggregation and azo–hydrazone tautomerism on the photocatalytic degradation of Solophenyl red 3BL azo dye using aqueous TiO 2 suspension. Dyes Pigments. 2006, P 69:111–117.
27. Chen.X.C., Tao.T, Wang.Y.G, Peng.Y.X., Huang.W, Qian.H.F, Azo-hydrazone tautomerism observed from UV-vis spectra by pH control and metal-ion complexation for two heterocyclic disperse yellow dyes. Dalton Trans. 2012, P 41:11107–11115.
28. Hu.B, Wang.G, You.W., Huang.W., You.X.Z, Azo-hydrazone tautomerism by in situ Cu II ion catalysis and complexation with the H2O2 oxidant of CI Disperse Yellow 79, Dyes Pigments. 2011, P 91:105–111.
29. Dillon.P.H.P, Lewis.D.M, Kasper.F.G, Color imaging array system using a ccd area array, IEE journal of solid-state circuits, volume 13, issue: 1, february 1978, P 28-33.
30. *truct.* 2013, P 1053:89-99. Köse.M, Kurtoglu.N, Gümüüşsu.Ö, Tutak.M, McKee.V, Karakaş.D, Kurtoglu.M, Synthesis characterization and antimicrobial studies of 2-[(E)-[2-hydroxy-5-methylphenyl) imino] methyl]-4-[(E)-phenyldiazenyl] phenol as a novel azo-azomethine dye. J. Mol. S.
31. Stoyanova.T, Stoyanov.S, Antonov.L, Petrova.V, Ammonium-azonium tautomerism in some N, N-dialkylaminoazo dyes. Part 1: general considerations. Dyes Pigments. 1996, P 31:1–12.
32. Gordon.P.F., Gregory.P, Organic Chemistry in Colour, imperial chemical industries, Springer Science & Business Media, 2012, P 310.
33. Gaiford.S, Kett.V, Haines.P, Principles of thermal analysis and calorimetry, 2nd ed, (Royal society of chemistry, London, UK, 2002, P 238.
34. Peters.T, Freeman.H.S, Colour chemistry : the design and synthesis of organic dyes and pigments 1st ed, (Elsevier, London, UK, 30 june1991, P 284.
35. Azeem.K, Arshad.M, Sandhya.S, Biodegradation of Azo Dyes: azoreductas, the handbook of enviromental chemistry, 1st edition, 2010, P 39–57.
36. Hedayatullah.M, Dechatre.J.P, Denivelle.L, Oxydation des amines aromatiques primaires. VII. Sur l'oxydation d'anilines substituees par le carbonate d'argent sur celite. Tetrahedron Lett. 1975, P 16:2039–2042.
37. Abrahart E.N, dyes and their Intermediates, Edward Arnold, 1977, P 245-247.

38. Shankarling.G.S., Deshmukh.P., Joglekar.A.R, Process intensification in azo dyes, *J. Environ. Chem. Eng*, 2017, P 5:3302–3308.
39. Benkhaya.S, El Harfi.A, El Harfi.S, Classifications, properties and applications of textile dyes: a review. *Appl. J. Environ. Eng. Sci.* 2017,3 00000–3.
40. Matsui.M, Kamino.Y, Hayashi.M, Funabiki.K, Shibata.K, Muramatsu.H, Abe.Y, Kaneko.M, *Liquid Crystals*, 1998, P 25-235.
41. Samyn.C, Verbiest.T, Kesters.E, Van den Broeck.K, Van Beylen.M, Persoons.A, *Polymer*, 2000, 41, 6049.
42. Natansohn.A, Rochon.P, Photo-induced motions in azo-containing polymers, Departement of chemistry, Queen's university, kingston.ontario.Canada, 17 octobre 2002, P 439.
43. Inoshi.H, kowatari.N, kawatsuki.N, Holographic grating generation in thick polymer films containing molecules, *Optical material*.Departement of applied chemistry, himeji institute of technology, Japan, 5 february 2001, P 1-8.
44. Nemati.H, Mohajerani.E, Moheghi.A, Behzadi Rad.M, Hosain Nataj.N, A simple holographic technic for fabricating a LC/polymer switchable Fresnel lens, *EPL*, volume 87, number 6, 5 october2009, 87, 64001.
45. Andy ying-guey fuh, chia-rong lee, ting-sham Mo, polarization holographic grating based on azo dye-doped polymer ball type, polymer dispersed liquid chrystals, departement of physics, national cheng kung university, taiwan,china, 2 june 2002, P 2-15.
46. Matsui.T, Ozaki.M, Yoshino.K, Tunable laser action in a dye-doped nematic liquid crystal waveguide under halographic excitation based on electric field induced TM guided mode modulation, Departement of electronic engineering, osaka.japan, 4 feb 2004, p. 1-8.
47. Skotheim.T.J, Reynold.J, *Handbook of Conducting Polymers*, Dekker, New York 1986, P 1075.
48. Chemla.D.A, Chemla.D.S, Zyss.J, *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Academic Press, New York (1987), P 785.
49. Prasad.P.N, Williams.D.J, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, John Wiley, new york , 8 octobre1993.
50. Skotheim.T.J, Reynold.J, *Handbook of Conducting Polymers*, Dekker, New York 1986, P 1075.
51. Chemla.D.A, Chemla.D.S, Zyss.J, *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Academic Press, New York (1987), P 785.
52. Prasad.P.N, Williams.D.J, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, John Wiley, New York ,1991, P320.
53. Nalwa.H, Siezo.M.S, *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, CRC Press, Boco Raton,New York, 1994, P 861.

