

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 : PHYSIQUE

Option : Physique computationnelle

Par

Benhamza Nouredine

Sur le thème

Propriétés optiques nonlinéaires des dérivés azoïques

Soutenu le 12 /07/2021 devant le jury composé de :

DJAAFRI Tayeb	Président	M.C.A	U . Saida
HADJI Djebar	Rapporteur	M.C.A	U . Saida
ELKOURTI Mohamed	Examineur	Pr	U . Saida
GUENDOZI Abdelkrim	Examineur	M.C.A	U . Saida

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 Djebbar Hadji maitre de conférences à l'université – Dr. Moulay Tahar de Saida 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. Monsieur Tayeb Djaafri maitre de conférences à l'université – Dr. Moulay Tahar de Saida m'a fait l'honneur de présider le jury de cette mémoire, je l'en remercie particulièrement.

Je suis très reconnaissant envers Monsieur Mohammed Elkeurti, professeur à l'université – Dr. Moulay Tahar 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 monsieur Abdelkrim Guendouzi, maitre de conférences à l'université – Dr. Moulay Tahar 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

Mon parcours universitaire a pris fin après l'épuisement et les épreuves.

Et me voici en train de conclure mon mémoire de fin d'études avec enthousiasme et vigueur.

Je suis reconnaissant à tous ceux qui ont contribué à ma carrière et m'ont aidé, même un peu.

Parents, amis, professeurs respectés...

Table des matières

Liste des abréviations.....	7
Liste des tableaux	8
Introduction Générale.....	10
Introduction	10
CHAPITRE 1	14
Généralités sur les composés azoïques.....	14
1.1 Introduction	14
1.2 Définition.....	15
1.3 Nature des composés azoïques.....	16
1.4 Propriétés physico-chimiques.....	16
1.4.1 Solubilité.....	16
1.4.2 Affinité	17
1.4.3 Réactivité.....	17
1.4.4 Isomérisation Z/E	17
1.4.5 Tautomérie.....	18
1.4.6 Stabilité thermique.....	19
CHAPITRE 2	20
METHODOLOGIE.....	20
2.1 Les méthodes de chimie quantique	20
2.1.1 Équation de Schrödinger	20
2.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer	22
2.2 Méthode Hartree-Fock.....	24
2.2.1 Les équations Hartree-Fock.....	24
2.2.2 Approximation LCAO de systèmes à couches fermées	26

2.3 La fonctionnelle B3LYP	27
2.4 Les bases d'orbitales atomiques	28
2.4.1 Bases minimales	28
2.4.2 Bases étendues	29
2.5 Polarisabilité et hyperpolarisabilité.....	30
2.5.1 Généralités sur le moment dipolaire	30
2.5.2 La polarisabilité	32
2.5.3 L'hyperpolarisabilité du premier ordre β	34
2.5.4 Exemples des phénomènes optiques nonlinéaires	36
CHAPITRE 3	39
RESULTATS ET DISCUSSIONS	39
3.1 Introduction	39
3.2. Détails des calculs.....	41
3.3. Propriétés électriques des composés azoïques	42
3.3.1 Moment dipolaire	42
3.3.2 Polarisabilité	44
3.3.3 Hyperpolarisabilité	46
3.4. Analyse orbitale	48
3.5 Conclusions	52
Références	53

Liste des abréviations

ONL : Optique nonlinéaire.

SHG : Génération de seconde harmonique

ω : Fréquence.

β : Hyperpolarisabilité.

ϵ_0 = La permittivité diélectrique du vide.

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

α_{ij} : Le tenseur de polarisabilité.

μ : Moment dipolaire.

E : Champ électrique appliqué.

HOMO : L'orbitale la plus haute occupée.

LUMO : L'orbitale plus basse vacante.

Gap : La différence énergétique

H : L'hamiltonien électronique.

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

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

$\Delta\alpha$: Anisotropie de la polarisation

eV: Electron volt

esu : unité électrostatique.

AO: Orbitale atomique

DFT: La théorie de la fonctionnelle de la densité

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

MO: Molecular Orbital.

Liste des tableaux

Tableau 1. μ en D, $\langle\alpha\rangle$, $\Delta\alpha$, et β_{tot} en u.a. de nos composés azoïques obtenues au différents niveaux DFT (B3LYP, CAM-B3LYP, PBE0, et M06-2X) avec la même base 6-311+G(d).

Tableau 2 β_{tot} en u.a, les énergies E_{HOMO} , E_{LUMO} , et les $\text{Gap}|\text{HOMO-LUMO}|$ en eV de nos composés azoïques obtenues au niveau B3LYP/6-311+G(d).

Liste des figures

Fig. 1 Groupe fonctionnel azo

Fig. 2 La structure de l'azobenzène

Fig. 3 Les structures des colorants azoïques ordonnés selon leur réactivité.

Fig. 4 Les deux formes isomères : Z et E de molécule d'azobenzène.

Fig. 5 Les conformations Trans/Cis d'un azobenzène.

Fig. 6 Les zones à traiter dans la conception d'une base

Fig. 7 Principe de polarisation

Fig. 8 Principe de la génération de second harmonique

Fig. 9 Les géométries optimales de nos composés azoïques obtenues au niveau B3LYP/6-311+G(d) du T6-T9.

Fig. 10 Le moment dipolaire μ en D obtenue utilisant le niveau de calcul B3LYP/6-311+G(d).

Fig. 11 La polarisabilité α en u.a. obtenue utilisant le niveau de calcul B3LYP/6-311+G(d).

Fig. 12 β_{tot} en u.a. des dérivés azoïques obtenus avec la fonctionnelle B3LYP et la base 6-311+G(d).

Fig. 13 β_{tot} en u.a. des dérivés azoïques obtenus avec la fonctionnelle PBE0 et la base 6-311+G(d).

Fig. 14 β_{tot} en u.a. et le $\text{gap}|\text{HOMO-LUMO}|$ en eV de nos composés azoïques étudiés obtenus au niveau B3LYP/6-311+G(d).

Fig. 15 Les orbitales HOMO et LUMO de nos composés azoïques et leurs gaps en eV obtenues au niveau B3LYP/6-311+G(d).

Introduction Générale

Introduction

Au cours de ces dernières années, de nombreuses études et recherches se sont intéressées aux composés organiques et inorganiques, et ont reçu une énorme attention en raison de leurs applications en optique, biologie, médecine [1], ... etc. L'apparition du laser au début des années 1960 a rendu possible les progrès récents dans le domaine de l'optique nonlinéaire (ONL), qui nécessite l'utilisation des champs électromagnétiques suffisamment forts pour observer des réponses nonlinéaires avec ce champ électromagnétique. Ce domaine en particulier intéresse la recherche des nouveaux matériaux présentant des propriétés ONL remarquables.

La recherche en ONL a conduit à la naissance d'une nouvelle discipline appelée la photonique et la science de développement des moyens de télécommunication et de traitement de l'information. La physique qui est à la base de la photonique décrit les interactions entre des signaux optiques et des matériaux présentant de propriétés ONL. Cela a permis de concevoir, élaborer, et caractériser de nouveaux matériaux divers pour des applications dans le domaine

du génie optique pour nouveaux dispositifs optoélectroniques et surtout pour les sources de lumière cohérente [2].

La détermination et la mise au point de matériaux à fortes non-linéarités optiques contribuent à la mise en place de systèmes tout-optique. La recherche des nouveaux composés ou même des composés déjà synthétisés actifs dans le domaine de l'ONL est un sujet important pour les physiciens et les chimistes théoriciens durant ces années, ce qui a facilité et accéléré le travail des chercheurs en la modélisation moléculaire pour la prédiction des propriétés physicochimiques comme les propriétés d'ONL. Parmi ces nouveaux matériaux, les composés organiques et en particulier les composés azoïques. Les composés azoïques ont acquis un large intérêt dans leur application au système biologique et dans les produits pharmaceutiques [3]. Les composés azoïques sont bien connus pour leur importance médicinale et sont reconnus pour leurs applications comme antiseptiques, antidiabétiques, antibactériens, et anti-tumoraux [4]. Les composés azo sont également impliqués dans de nombreuses réactions biologiques telles que la carcinogénèse, la synthèse des protéines et l'inhibition de l'ADN [5]. Dans l'industrie chimique, les composés azoïques aromatiques sont largement utilisés comme pigments, additifs alimentaires, indicateurs, initiateurs de réactions radicalaires et agents thérapeutiques [6]. De plus, les composés azoïques sont considérés comme prometteurs dans l'électronique et l'administration de médicaments. Les premiers médicaments antibactériens efficaces qui pouvaient être utilisés par voie systémique pour guérir une infection bactérienne chez l'homme contenaient les composés azo-sulfonamides. Il s'agit de composés contenant le groupement d'atome azo ($-N=N-$), de formule générale $(R-N=N-R')$; ils ont pour prototype l'azobenzène ($C_6H_5-N=N-C_6H_5$). Ce groupe azo, qui a été découvert en 1860 par le chimiste anglais, d'origine allemande, Johann Griess [7], présente la capacité de la répétitivité au sein de la molécule pour entraîner les diazoïques, les trisazoïques, ... etc.

L'introduction de substitués sur les radicaux entraîne une modification des propriétés physico-chimiques de ces composés. L'étude des cristaux organiques pour l'ONL a démontré la flexibilité de la synthèse chimique.

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 photophysiques. 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 photoisomérisation 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 photoisomérisation 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 $\pi\text{-}\pi^*$ ((qui sont plus intenses pour l'isomère trans) sont également connues. Et la nature des substituants a un grand impact sur le $n\text{-}\pi^*$ (plus intense pour l'isomère cis).

L'objectif de ce travail de recherche est de caractériser 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. Les structures chimiques des composés azoïques hétérocycliques ont été étudiées à l'aide de méthodes spectrales et de calculs théoriques [8]. Pour cette raison, nous avons étudié théoriquement le moment dipolaire μ , la polarisabilité α et l'hyper polarisabilité du premier ordre β d'une série des composés azoïques hétérocycliques contenant le groupe fonctionnel sulfonamides [8]

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

Chapitre 1 : Généralité sur les composés azoïques

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

Chapitre 2 : Méthodologie

Dans le deuxième chapitre on a deux parties :

Dans la première partie, nous citons quelques notions théoriques de base, qui concernent la résolution de l'équation de Schrödinger, l'approximation de Born Oppenheimer, et les

informations de base de la mécanique quantique. Puis, on détail les méthodes de chimie quantique utilisées lors de ce travail. La théorie de la fonctionnelle de la densité dite DFT a été pris en considération.

La deuxième partie sera consacrée aux notions du moment dipolaire, de la polarisabilité et de l'hyper polarisabilité du premier ordre β .

Chapitre 3 : Résultats et discussion

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de calcul de chimie quantique utilisant la DFT du moment dipolaire, de la polarisabilité et de l'hyperpolarisabilité total quelques composés azoïques. Un calcul d'optimisation de géométrie a été entrepris, en utilisant la B3LYP.

CHAPITRE 1

Généralités sur les composés azoïques

1.1 Introduction

En 1859, Johann Peter Griess [9] découvrait la réaction de diazotation, puis la réaction de couplage azo, par laquelle on produit à l'heure actuelle une grande partie des colorants synthétiques. Sur les six mille colorants existants, la majorité sont synthétiques. Ces structures caractérisées par le groupe fonctionnel azo ($-N=N-$) unissant deux radicaux alkyle ou aryle identiques ou non (azoïques symétriques et dissymétriques). Les azo-

composés constituent la famille la plus importante tant sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [10], que sur celui de la multiplicité des structures étudiées. Les dérivés azoïques comptent parmi les colorants les plus répandus, qu'il s'agisse de colorants directs, de colorants acides ou basiques, de colorants au naphthol, et de colorants acides à mordants. Ce type de composés sont largement utilisés dans les textiles, tissus, articles en cuir, produits de papeterie et matières plastiques.

1.2 Définition

On nomme azoïques les composés organiques caractérisés par le groupe fonctionnel azo- ($-N=N-$) unissant deux radicaux alkyle ou aryle identiques ou non (azoïques symétriques et dissymétriques).

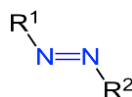


Fig. 1 Groupe fonctionnel azo

Le groupe azo- peut être répété dans une même molécule : on a affaire à des diazoïques, des tris azoïques et plus généralement à des polys azoïques.

$R-N=N-R'-N=N-R''$ colorant diazoïque

$R-N=N-R'-N=N-R''-N=N-R'''$ colorant tri-azoïque

Les composés azoïques sont les composés constitués par le groupe fonctionnel azo ($-N=N-$) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non. Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azo-structure (l'azobenzène): sont des systèmes aromatiques ou pseudo aromatiques liés par un groupe chromophore azo ($-N=N-$).

L'introduction du groupe azo- entre deux noyaux aromatiques déplace le spectre d'absorption vers les grandes longueurs d'onde de telle sorte que la couleur apparaît (effet bathochrome). Le plus simple des azoïques, l'azobenzène, est jaune orangé.

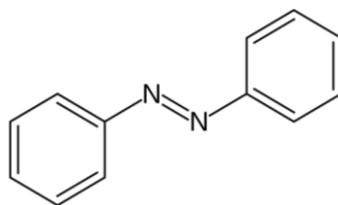


Fig. 2 La structure de l'azobenzène

L'introduction de groupes amine ou phénol a également un effet bathochrome, de même que la multiplication des groupes azoïques ; aussi peut-on obtenir presque toutes les nuances du spectre. Cependant, la complexité des molécules diminue la vivacité des nuances. Les verts purs sont les plus difficiles à réaliser. L'introduction de substituants convenables permet d'obtenir des colorants doués de propriétés spécifiques très variées. Comme les diazotates, les azoïques existent sous deux formes stéréo-isomères. Par suite de l'encombrement stérique, seul le *trans*-azobenzène est plan. L'isomère *cis* est gauche, il est obtenu par action de la lumière sur l'isomère *trans*. La présence dans un tel édifice de substituant sulfonés, nitrés ou halogénés, donneurs d'électrons sur l'un des cycles aromatiques et accepteurs sur les seconds cycles, permet d'augmenter le phénomène de résonance. C'est ainsi que l'on peut intervenir sur la couleur et sur les qualités de teinture. En général plus le système π de la molécule est conjugué, plus la longueur d'onde qu'il absorbera sera grande. La résonance stabilise ce dernier qui, en même temps, possède une couleur plus profonde (effet bathochrome).

1.3 Nature des composés azoïques

Sont des composés chimiques de nature synthétiques. Ces composés ont été synthétisés par diazotation ou tétra-azotation de monoamines ou diamines aromatiques à l'aide du nitrite de sodium en milieu chlorhydrique, suivie d'une copulation avec un intermédiaire qui peut être un composé aromatique ou hétérocyclique. Lorsque le réactif utilisé pour la copulation porte un groupe amino, on peut obtenir un colorant polyazoïque à longue chaîne par répétition des opérations de diazotation.

1.4 Propriétés physico-chimiques

Au point de vue chimique, les composés azoïques se distinguent par une grande stabilité. Ils peuvent, en principe, être sulfonés, nitrés, halogénés, ... etc [11]. La réduction du groupe azo- conduit à un mélange de deux amines, ce qui est un procédé courant de détermination analytique. Parfois, on isole l'hydrazine intermédiaire qui, en milieu très acide, peut subir la transposition benzidinique.

1.4.1 Solubilité

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). Ce type de composés est

chimiquement destiné à être insolubles dans le milieu dans lequel ils sont utilisés. 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.

1.4.2 Affinité

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).

1.4.3 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 (c) [12] (Fig. 3), tétrafluoropyrimidines (d) [13], dichloroquinoxalines (e) [14] et de monofluorotriazines (f) [15], 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.

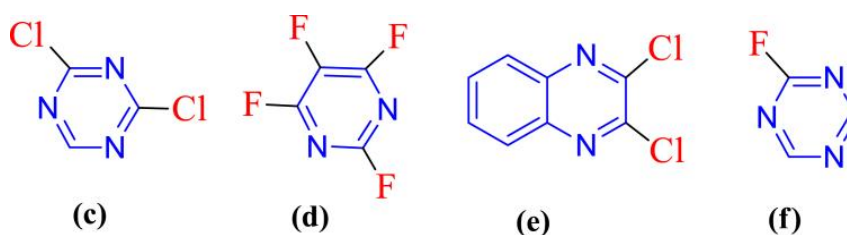


Fig. 3 Les structures des colorants azoïques ordonnés selon leur réactivité.

1.4.4 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 photoisomérisation à partir de la forme trans. (Fig. 4) [16,17]

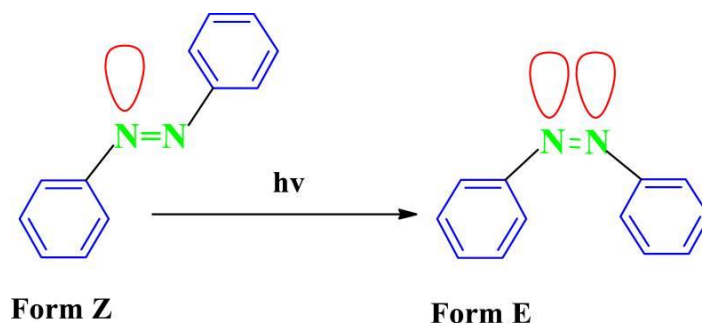


Fig. 4 Les deux formes isomères : Z et E de molécule d'azobenzène.

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 [18,19].

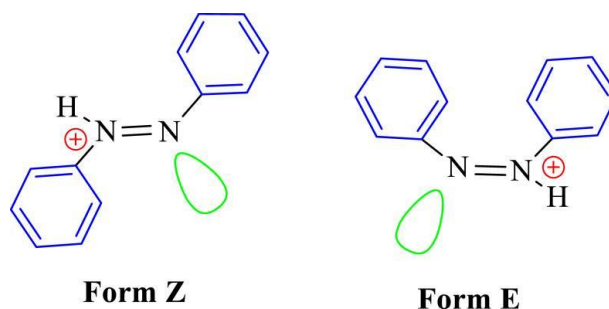


Fig. 5 Les conformations Trans/Cis d'un azobenzène.

1.4.5 Tautomérie

La tautomérie provoque une migration intramoléculaire de protons d'un élément à un autre [20, 21]. 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 [22, 23]. Bayer [24] ont découvert ce phénomène en 1884 et il est destiné à la structure azo-hydroxy. D'autres tautomères existent, comme les colorants azo/imino [25], les amino-azoïques et les colorants azonium/ammonium [26], et dans le cas de la protonation des colorants azoïques [27].

1.4.6 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 [28]. 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 [29].

Le chapitre suivant (chap. 2) décrit les méthodes de chimie quantique ainsi que les méthodes de calcul des polarisabilités et des hyperpolarisabilités de ces composés 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 Ψ , qui peut être déterminée en même temps que l'énergie du système, par la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces informations nous donnent après quelques manipulations plusieurs propriétés. Comme le moment dipolaire, la polarisabilité, la charge portée par chaque atome et aussi la densité électronique.

2.1.1 Équation de Schrödinger

La mécanique quantique postule la dualité onde-particule de la matière et définit une particule comme une onde, c'est à dire, distribuée à travers l'espace plutôt que possédant une

trajectoire bien définie. L'état de la particule est complètement bien décrit par la donnée de sa fonction d'onde, le physicien autrichien Schrödinger proposait une équation pour trouver la fonction d'onde d'un système. L'évolution au cours du temps t du système de N particules avec leurs positions symbolisées par r , décrit par sa fonction d'onde $\Psi(r_1, r_2, r_3)$ est déterminée par l'équation suivante :

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

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

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

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

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

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

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

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

$$H = T + V_{ne} + V_{ee} + T_n + V_{nn} \tag{2.5}$$

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

$$\nabla_k^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \tag{2.6}$$

Le même formalisme est appliqué à ∇_k^2

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

ϵ_0 est la constante de permittivité du vide, avec $4\pi \epsilon_0 = 1,11256 \cdot 10^{-10} J^{-1} C^2 m^{-1}$; 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 μ et ν dont les charges sont respectivement $Z_{\mu e}$ et $Z_{\nu e}$.