54. Ledoux.I, Zyss.J, *Molecular Nonlinear Optics: Materials, Physics and Devices*, Academic Press, 8octobre 1993, P 30.
55. TIWARI.R.N, KODAPE.M, Wadurkar.A, GAWHALE.D, *Synthesis and UV study of series of phenolic azo dye*, Res.J.chem.sci., Volume 6, Issue (6), 18.June.2016, P 11-14.
56. BENAOUIDA.M.A, (2010)., mémoire de magister Université Mentouri Constantine.
57. M.A., BENAOUIDA, Constantine, (2010). mémoire de magister Université Mentouri.
58. Champetier.G, Rabaté.H, *Chimie Des Peintures Vernis Et Pigments*, Paris, ed Dunaud, tome II,1995, p.456-476.
59. MILCENT.R, *CHIMIE ORGANIQUE Stéréochimie, entités réactives et réactions : Les ractions de substitution*, EDP sciences, 2007, p 446.
60. Becke.D.A, *Density functional thermochemistry, III, The role of exact exchange*, Departement of chemistry Queen's university.canada, J.Chem.Phy, 1993, p 1-6.
61. Ferrari.A.M, Uglienco.P, Garrone.E, *Chem.J, Structure and vibrational features of complexes between unsaturated hydrocarbons and acidic sites in silica and zeolites : an ab-intio study*, americal chemical society, 29 february 1996, p 32-3645.
62. Boulanger.B, Zyss.J, *Non-linear optical properties:International tables for cristallography*, IUCR, 2006, p 178-219.
63. Boulanger.B, Zyss.J, *Chapter 1.7 : Nonlinear optical properties, in International tables for cristallography*, 2003.
64. Hadji.D, *Etude théorique et modélisation des propriétés optique nonlinéaire des molécules organophosphoriques*, thèse de doctorat, 2016.
65. N.Bloembergen, *Nonlinear Optics*, Frontier in physics, Benjamin, New York, Prac.IEEE,51,124, 1965, p 222.
66. Franken.P.A, Ward.J.F, *optical harmonics and nonlinear phenomena*, The horrison M. Randall laboratory of physics, University of michigan, January 1963, p 1-17.
67. Buckingham.A.D, Orr.B.J, *Molecular hyperpolarisabilities*, Departement of theoretical chemistry, 1967, p195.
68. Tessore.F, Di Carlo.G, Forni.A, Righetto.S, Limosani.F, Biroli.A.O, *Second Order Nonlinear Optical Properties of 4-Styrylpyridines Axially Coordinated to A4 ZnII Porphyrins: A Comparative Experimental and Theoretical Investigation*, Inorganics? 14 august. 2020.
69. Frisch.M.J, *Gaussian 09, Revision C.01*, Gaussian, Inc, Wallingford, CT, (2009).
70. Dennington.R, Keith.T, Millam.J.M, *GaussView version 5*, SemichemInc., Shawnee Mission, KS, 2009.