Les cinq termes de l'équation 2.5 sont respectivement :

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

et finalement

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

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

2.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approche de Born-Oppenheimer est fondée sur le fait que les électrons, dont la masse est beaucoup plus faible que celle des noyaux, se déplacent beaucoup plus rapidement que ces

derniers. En d'autres termes, ils s'adaptent presque instantanément aux positions des noyaux. Leur comportement n'est donc pratiquement pas modifié par les faibles déplacements des noyaux, que l'on peut considérer comme figés dans leurs positions instantanées. On considère donc que les électrons se déplacent dans un champ de noyaux figés, ce qui permet de poser :

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

donc

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

avec

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

et

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

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

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

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

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

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

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

avec

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

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

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

2.2 Méthode Hartree-Fock

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

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

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

2.2.1 Les équations Hartree-Fock

De par la méthode variationnelle, le choix des meilleures spin-orbitales correspond au minimum de l'énergie électronique (E^e). Cette fonction d'onde électronique optimale, atteinte pour l'énergie la plus basse, sera toujours au-dessus de l'énergie exacte. La procédure de minimisation de l'énergie est une procédure auto-cohérente avec des contraintes d'orthonormalité pour les orbitales. La méthode Hartree-Fock est l'application du principe

vibrationnel pour minimiser l'énergie calculée, en utilisant une fonction d'onde par exemple de type Slater (φ). Les équations Hartree-Fock (HF) peuvent être vues comme les équations de Schrödinger pour un électron se déplaçant dans un potentiel créé par les noyaux et les autres électrons. Les valeurs propres de cette équation sont les énergies mono-électroniques associées aux fonctions d'ondes qui sont, dans ce cas, les orbitales.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

On pose :

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

L'expression F_{lt} se développe en :

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

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

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

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

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

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

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

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

Les équations Hartree-Fock, prennent la forme :

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

2.2.2 Approximation LCAO de systèmes à couches fermées

Équations de Roothaan

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

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

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

Nous introduisons les notations suivantes :

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

et :

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

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

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

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

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

ou encore introduisant les éléments de la matrice densité

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

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

on constate que :

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

et donc

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

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

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

Ces équations sont nommées *les équations de Roothaan*

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

2.3 La fonctionnelle B3LYP

La B3LYP représente la fonctionnelle hybride la plus populaire de la chimie Computationnelle. Elle a été introduite par l'équipe de Becke en 1993 [30]. 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 [31,32]. Un exemple ciblé par rapport aux systèmes d'intérêt ici est la comparaison entre différents niveaux de calcul [33], qui confirme la tendance générale de la littérature, à savoir l'efficacité des méthodes DFT corrigées par un gradient pour traiter jusqu'aux des interactions intermoléculaires modérément fortes et sans transfert de charge ou des interactions essentiellement électrostatiques. De plus, pour les systèmes impliquant des métaux d, la DFT donne des résultats qui sont fréquemment plus proches des données expérimentales que ne le sont les calculs *abinitio*.

2.4 Les bases d'orbitales atomiques

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

2.4.1 Bases minimales

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

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

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

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

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

par une combinaison linéaire, en général de trois gaussiennes. On parle de base STO-3G, orbitales de Slater « approximée » par 3 gaussiennes.

2.4.2 Bases étendues

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

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

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

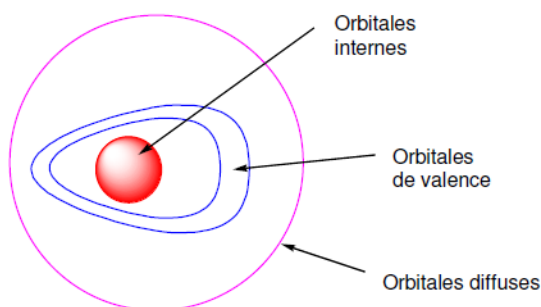


Fig. 6 Les zones à traiter dans la conception d'une base

Les orbitales internes

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

La zone de valence

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

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

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

La zone diffuse

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

2.5 Polarisabilité et hyperpolarisabilité

2.5.1 Généralités sur le moment dipolaire

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

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

Notions sur le dipôle électrique

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

une distance d de l'une de l'autre. Un dipôle est caractérisé par son moment dipolaire μ . Ce moment dipolaire est une grandeur vectorielle qui possède une direction et un module :

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

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

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

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

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

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

Moment dipolaire permanent

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

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

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

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

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

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

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

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

Unités de dipôle électrique

L'unité *SI* de dipôle électrique est le *C.m*. L'unité couramment utilisée en physique et en chimie est le *Debye* qui est mieux adapté aux ordres de grandeur rencontrés dans les atomes et les molécules.

Dans l'ensemble *esu* (electrostatic units) du système d'unité *CGS*, les unités de charge électrique et de distance sont respectivement *le Franklin* et *le centimètre*. Dans ce système d'unités, la charge de l'électron est de l'ordre de 10^{-10} et une distance atomique est de l'ordre de 10^{-8} . *Le Debye* est défini par :

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

Soit dans le système *SI* :

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

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

2.5.2 La polarisabilité

Notion de polarisabilité

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

La polarisation totale *P* est la somme des différents types de polarisation [34-36] :

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

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

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

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

Quand un matériau est soumis à un champ électrique, les nuages électroniques des atomes constituant la matière se déforment, si bien que les noyaux ne se trouvent plus confondus avec le centre de charge des électrons ; "le milieu est dit polarisé" [37],

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 [38].

Dans le cas d'un champ électrique de forte intensité généré par un Laser. Le mécanisme conduisant à la polarisation du milieu est le suivant : *Le rayonnement électromagnétique incident induit dans le milieu, un dipôle électrique oscillant qui conduit à l'émission d'un rayonnement électromagnétique secondaire (négligeable en champ faible). Il se combine avec l'onde incidente pour donner naissance à des nouveaux champs modifiés en fréquence, ces champs contribuent également à la polarisation de la matière.*

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

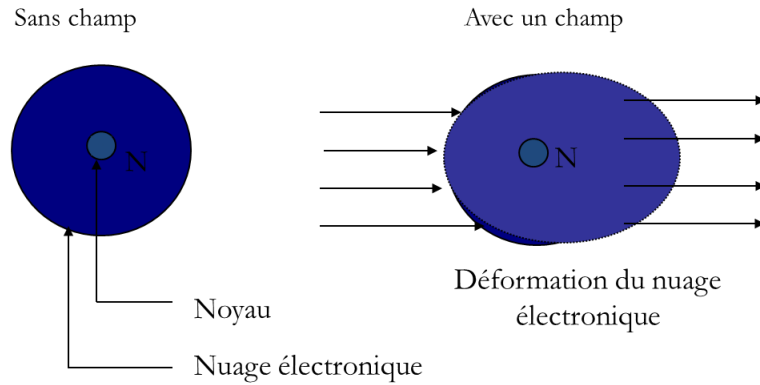


Fig. 7 Principe de polarisation

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

La valeur moyenne α_0 de la polarisabilité statique est égale à :

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

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

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

L'unité SI de polarisabilité

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

2.5.3 L'hyperpolarisabilité du premier ordre β

Principe de l'optique nonlinéaire

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 [39], par la relation :

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

Où P_i est la polarisation induite le long de l'axe i par le champ électrique ξ de composantes ξ_j , ξ_k et ξ_l , $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$, et $\chi^{(3)}$ sont respectivement les éléments des tenseurs des susceptibilités électriques d'ordre 1, 2, et 3. Cette relation n'est autre que l'expression macroscopique du dipôle moléculaire induit qui, développé en série de Taylor, s'écrit :

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

Où β_{ijk} et γ_{ijkl} qui sont respectivement les éléments des tenseurs des hyperpolarisabilités de premier ordre β et du deuxième ordre γ décrivent l'écart à la linéarité de la loi de la polarisation linéaire [40,41].

L'utilisation de la théorie de R. P. Fynman [42] conduit à :

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

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

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

Où E_0 est l'énergie totale du système non perturbé

Dans le cas d'excitations par des champs électriques statiques (de pulsation $\omega = 0$), les tenseurs α , β , et γ sont totalement symétriques dans une opération de permutation de leurs indices [40,41] ; 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 [43].

La relation 1.14 indique que pour un système centrosymétrique, tous les termes comprenant des puissances impaires de ξ sont nuls [40,41]. Ceci implique que, dans ce cas, μ , et β sont nuls.

Expérimentalement, la polarisabilité linéaire et les hyperpolarisabilités de premier et du deuxième ordre mesuré sont définies par [44] :

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

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

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

2.5.4 Exemples des phénomènes optiques nonlinéaires

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

C'est en 1961 que le phénomène de génération de second harmonique fut mis en évidence pour la première fois, par Franken et al. [45], ils détectent la transmission du signal de second harmonique émis par une lame de quartz à faces parallèles, illuminée par un faisceau

focalisé issu d'un laser à rubis émettant à 694.3 nm des impulsions d'une durée d'environ 1 milliseconde.

Bloembergen et al. en 1962, furent ensuite les premiers, à développer de manière théorique ce phénomène appliqué aux surfaces dans une configuration de réflexion [46]. Pour cela, ils résolurent les équations de Maxwell pour les diélectriques nonlinéaires. Puis les recherches s'amplifièrent concernant l'utilisation de cette nouvelle technique. Ce qui permit notamment l'observation en 1962 d'une réponse nonlinéaire à partir d'un matériau centrosymétrique, cette fois, mais sous l'effet additionnel d'un potentiel électrique [47]. En 1968, l'interface entre deux milieux possédant une symétrie de centre dévoila aussi des aptitudes à générer un signal de second harmonique [48]. Il était alors admis que le signal SHG avait pour origine les termes quadripolaires de la polarisation nonlinéaire.

La génération de second harmonique (GSH), permet le doublage de fréquence ω de l'onde incidente se propageant dans le matériau nonlinéaire considéré. Ce phénomène correspond à la sommation de fréquence $\chi^{(2)}(-2\omega, \omega, \omega)$ [49]. La GSH ne peut avoir lieu que dans des matériaux non centrosymétriques. Dans le cas contraire, pour des raisons de symétrie, le tenseur $\chi^{(2)}$ est nul [50].

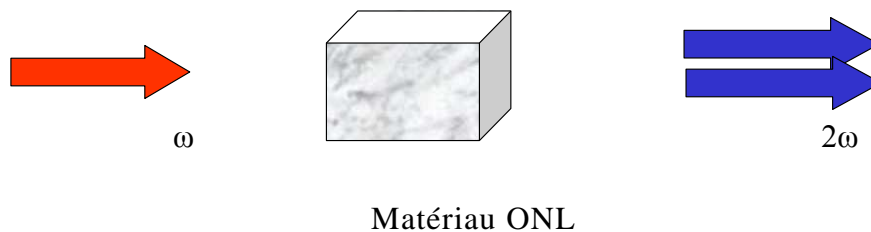


Fig. 8 Principe de la génération de second harmonique

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

Le guidage d'ondes lumineuses (fibres optiques), utilisé dans les télécommunications pour échanger une information quelconque (texte, image et/ou vidéo) avec des vitesses beaucoup plus importantes que les systèmes électriques et électroniques. Cette fonction trouve

également des applications en médecine. En chirurgie, par exemple, un faisceau laser est guidé par une fibre optique afin de découper une tumeur ou de réparer une rétine. L'oscillation paramétrique, principalement utilisée pour produire des lumières avec des longueurs d'onde impossibles à obtenir avec les lasers habituels ou encore lorsque ce laser spécifique existe mais qu'il est difficile de le miniaturiser. Toutes ses propriétés ONL regroupent l'ensemble des phénomènes optiques présentant une réponse nonlinéaire par rapport au champ électrique ζ , c'est-à-dire une réponse non proportionnelle au champ électrique ζ .

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

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de calcul des propriétés électriques tels que le moment dipolaire μ , la polarisabilité α et l'hyperpolarisabilité du premier ordre β de dérivés de composés azoïques. Ces molécules ont du type π -conjugué faisant intervenir des électrons mobiles susceptibles de passer d'une partie de la molécule à une autre ; ce qui constitue un cas de transfert de charge (TC).

Ce type de composés azoïques présente un fort moment dipolaire, ainsi qu'un fort transfert de charge intramoléculaire, ce qui correspond à une redistribution de charge. Par conséquent, ces

molécules azoïques peuvent présenter des hyperpolarisabilités du premier ordre pouvant être très élevées car la condition de non-centrosymétrie moléculaire est vérifiée par ces molécules azoïques qui sont généralement des systèmes dissymétriques. Ces composés ont été déjà synthétisés par Almashal et al. [8], et caractérisés par différentes méthodes spectroscopiques [8]. Dans cette étude, nous intéressons à l'étude théorique de ces propriétés électriques utilisant la DFT avec les fonctionnelles B3LYP, CAM-B3LYP, PBE0, et M06-2X. La base d'orbitale atomique 6-311+G(d) a été utilisée durant ce travail. Les optimisations de géométrie ont été effectuées en utilisant la fonctionnelle B3LYP avec la base 6-311+G(d).

Le choix de ce type de composés azoïques est justifié par l'activité ONL de ce type de composés organiques par rapport aux composés organiques [51-53]. Ce type de composés est largement utilisé dans le domaine de l'ONL. La présence du pont azoïque ($-N=N-$) dans la structure des rend le transfert de charge facile du groupement donneur vers le groupement attracteur. Ce transfert de charge qui est responsable à l'augmentation de la forte nonlinéarité optique.

Plusieurs travaux scientifiques théoriques [54-56], et expérimentaux [57-59] ont été publiés et confirment l'efficacité des composés azoïques en ONL. Cet intérêt est dû à l'importance de ces matériaux dans la fabrication de nouveaux matériaux à des propriétés ONL intéressantes.

Durant ce travail de mémoire de master, une étude des propriétés optiques linéaires (polarisabilité) et d'ONL (hyperpolarisabilité du premier ordre) de ce type de composés azoïques a été entreprise. Pour cela nous avons réalisé des calculs de moment dipolaire, de tenseurs de polarisabilité et des hyperpolarisabilités utilisant la DFT avec les fonctionnelles B3LYP, CAM-B3LYP, PBE0, et M06-2X. Des molécules similaires ont été synthétisées par Benkhaya et al. [57] où la présence du groupement du maleimide dans ces composés azoïques comme le cas de nos composés azoïques. Une autre étude a été effectuée par Marder et al. [60] sur ce type de composés. Les auteurs ont confirmé l'activité de ces composés dans le domaine de l'ONL.

Au cours de ce chapitre, nous avons abordé les points suivants :

- 1– Calcul du moment dipolaire μ , polarisabilité α et hyperpolarisabilité du premier ordre β pour ces molécules.
- 2– Étude de l'effet de la géométrie sur les valeurs du moment dipolaire μ et de l'hyperpolarisabilité du premier ordre β .
- 3– Étude de l'influence des substituants donneurs d'électrons sur le moment dipolaire μ , la polarisabilité α , et l'hyperpolarisabilité du premier ordre β de ces composés azoïques.
- 4– Analyse des orbitales moléculaires frontières HOMOs et LUMOs pour chaque composé azoïque.

3.2. Détails des calculs

Dans ce travail, les géométries optimales ont été obtenues avec la fonctionnelle B3LYP avec la base d'orbitale atomique 6-311+G(d). Les calculs du moment dipolaire, de la polarisabilité et de l'hyperpolarisabilité du premier ordre β ont été effectués utilisant les fonctionnelles B3LYP, CAM-B3LYP, PBE0, et M06-2X avec la même base d'orbitale atomique 6-311+G(d). L'effet de la corrélation électronique a été pris en compte avec la DFT sur ces propriétés électriques (μ , α et β). Plusieurs groupements organiques ont griffés sur ces composés azoïques T6–T9 (Fig. 9) pour voir l'effet de ces groupements sur ces propriétés ONL.

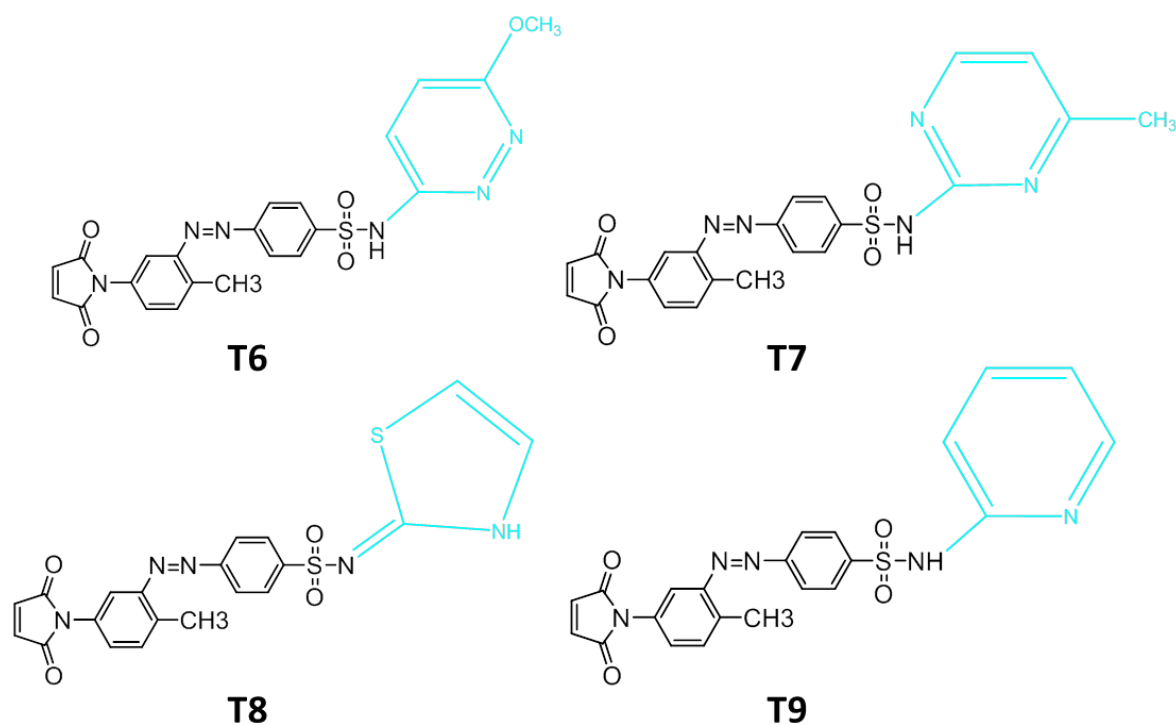


Fig. 9 Les géométries optimales de nos composés azoïques (T6–T9) obtenues au niveau B3LYP/6–311+G(d).

3.3. Propriétés électriques des composés azoïques

Les valeurs des moments dipolaires μ , de la polarisabilité α et de l'hyper polarisabilité du premier ordre β obtenus avec la DFT utilisant la fonctionnelle B3LYP, CAM–B3LYP, PBE0, et M06–2X, utilisant la même base d'orbitale atomique 6–311+G(d), sont regroupées dans le [Tableau 1](#) et dans les [Fig. 10-15](#), on présente les structures des composés azoïques optimisées au niveau B3LYP/6–311+G(d).

3.3.1 Moment dipolaire

Les moments dipolaires sont des observables très importants puisqu'ils reflètent la distribution de charges à dans une molécule. Pour ces composés azoïques, ou les groupements T6 = methoxypyridazine, T7 = methylpyrimidine, T8 = dihydrothiazole, T9 = pyridine sont griffés sur ces composés azoïques. Nous avons calculé le moment dipolaire pour tous les composés et dans le [Tableau 1](#) nous montrons les résultats.

Les résultats présentés dans le [Tableau 1](#) montrent que la fonctionnelle CAM–B3LYP donne la valeur du moment dipolaire μ la plus grande pour chacun de molécules (T6–T9). La molécule T9 qui porte le groupe de pyridine prend la grande valeur par rapport aux autres

molécules. Mais généralement, les valeurs du moment dipolaire μ sont pochent l'une de l'autre, et varient entre 5.75 et 7 D. En effet, la pyridine joue un rôle d'un groupement donneur d'électron. Des études théoriques montrent que la pyridine acte comme un donneur d'électron [62]. Utilisant le même niveau de calcul B3LYP/6-311+G(d), le moment dipolaire théorique de T7 et T8 est également proche de la valeur obtenu pour le T9 avec une sous-estimation de seulement 0.11 et 0.26 D (Tableau 1). Cette tendance est aussi marquée pour ces composés azoïques utilisant les autres niveaux de calculs CAM-B3LYP, PBE0, et M06-2X.