71. Bersohn.R, Pao.YH, Frisch.H, Double quantum light scattering by molecules. *J Chem Phys* , 1966, 45:3184.
72. Havinga.E.E, Hoeve.W.T, Wynberg.H, *Synth. Met*, 1993, 55, 299.
73. Barger.G, *Some Applications of Organic Chemistry to Biology and Medicine*, New ork.Mcgrow-hill book co, INC: london: Mcgrow-hill publishing,Nature, 127 , january 1931, 53–54.
74. Mirkovic J.M., Uscumlic G.S., Marinkovic A.D., Mijin D.Z. Azo-hydrazone tautomerism of aryl azo pyridone dyes/Azo-hidrazon tautomerija arilazo piridonskih boja. *Hem. Ind.* 2013, 67:1–16.
75. P. W. Atkins, R. S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, third edition, Oxford University Press, 1997.
76. J. Andzelm, E. Wimmer, *J. Chem. Phys*, 1992, 96, 1280.
77. A. Von Hippel, *Dielectrics and waves*, Artech House, Boston London, 1995.
78. A. Chelkowski, *Fizyka dielektrykow*, PWN, Warszawa. 1993.
79. B. Hilczer, *Elektrety piezopolimery*, PWN, Warszawa, 1992.
80. A. D.Buckingham.*J.Chem.Phys*, 1959, 30, 1580.
81. A. D. Buckingham, *J. Chem. Phys.* 1959, 30, 1580.
82. R. P. Feynman, *Phys.Rev*, 340, 1939 et R.E.Stanton, *J.Chim. Phys.* 1962, 1298.
83. X.M. Duan, S. Okada, H. Oikawa, H. Matsuda, Second-Order Hyperpolarizabilities of Organic Ionic Species, *Cryst. Liq. Cryst.* 1995, 267, 89-94.
84. D.R. Kanis, M.A Ranter, T.J Marks, *Chem. Rev.* 94 (1994) 195–242.
85. D. Hadji, A. Rahmouni, D. Hammoutène, O. Zekri, First theoretical study of linear and nonlinear optical properties of diphenyl ferrocenyl butene derivatives, *J. Mol. Liq.* 286 (2019) 110939.
86. M. Boukabene, H. Brahim, D. Hadji, A.Guendouzi, Theoretical study of geometric, optical, nonlinear optical, UV–Vis spectra and phosphorescence properties of iridium(III) complexes based on 5-nitro-2-(2',4'-difluorophenyl)pyridyl. *Theor. Chem. Acc.* 139 (2020) 47.
87. B. Baroudi, K. Argoub, D. Hadji, A.M. Benkouider, K. Toubal, A. Yahiaoui, A. Djafri, Synthesis and DFT calculations of linear and nonlinear optical responses of novel 2-thioxo-3-N,(4-methylphenyl) thiazolidine-4 one, *J. Sulfur Chem.* 41 (2020) 1–16.
88. D. Hadji, A. Rahmouni, Theoretical study of nonlinear optical properties of some azoic dyes, *Med. J. Chem.* 4 (2015) 185–192.
89. D. Hadji, H. Brahim, Structural, optical and nonlinear optical properties and TD DFT analysis of heteroleptic bis cyclometalated iridium(III) complex containing 2 phenylpyridine and picolinate ligands, *Theo. Chem. Acc.* 137 (2018) 180.



90. D. Hadji, B. Haddad, S.A. Brandán, S.K. Panja, A. Paolonee, M. Draï, D. Villemin, S. Bresson, M. Rahmouni, *Synthesis, NMR, Raman, thermal and nonlinear optical properties of dicationic ionic liquids from experimental and theoretical studies*. 1220 (2020) 128713. .
91. F.P. Schiestl et S. Dötterl, *Feeding-induced rearrangement of green leaf volatiles reduces moth oviposition*, *Ecology Letters*, The evolution of floral scent and insect chemical communication, **13**, 2010, 643-656.
92. O. Lindner, L. Rodefeld, *Benzenesulfonic Acids and Their Derivatives*, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2000.
93. O. Lindner, L. Rodefeld, *Benzenesulfonic Acids and Their Derivatives*, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2000.
94. P.N. Prasad, D.J. Williams. *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*. John Wiley, New York (1991).
95. Bruno.V, Castaldo.A, Centore.R, Sirigu.A, Sarcinelli.F, Casalboni.M, Pizzoferrato.R.J, *Polym. Sci. A Polym. Chem*, 2002, P 40-1468.
96. Inoshi.H, kowatari.N, kawatsuki.N, *Holographic grating generation in thick polymer films containing molecules*, *Optical material*.Departement of applied chemistry, himeji institute of technology, Japan, 5 february 2001, P 1-8.

**Sommaire :**

Dans ce travail, nous avons l'intention de prédire certaines des propriétés optiques non linéaires de nos dérivés azoïques, qui peuvent être couplés avec d'autres matériaux, en raison de cette diversité. Les composés azoïques peuvent avoir leurs propriétés optiques non linéaires adaptées à une application particulière en modifiant leur structure chimique de la bonne manière. Les résultats obtenus indiquent ce que ce type de composés azoïques a une forte polarité pour chacun d'eux ou les composés avec de forts groupes donneurs d'électrons ont des valeurs élevées. Une corrélation inversée a été obtenue entre les valeurs de l'écart HOMO-LUMO

**Summary:**

In this work, we intend to predict some of the nonlinear optical properties of our azo derivatives, which can be coupled with other materials, due to this diversity, azo compounds can have their nonlinear optical properties suitable for a particular application by modifying their chemical structure in the right way. The results obtained indicate the following: This type of azo compounds has a strong polarity for all of them. Compounds with strong electron-donating groups have high values. An inverted correlation was obtained between the values of the HOMO-LUMO gap and  $\beta$ .

**الملخص:**

في هذا العمل، نعتزم التنبؤ ببعض الخصائص البصرية غير الخطية لمشتقات الأزو الخاصة بنا، والتي يمكن اقترانها بمواد أخرى، نظرًا لهذا التنوع، يمكن لمركبات الأزو أن يكون لها خصائصها البصرية غير الخطية المناسبة لتطبيق معين عن طريق تعديل تركيبها الكيميائي في بالطريقة الصحيحة

النتائج التي تم الحصول عليها تشير إلى ما يلي: - هذا النوع من مركبات الأزو له قطبية قوية لكل منهم. المركبات ذات المجموعات القوية التي تتبرع بالإلكترون لها قيم عالية- تم الحصول على ارتباط مقلوب بين قيم فجوة HOMO-LUMO و  $\beta$ .