Tableau 1. μ en D, $\langle\alpha\rangle$, $\Delta\alpha$, et β_{tot} en u.a. de nos composés azoïques obtenues au différents niveaux DFT (B3LYP, CAM-B3LYP, PBE0, et M06-2X) avec la même base 6-311+G(d).

	T6				T7			
	μ	$\langle\alpha\rangle$	$\Delta\alpha$	β_{tot}	μ	$\langle\alpha\rangle$	$\Delta\alpha$	β_{tot}
B3LYP	5.75	340.73	105.95	400.76	6.71	331.68	57.69	348.26
CAM-B3LYP	5.83	329.79	95.40	265.15	6.93	321.41	49.41	350.64
PBE0	5.48	358.22	123.54	1063.15	6.22	347.58	69.59	327.40
M06-2X	5.73	341.77	105.45	572.34	6.65	332.03	56.06	1351.93
	T8				T9			
	μ	$\langle\alpha\rangle$	$\Delta\alpha$	β_{tot}	μ	$\langle\alpha\rangle$	$\Delta\alpha$	β_{tot}
B3LYP	6.86	329.06	105.60	501.52	6.97	323.77	57.04	320.22
CAM-B3LYP	7.04	317.51	91.93	131.81	7.19	337.82	48.17	349.48
PBE0	6.44	346.72	126.49	2503.79	6.52	338.90	70.09	426.32
M06-2X	6.87	329.91	105.64	406.91	6.89	326.74	60.86	533.01

Les résultats obtenus avec la fonctionnelle B3LYP et la base 6-311+G(d) qui sont présentés dans la figure suivante (Fig. 10) montrent que le composé T9 porte la valeur du μ la plus élevée, cette valeur est proche à celui de T7 et T8. En effet le composé T6 a la valeur la plus faible. Les valeurs des moments dipolaires μ obtenus donnent l'ordre suivant :

$$\text{T9} > \text{T8} > \text{T7} > \text{T6}$$

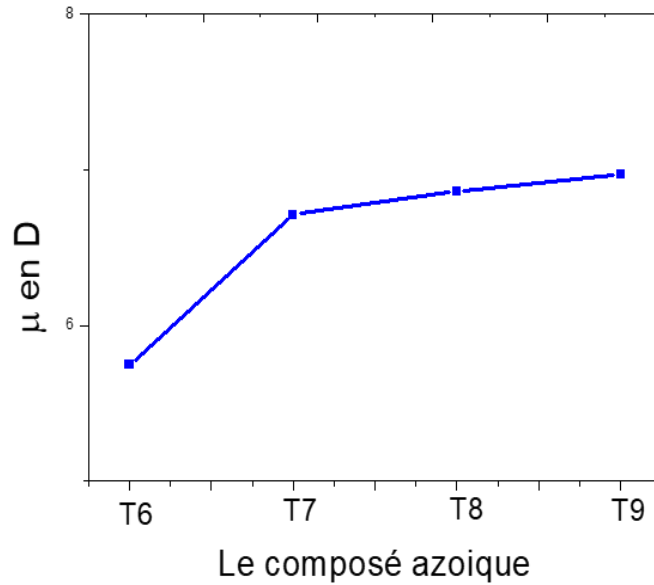


Fig. 10 Le moment dipolaire μ en D obtenue utilisant le niveau de calcul B3LYP/6-311+G(d).

3.3.2 Polarisabilité

La connaissance de la polarisabilité α pour une molécule est très importante dans l'étude des propriétés au niveau moléculaire et au niveau des matériaux. Sous Gaussian 09 [63], le calcul de la polarisabilité a été effectué suivant la détermination de six contributions (α_{xx} , α_{xy} , α_{yy} , α_{xz} , α_{yz} , et α_{zz}) du tenseur de polarisabilité α_{ij} . Les composantes ont été obtenues par dérivations numériques successives de l'énergie totale par rapport aux composantes du champ électrique dans la limite d'un champ nul. Deux propriétés pour la polarisabilité ; la polarisabilité moyenne $\langle\alpha\rangle$ et l'anisotropie de polarisabilité $\Delta\alpha$ ont été calculées à partir des composants de α (α_{xx} , α_{xy} , α_{yy} , α_{xz} , α_{yz} , et α_{zz}) comme $\langle\alpha\rangle$:

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

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

et la $|\Delta\alpha|$ avec:

$$\Delta\alpha = \sqrt{\frac{1}{2} [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{xx} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2]} \quad (3.3)$$

$$\alpha_0 = \frac{1}{3} Tr(\alpha) = \frac{1}{3} \sum_i \alpha_{ii} \quad (3.4)$$

Les calculs de la polarisabilité moyenne ont été faite au niveau de la DFT avec les quatre fonctionnelles utilisant la même base d'orbitale atomique 6-311+G(d) (Tableau 1). La Fig. 11 présente les valeurs moyennes de polarisabilité obtenue au niveau de la fonctionnelle B3LYP et la base 6-311+G(d) pour chacun des quatre composés azotiques T6–T9. La fonctionnelle PBE0 donne les valeurs de la polarisabilité moyenne la plus grande pour chacun molécules (T6–T9). La molécule T6 donne la plus forte valeur de $\langle\alpha\rangle$ (358.22 u.a.) par rapport aux autres composés azoïques. Cette forte valeur dépend aux nombres d'électrons le plus élevée dans ce cas. En effet, même les autres composés azoïques ont des fortes valeurs de la polarisabilité, ces valeurs de polarisabilité sont variées dans l'ordre suivant :

$$T6 > T7 > T8 > T9$$

Par conséquent, dans ces molécules, les polarisabilités associées aux groupes méthoxy-6-méthypyridazine (T6) et méthypyrimidine (T7) sont élevés par rapport aux groupes méthylene-2,3 dihydrothiazole (T8) et méthylkenepyridine (T9), en raison de leur charge électronique accrue lorsque leurs atomes sont intégrés dans un environnement moléculaire. Pour ces quatre composés azoïques, une polarisabilité minimale est obtenue pour T9 avec une valeur de 323.77 u.a. et la polarisabilité maximale est obtenue pour le T6 avec une valeur de 358.22 u.a. utilisant les fonctionnelles B3LYP et PBE0, respectivement. Nos calculs montrent explicitement la corrélation entre les polarisabilités topologiques et les volumes atomiques, confirmant que les grands bassins atomiques contiennent plus d'électrons et sont de fait plus polarisables.

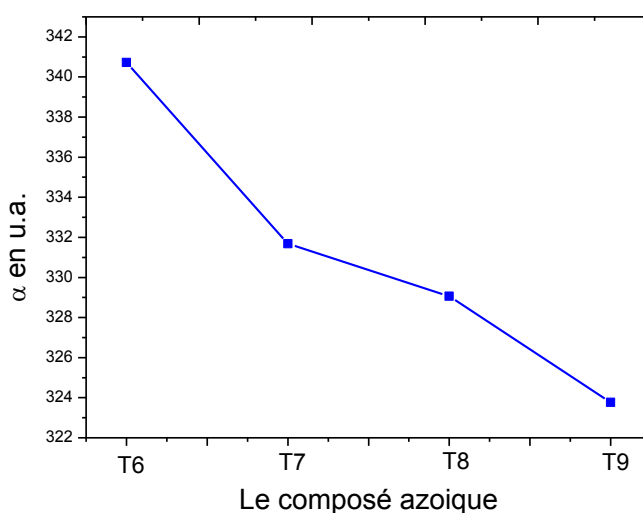


Fig. 11 La polarisabilité α en u.a. obtenue utilisant le niveau de calcul B3LYP/6-311+G(d).

3.3.3 Hyperpolarisabilité

Dans cette étude, et pour l'hyperpolarisabilité β , on s'intéresse sur l'étude de l'hyperpolarisabilité totale β_{tot} . Pour nos composés azoïques étudiés, l'effet des groupements griffés sur ces systèmes joue un rôle important sur les polarisabilités et les hyperpolarisabilités du premier ordre β . Les résultats montrent que le composé azoïque T8 porte la valeur de l'hyperpolarisabilité β_{tot} (2503.79 u.a.). Cette valeur est la plus élevée par rapport aux autres molécules azoïques étudiées (T6, T7, et T9). La présence du groupement dihydrothiazole affecte sur les valeurs de l'hyperpolarisabilité β_{tot} de ces molécules. En effet, le composé T7 qui porte le groupement du méthylpyrimidine a la valeur de β_{tot} la plus faible utilisant la B3LYP et la base d'orbitale atomique 6-311+G(d). Pour le même composé azoïque, la fonctionnelle PBE0 donne la valeur de β la plus faible (327.40 u.a.). Dans ce cas, le groupement du méthylpyrimidine agit comme un faible donneur d'électron. Utilisant la fonctionnelle B3LYP, les valeurs des hyperpolarisabilités β obtenus donnent l'ordre suivant :

$$T8 > T6 > T7 > T9$$

L'extension du système conjugué pour le T8 où la présence du groupement de dihydrothiazole montre leur forte valeur de β_{tot} . Dans certaines classes de molécules et précisément les systèmes organiques, les électrons π aux lieux d'être localisés sur des liaisons indépendantes, sont en réalité complètement délocalisés sur toute la molécule. La stabilité de ce type de molécules augmente dans le cas où la délocalisation électronique est marquée sur toute la molécule. A cause de leurs propriétés qui dépendent spécialement de leur distribution des électrons π , les composés azoïques comme nos composés traités dans cette étude avaient attiré beaucoup plus d'attention. Des études théoriques et expérimentales montrent l'importance de la présence du groupe de thiazole pour augmenter les valeurs des hyperpolarisabilités du premier ordre β . Baroudi et al. [64] montrent l'efficacité de la présence du thiazole dans l'augmentation des polarisabilités et des hyperpolarisabilités d'un rhodanine synthétisé. Dans une autre étude combinée théorique et expérimentale [65], Muhammad et al. [65] confirment l'importance du thiazole pour augmenter les valeurs des hyperpolarisabilités du premier ordre dans les dérivés de benzothiazole.

L'augmentation du caractère donneur d'électrons des substituants choisis durant cette étude influe sur les valeurs de β . Passons du groupe méthoxypyridazine (T6) au groupe

dihydrothiazole (T8), une augmentation de β de 20% a été enregistrée. Donc, le choix du groupement est important. La faible valeur des β_{tot} dans le cas du composé azoïque T9 est justifiée par la présence du groupement pyridine. En effet, et dans plusieurs travaux théorique et expérimentaux [66], la pyridine joue un rôle d'un pont conjugué qui facilite le déplacement des électrons entre les deux parties dans une molécule. D'une autre coté, la pyridine, joue un rôle important de la chimie hétérocyclique. Ce composé est utilisé comme une base forte ainsi que comme catalyseur dans de nombreuses réactions synthétiques de valeurs médicinales [67-69]. Dans ce cas ou la présence du groupe de pyridine, le transfert de charge est moins faible dans ce cas en comparaison avec T6, T7, et T8, où la présence des groupements donneurs d'électron forts. Le choix des fonctionnelles DFT influe sur les valeurs de β . Un écart important est obtenu entre ces méthodes.

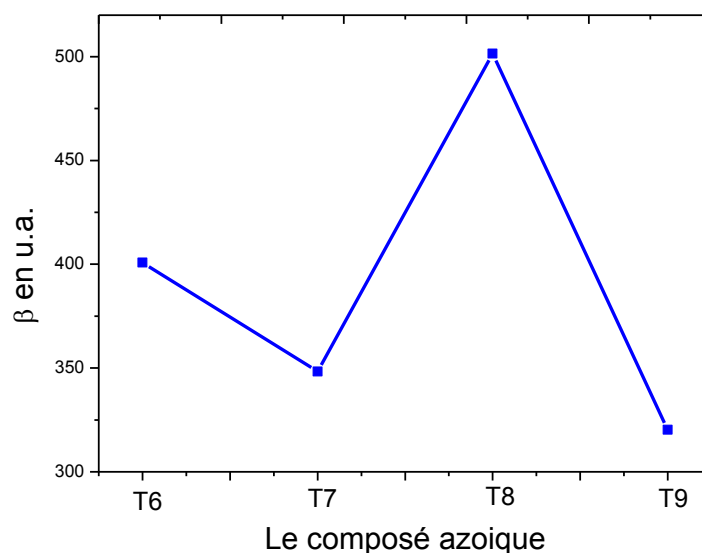


Fig. 12 β_{tot} en u.a. des dérivés azoïques obtenus avec la fonctionnelle B3LYP et la base 6-311+G(d).

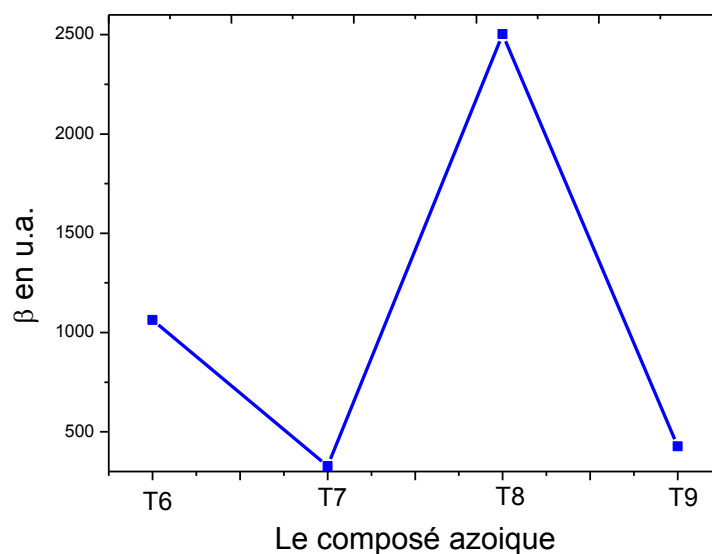


Fig. 13 β_{tot} en u.a. des dérivés azoïques obtenus avec la fonctionnelle PBE0 et la base 6-311+G(d).

3.4. Analyse orbitalaire

La description des orbitales moléculaire en générale et les orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO en cas spéciale joue un rôle primordial pour l'étude des propriétés physico-chimiques des molécules. Pour chaque molécule, il existe un nombre d'orbitale moléculaires noté Ψ . Cette orbitale moléculaire Ψ , qui définit par l'ensemble des orbitales atomiques φ_i qui le constituent. Chaque orbitale Ψ parmi ces orbitales moléculaire peut écrire de la façon suivante :

$$\Psi = \sum_i c_i \varphi_i \quad (3.5)$$

Les énergies de ces orbitales HOMO, LUMO, et l'écart entre l'HOMO et la LUMO appelé $\text{gap}|HOMO-LUMO|$ sont les caractéristiques électriques de la molécule. Le gap est mesuré par observation des transitions électroniques HOMO-LUMO, c'est-à-dire par la transition d'absorption de plus faible énergie ou par la transition d'émission de plus haute énergie. Le contrôle du gap a été proposé en 1993 par Havinga et al. [70]. L'étude montre que la fixation des groupements donneurs d'électrons et attracteurs d'électrons dans polymère entraîne un rapprochement énergétique de l'HOMO et de la LUMO (E_{HOMO} et E_{LUMO}), qui résulte à un polymère à faible gap. Dans cette étude, nous avons on traite des composés azoïques.

Dans cette partie, on essaye d'étudier leurs valeurs des énergies HOMO, LUMO et des gaps, ainsi, le lien entre ces valeurs de gaps et les valeurs des hyperpolarisabilités totales β_{tot} .

Nos résultats obtenus des hyperpolarisabilités totales et des gaps d'HOMO et de LUMO au niveau B3LYP/6-311+G(d) sont présentés dans le [Tableau 2](#). La nature des orbitales frontières HOMO, LUMO, leur localisation, et leurs énergies sont présentés dans la [Fig. 15](#).

Tableau 2. β_{tot} en u.a, les énergies E_{HOMO} , E_{LUMO} , et les $\text{Gap}|\text{HOMO-LUMO}|$ en eV de nos composés azoïques obtenues au niveau B3LYP/6-311+G(d).

	E_{HOMO}	E_{LUMO}	$\text{Gap} \text{HOMO-LUMO} $	β_{tot}
T6	-6.90	-2.04	4.86	400.76
T7	-6.60	-1.28	5.32	348.26
T8	-5.70	-1.73	3.97	501.52
T9	-5.31	0.15	5.46	320.22

Nos résultats obtenus montrent qu'une relation inverse a été obtenue entre les deux propriétés β_{tot} et le gap énergétique ($\text{Gap}|\text{HOMO-LUMO}|$). En effet, pour des faibles valeurs de $\text{gap}|\text{HOMO-LUMO}|$, des grandes valeurs des hyperpolarisabilités totales β_{tot} ont été obtenus. Cette relation a été confirmée dans plusieurs travaux similaires [51,64,71-74] pour plusieurs types de composés, comme les rhodanines, les complexes, les colorant azoïques, les liquides ioniques, les phosphazènes, et d'autre type de composés. D'après ces constatations, on note la possibilité d'un transfert de charge entre les parties dans ces composés azoïques c'est-à-dire du groupement donneur vers le groupement attracteur d'électron.

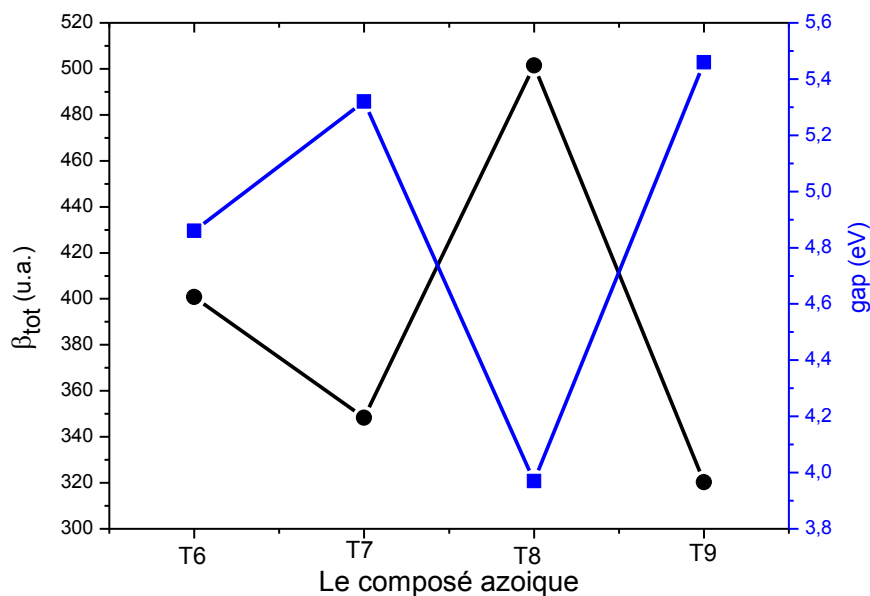


Fig. 1 β_{tot} en u.a. et le gap|HOMO-LUMO| en eV de nos composés azoïques étudiés obtenus au niveau B3LYP/6-311+G(d).

L'analyse orbitalaire de nos systèmes azoïques montre que tous les orbitales les plus basses vacantes (LUMOs) ont été centrés sur le groupe maleimide (Fig. 15). Ce groupe agit comme attracteur d'électron dans ce type de composés azoïques. Des études théoriques et expérimentales [75] pour des composés similaires montrent que le groupe maleimide agit comme un attracteur d'électron. Cojocar et al. [75] montrent la même distribution des orbitales LUMO dans des composés azoïques similaires aux nos composés. Les énergies de ces orbitales LUMO varient entre -2.04 et 0.15 eV (Tableau 2). Pour les HOMO, les résultats montrent que leurs énergies varient entre -6.90 et -5.30 eV. L'analyse de ces orbitales frontières montre que les HOMO sont délocalisés sur le reste de ces molécules. Cette délocalisation est bien marquée dans le cas des composés T6, T7, et T9, respectivement. Pour le T8, la délocalisation est faible dans la molécule. On note que l'ensemble de ces orbitales HOMO et LUMO est formé principalement par des orbitales atomiques p_y et p_z . D'après l'analyse de ces orbitales frontières on constate qu'un transfert de charge peut être entrepris entre les groupements donneurs qui sont les groupements substitués vers le groupement attracteur d'électron qui est le groupe maleimide.

Les gaps les plus grands (5.46 eV) et les plus petits (3.97 eV) sont obtenus pour le composé azoïque T9 et T8, respectivement (Tableau 2). Ces écarts correspondent aux valeurs des hyperpolarisabilités totales β_{tot} les plus faibles (320.22 u.a.) et les plus grandes (501.52 u.a.), et donc, la relation inversée est bien marquée durant cette étude.

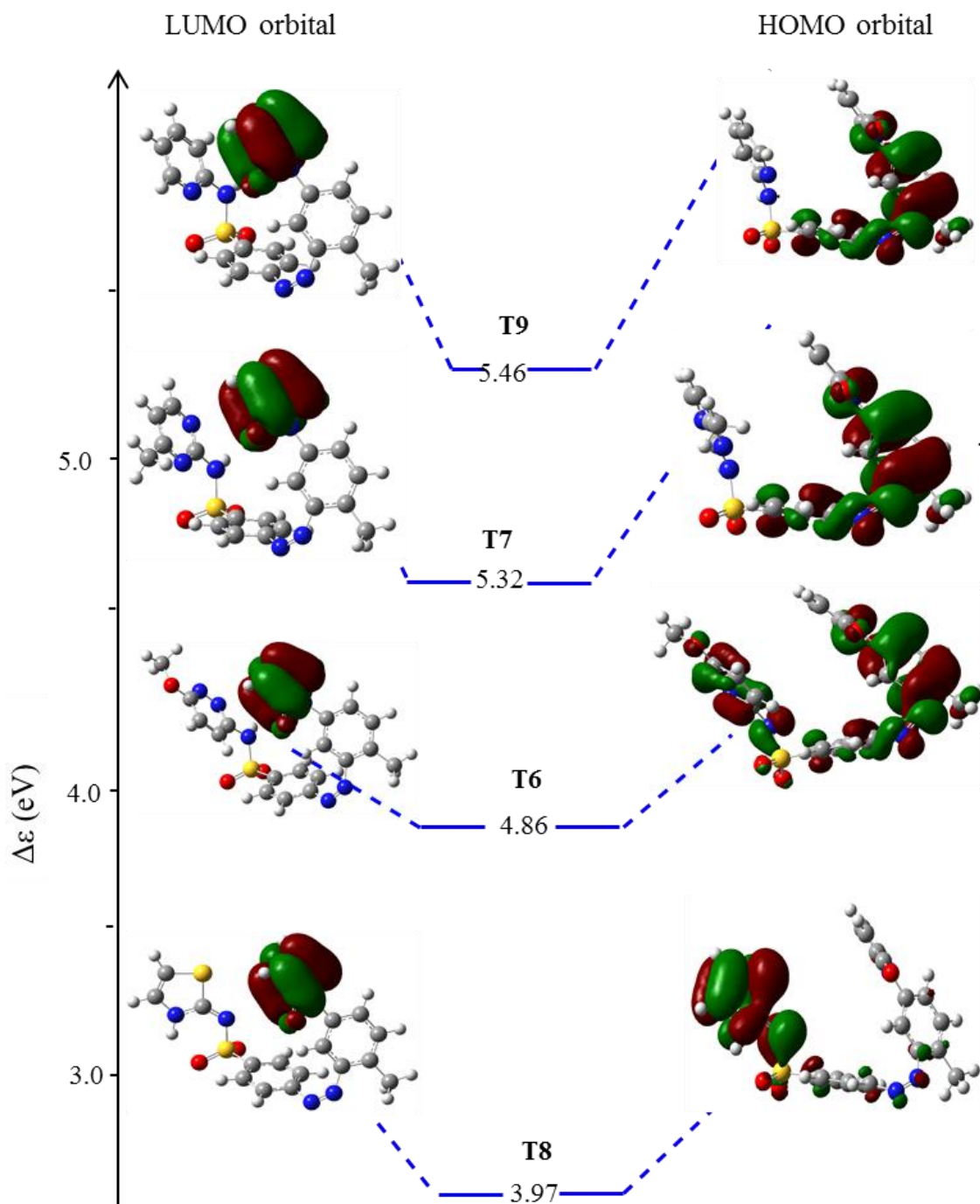


Fig. 15 Les orbitales HOMO et LUMO de nos composés azoïques et leurs gaps en eV obtenues au niveau B3LYP/6-311+G(d).

3.5 Conclusions

Dans cette étude, les calculs des propriétés d'optique linéaire et d'ONL d'une série des composés azoïques (T6-T9) qui ont été effectués utilisant les fonctionnelles DFT (B3LYP, CAM-B3LYP, PBE0, et M06-2X) combinées avec l'orbitale atomique 6-311+G(d). Durant ces calculs DFT de ces propriétés, on ne tient pas en compte de l'effet de l'environnement (l'effet de solvant), et donc les calculs sont faits sur des molécules azoïques isolées. L'effet du solvant est crucial sur les polarisabilités et les hyperpolarisabilités au niveau moléculaire.

Les résultats montrent que le choix de la fonctionnelle est important pour la prédiction du moment dipolaire, la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité du premier ordre β . L'étude montre que ces composés azoïques possédant des polarisabilités et des hyperpolarisabilités fortes. Une bonne corrélation a été obtenue entre la propriété ONL β_{tot} et la différence énergétique ($\text{Gap}|\text{HOMO-LUMO}|$). Des fortes valeurs des hyperpolarisabilités totales β_{tot} ont été obtenues pour des faibles valeurs de $\text{gap}|\text{HOMO-LUMO}|$. Un transfert de charge peut être entrepris dans ces molécules azoïques. L'étude montre que ces composés azoïques (T6-T9) semblent être des candidats potentiels pour la synthèse des polymères active dans le domaine de l'ONL.

Références

- [1] G. Barger, Some Applications of Organic Chemistry to Biology and Medicine, *Nature*, 127 (1931)53–54.
- [2] S.J. Sweeney, J. Mukherjee, Optoelectronic Devices and Materials. In: Kasap S., Capper P. (eds) *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. Springer Handbooks. Springer, 2017.
- [3] V.M. Dembitsky, T.A. Glorizova, V.V. Poroikov, Pharmacological and Predicted Activities of Natural Azo Compounds, *Nat Prod Bioprospect*. 7 (2017)151–169.
- [4] S. Piotto, S. Concilio, L. Sessa, et al., Synthesis and Antimicrobial Studies of New Antibacterial Azo-Compounds Active against *Staphylococcus aureus* and *Listeria monocytogenes*, *Molecules* 22(8):1372.
- [5] E. Węglarz-Tomczak, Ł. Górecki, Azo dyes–biological activity and synthetic Strategy, *Chemik Science-Technique-Market* 66 (2012) 1298-1307.
- [6] A. Székely, M. Klussmann, Molecular Radical Chain Initiators for Ambient- to Low-Temperature Applications, *Chem Asian J*, 4 (2019) 105-115.
- [7] E. Yates, A. Yates, Johann Peter Griess FRS (1829–88): Victorian brewer and synthetic dye chemist, *Notes Rec R Soc Lond*. 20 (2016) 65–81.
- [8] F. Almashal, A.M. Jabar, A.M. Dhumad, Synthesis, characterization and DFT computational studies of new heterocyclic Azo compounds, *Eur. J. Chem*. 9 (2018) 84-88.
- [9] J.G. Snijders, E.J. Baerends, *J. Mol. Phys*, 36 (1978) 1789.
- [10] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, *J. Photochem. Photobiol. A: chem*. 140 (2001) 87-92.
- [11] H. Wahl, « AZOÏQUES », *Encyclopædia Universalis*, URL: <https://www.universalis.fr/encyclopedie/azoiques/>.
- [12] K.E. Van Cott, T.Amos, H.W.Gibson, R.M. Davis, J. Heflin, Characterization of the purity and stability of commercially available dichlorotriazine chromophores used in nonlinear optical materials. *Dyes Pigments*. 58 (2003)145–155.
- [13] E.L. Parks, G. Sandford, D.S. Yufit, J.A. Howard, J.A. Christopher, D.D. Miller, Trisubstituted pyrimidine derivatives from tetrafluoropyrimidine. *Tetrahedron*. 66 (2010) 6195–6204.

- [14] A.R.H. Yusoff, A.G. Fogg, R. Ahmad, 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*. 47 (1998) 797–801.
- [15] M.F. Cid, J. Van Spronsen, M. Van der Kraan, W. Veugelers, G.Woerlee, G.A. Witkamp, significant approach to dye cotton in supercritical carbon dioxide with fluorotriazine reactive dyes. *J. Supercrit. Fluids*. 40 (2007) 477–484.
- [16] M. Hedayatullah, *Les colorants synthétiques*, France, Presses universitaires, 1976.
- [17] H. Zollinger, *Azo and Diazo Chemistry: Aliphatic and Aromatic Compounds*, Interscience, 1961.
- [18] K. Baba, H. Ono, E. Itoh, S. Itoh, K. Noda, T. Usui, K. Ishihara, M. Inamo, H.D. Takagi, T. Asano, Kinetic study of thermal Z to E isomerization reactions of azobenzene and 4-Dimethylamino-4'-nitroazobenzene in ionic liquids [1-R-3-Methylimidazolium bis. (trifluoromethylsulfonyl) imide with R= butyl, pentyl, and hexyl] *Chem. Eur J.* 12 (2006) 5328–5333.
- [19] J. Garcia-Amorós, M. Martínez, H. Finkelmann, D. Velasco, Kinetic-mechanistic study of the thermal cis-to-trans isomerization of 4, 4'-dialkoxyazoderivatives in nematic liquid crystals. *J. Phys. Chem. B*. 14 (2010)1287–1293.
- [20] J.M. Mirkovic, G.S. Uscumlic, A.D. Marinkovic, D.Z. Mijin, Azo-hydrazone tautomerism of aryl azo pyridone dyes/Azo-hidrazon tautomerija arilazo piridonskih boja. *Hem. Ind.* 67 (2013)1–16.
- [21] M.H. Habibi, A. Hassanzadeh, Zeini-Isfahani A. Effect of dye aggregation and azo-hydrazone tautomerism on the photocatalytic degradation of Solophenyl red 3BL azo dye using aqueous TiO₂ suspension. *Dyes Pigments*. 69 (2006) 111–117.
- [22] X-C. Chen, T. Tao, Y-G. Wang, Y-X. Peng, W. Huang, H-F. Qian, Azo-hydrazone tautomerism observed from UV-vis spectra by pH control and metal-. ion complexation for two heterocyclic disperse yellow dyes. *Dalton Trans.* 41 (2012) 11107–11115.
- [23] B. Hu, G. Wang, W. You, W. Huang, X.-Z. You, Azo-hydrazone tautomerism by in situ Cu II ion catalysis and complexation with the H₂O₂ oxidant of CI Disperse Yellow 79. *Dyes Pigments*, 91 (2011) 105–111.
- [24] B.E. Bayer, *Color imaging array*, 1976
- [25] M. Köse, N. Kurtoglu, Ö. Gümüşsu, M. Tutak, V. McKee, D. Karakaş, M. Kurtoglu 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. Struct.* 053 (2013) 89–99.
- [26] T. Stoyanova, S. Stoyanov, L. Antonov, V. Petrova Ammonium-azonium tautomerism in some N, N-dialkylaminoazo dyes. Part 1: general considerations. *Dyes Pigments.* 31 (1996) 1–12.
- [27] P.F. Gordon, P. Gregory Springer Science & Business Media et Colour, 2012. *Organic Chemistry in.*
- [28] S. Gaiford, V. Kett, P. Haines, Principles of thermal analysis and calorimetry, 2nd ed, (Royal society of chemistry, London, UK 2016).
- [29] T. Peters, H.S. Freeman, Colour chemistry : the design and synthesis of organic dyes and pigments 1st ed, (Elsevier, London, UK, 1991).
- [30] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 5648.
- [31] P.W. Atkins, R.S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, third edition, Oxford University Press, 1997.
- [32] J. Andzelm, E. Wimmer, *J. Chem. Phys.*, 96 (1992) 1280.
- [33] A.M. Ferrari, P. Uglienco et E. Garrone, *J. Chem. Phys.*, 105 (1996) 4129.
- [34] A. Von Hippel, *Dielectrics and waves*, Artech House, Boston London, 1995.
- [35] A. Chelkowski, *Fizyka dielektrykow*, PWN, Warszawa. 1993.
- [36] B. Hilczer, *Elektrety piezopolimery*, PWN, Warszawa, 1992.
- [37] B. Boulanger et J. Zyss, *International tables for cristallography*, 2006, 178-219.
- [38] B. Boulanger, J. Zyss, Chapter 1.7 : Nonlinear optical properties, in *International tables for cristallography*, 2003.
- [39] N. Bloembergen, *Nonlinear Optics*, Benjamin, New York, 1965.
- [40] A.D. Buckingham. *J. Chem.Phys.*, 1959, 30, 1580.
- [41] A.D. Buckingham, *J. Chem. Phys.* 1959, 30, 1580.
- [42] R.P. Feynman, *Forces in Molecules*, *Phys. Rev*, 56 (1939) 340.
- [43] P.A. Franken, J.F. Ward, *Rev. Mod.Phys.* 1963, 23.
- [44] A.D. Buckingham, B.J. Orr, *J. Chem. Scc. Ouant. Rev.* 1967, 195.
- [45] P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* 7 (1961)118.
- [46] N. Bloembergen, P.S. Pershan, *Phys. Rev.* 128 (1962) 606-622.
- [47] R.W. Terhune, P.D. Maker, C.M. Savage, *Phys. Rev. Lett.*, 8 (1962) 404-406.
- [48] N. Bloembergen, Chang, R.K. Jha, S.S. Lee, C.H. *Phys. Rev.*174 (1968) 813-822.

- [49] B.E.A. Saleh, Teich M.C. Fundamentals of photonics, Wiley-Interscience, New York, 1991.
- [50] W. Boyd, Nonlinear Optics, Academic Press, 1992.
- [51] D. Hadji, A. Rahmouni, Theoretical study of nonlinear optical properties of some azoic dyes, *Med. J. Chem.* 4 (2015) 185–192.
- [52] H.P. Li, Z.T. Bi, W.Y. Fu, R.F. Xu, Y. Zhang, X.P. Shen, M.X. Li, G.Tang, Theoretical study of the spectroscopic and nonlinear optical properties of trans- and cis-4-hydroxyazobenzene, *J. Mol. Model.* 23 (2017) 79.
- [53] B.S. Yadav, S. Taware, M.C. Sreenath, S. Chitrambalam, I.H. Joe, N. Sekar, Experimental and theoretical investigation of linear and nonlinear optical properties of ethyl-3-hydroxy-2-naphthoate azo dyes by solvatochromic. computational aspects, and Z-scan technique, *J. Phys. Org. Chem.* 33 (2020) 4050.
- [54] H.R. Allcock, R. Ravikiran et M.A. Olshavsky, *Macromolecules*, 1998, 31, 5206-5214.
- [55] Y. Zhang, Y. Li, X. Wang, C.J. Qiu, *Mater. Lett.* 136 (2014) 449-451.
- [56] H.R. Allcock, C.G. Cameron, *Macromolecules*, 29 (1996) 233-238.
- [57] S. Benkhaya, S. M'rabet, A. El Harfia, Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes, *Hylion*, 6 (2020) 03271.
- [58] P.C. Jha, A. Krishnan, P.K. Das, S. Ramasesha, Nonlinear optical properties of linear chain phosphazenes, (PN)_x, *J. Chem. Phys.* 117 (2002) 2873.
- [59] S.M. Risser, K.F. Ferris, *Chem. Phys. Lett.* 170 (1990) 40.
- [60] S.R. Marder, B. Kippelen, A.K.Y. Jen & N. Peyghambarian, Design and synthesis of chromophores and polymers for electro-optic and photorefractive applications, *Nature*, 388 (1997) 845–851.
- [61] D. Siddheshwar Jadhav, P. Ramasami, N. Sekar, Substituent effects on linear and nonlinear optical properties of fluorescent (E)-2-(4-halophenyl)-7-arylstyrylimidazo[1,2-A]pyridine: spectroscopic and computational methods, *Phys. Sci. Rev* 4 (2018).
- [62] F. Tessore, G. Di Carlo, A. Forni, S. Righetto, F. Limosani, A.O. Biroli, Second Order Nonlinear Optical Properties of 4-Styrylpyridines Axially Coordinated to A4 ZnII Porphyrins: A Comparative Experimental and Theoretical Investigation, *Inorganics* 8 (2020) 45.
- [63] M.J. Frisch et al, Gaussian 09, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2009).

- [64] 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.
- [65] S. Muhammad, S. Kumar, J.K.M. Saravanabhavan, K. Ayub, M. Chaudhary, Synthesis, characterisation, optical and nonlinear optical properties of thiazole and benzothiazole derivatives: a dual approach, *Mol. Simul.* 44 (2018) 1191-1199.
- [66] H. Alyar, M. Bahat, E. Kasap, Z. Kantarci, Torsional barriers and nonlinear optical properties of 2-, 3-, 4-phenylpyridine molecules. *Czech. J. Phys.* 56 (2006) 349-358.
- [67] J.N. Sangshetti, F.A.K. Khan, R.S. Chouthe, M.G. Damale, D.B. Shinde, Synthesis, docking and ADMET prediction of novel 5-((5-substituted-1-H-1, 2, 4-triazol3-yl) methyl)-4, 5, 6, 7-tetrahydrothieno [3, 2-c] pyridine as antifungal agents, *Chin. Chem. Lett.* 25 (2014) 1033-1038.
- [68] U. Groenhagen, M. Maczka, J.S. Dickschat, S. Schulz, Streptopyridines, volatile pyridine alkaloids produced by *Streptomyces* sp. FORM5, *Beilstein J. Org. Chem.* 10 (2014) 1421-1432.
- [69] G.D. Henry, De novo synthesis of substituted pyridines, *Tetrahedron* 60 (2004) 6043-6061.
- [70] E.E. Havinga, W.T. Hoeve, H. Wynberg, *Synth. Met.* 55 (1993) 299.
- [71] 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.
- [72] 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.
- [73] 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.
- [74] 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. *J. Mol. Liq.* 1220 (2020) 128713.

- [75] C. Cojocaru, A. Airinei, N.r Fifere, Molecular structure and modeling studies of azobenzene derivatives containing maleimide groups, SpringerPlus. SpringerPlus 2 (2013) 586.

Résumé

Ce travail porte sur l'étude des propriétés optiques nonlinéaires (moment dipolaire, polarisabilité et l'hyperpolarisabilité) des 4 composés azoïques après une étude structurale de sa géométrie optimale.

Nous déterminons, l'influence d'échange des radicaux dans la molécule mère sur l'amélioration de leurs propriétés **ONL**, nous présentons les résultats des calculs de chimie quantique basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (**DFT**) en effectuant des mesures expérimentales à l'aide du programme **Gaussian 09W**

Mots clés : optiques nonlinéaires, ONL, dérivés azoïques, DFT

Abstract

This work concerns the study of the nonlinear optical properties (dipole moment, polarizability and hyperpolarizability) of the 4 azo compounds after a structural study of their optimal geometry.

We determine, the influence of radical exchange in the parent molecular on the improvement of their NLO properties, we present the results of quantum chemistry calculations based on the functional theory of density (DFT) by performing experimental measurements at using the Gaussian 09W program

Keywords: Nonlinear optics (NLO), azo compounds, Density-functional theory (DFT)

ملخص

يتعلق هذا العمل بدراسة الخصائص البصرية غير الخطية (العزم ثنائي القطب، الاستقطاب وفرط الاستقطاب) لمركبات ازو الأربعة بعد دراسة هيكلية لبنيتها الفراغية.

نحدد تأثير التبادل الجذري في الجزيئية الأم على تحسين خصائص ONL الخاصة بهم ، نقدم نتائج حسابات كيمياء الكم بناءً على النظرية الوظيفية للكثافة (DFT) من خلال إجراء قياسات تجريبية باستخدام برنامج Gaussian 09W