

N° d'ordre:

**Université de Saida – Dr. Moulay Tahar**

**Faculté sciences**

**Thèse**

Présentée pour obtenir le diplôme de

**Doctorat 3ème Cycle**

**Spécialité: Physique des Rayonnements**

**Filière: Physique**

Par:

**Bekki Yahiaoui**

Thème:

**Etude théorique des propriétés structurales, électroniques  
et optiques linéaires et nonlinéaires de certains matériaux  
organiques**



Thèse soutenue le 15-05-2023 devant le jury composé de:

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	KAAROUR Abdelkrim	MCA	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Président
02	HADJI Djebar	MCA	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Rapporteur
03	SAHABI Toufik	MCB	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Co-rapporteur
04	MESKINE Mohamed	Pr.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Examineur
05	MOKADDEM Allel	Pr.	Centre Universitaire Nour Bachir El Bayadh	Examineur
06	BERBER Mohamed	Pr.	Centre Universitaire Nour Bachir El Bayadh	Examineur

**Table des matières**

Liste des tableaux.....	5
Liste des figures.....	7
<b>Liste d'abréviations.....</b>	<b>9</b>
<b>Remerciements.....</b>	<b>11</b>
<b>Dédicaces.....</b>	<b>12</b>
<b>Introduction générale .....</b>	<b>13</b>
<b>Chapitre 1 : Généralités sur les anhydrides.....</b>	<b>18</b>
1.1 Introduction.....	18
1.2 Synthèse des dérivés d'anhydrides.....	20
1.3 Les différents types d'anhydrides.....	22
1.3.1 Les anhydrides d'acide .....	22
1.3.2 Les anhydrides mixtes.....	20
1.3.3 Anhydrides linéaires .....	23
1.4 Propriétés physico–chimiques des anhydrides.....	23
1.5 Applications des anhydrides.....	24
Référence.....	27
<b>Chapitre 2 : Méthodologie.....</b>	<b>34</b>
2.1 Introduction.....	34
2.2 Équation de Schrödinger.....	35
2.2.1 Approximation de Born–Oppenheimer.....	36
2.3 Méthode Hartree–Fock (HF) .....	37
2.3.1 Les équations Hartree–Fock.....	38
2.3.2 Approximation LCAO de systèmes à couches fermées.....	39
2.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité .....	40
2.4.1 Théorème d'Hohenberg et Kohn.....	41
2.4.2 Premier théorème d'Hohenberg et Kohn.....	41
2.4.3 Deuxième théorème d'Hohenberg et Kohn.....	41
2.4.4 Les équations de Kohn–Sham: Approche orbitale.....	42
2.5 Expression du terme d'échange et de corrélation $E_{xc}$ .....	43

2.5.1	Approximation de la densité locale (LDA).....	43
2.5.2	Étendues non-locales pour l'approximation de la densité locale (GGA).....	44
2.6	Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps.....	44
2.7	Fonction de connexion adiabatique et fonctionnelle hybride.....	46
2.7.1	La fonctionnelle hybride B3LYP.....	46
2.8	Polarisabilité .....	46
2.8.1	Introduction.....	47
2.8.2	Mécanisme de polarisation.....	48
2.9	Hyperpolarisabilité.....	50
2.9.1	Introduction.....	51
2.9.2	Les méthodes de calcul des éléments des tenseurs $\mu$ , $\alpha$ , $\beta$ , et $\gamma$ .....	51
2.9.2.1	Théorème de Hellmann–Feynman.....	51
2.9.2.2	Théorie des perturbations couplées d’Hartree–Fock (CPHF) .....	52
2.9.2.3	Théorie des perturbations finies FF.....	53
2.9.3	Hyperpolarisabilité du premier ordre de la diffusion Hyper–Rayleigh.....	58
2.9.3.1	Détail de calcul de l’hyperpolarisabilité $\beta_{\text{HRS}}$ .....	59
2.9.4	Le rapport de dépolarisation DR.....	60
2.9.5	La GSH induite par un champ électrique (EFISHG) .....	61
	Référence.....	62

### **Chapitre 3 : Propriétés structurales, optiques linéaires et ONL des dérivés d’anhydrides .....66**

3.1	Introduction.....	66
3.2	Détails du calcul .....	68
3.2.1	Détails du calcul de $\beta_{\text{HRS}}$ .....	70
3.3	Propriétés structurales.....	73
3.3.1	Distances de liaisons.....	74
3.3.2	Angles de valence.....	75
3.3.3	Angles dièdres.....	78
3.4	Propriétés optiques linéaires et optiques nonlinéaires .....	83
3.4.1	Moment dipolaire.....	83
3.4.2	Polarisabilité.....	88
3.4.3	Hyperpolarisabilité.....	93

3.5 Analyse des orbitales moléculaires frontières.....	101
4.4 Conclusion .....	110
Références .....	110
Conclusion générale.....	118
Annexe .....	120
Références.....	129
Résumé .....	130

## Liste des tableaux

<b>Tableau 3.1</b> : Paramètres structuraux de <b>BA</b> obtenus au niveau CAM–B3LYP/6–311+G(d,p); comparaison avec des résultats théoriques (B3LYP/6–311G(d,p)) et des paramètres expérimentaux (les rayons–X), (distances en (Å), angles en (°)).....	75
<b>Tableau 3.2</b> : Paramètres structuraux de l’anhydride <b>GA</b> obtenus avec le niveau CAM–B3LYP/6–311+G(d,p); comparaison avec des paramètres expérimentaux (rayons–X), (distances en (Å), angles en (°)) .....	76
<b>Tableau 3.3</b> : Paramètres structuraux de l’anhydride <b>DDSA</b> obtenus avec le niveau CAM–B3LYP/6–311+G(d,p); comparaison avec des résultats expérimentaux obtenus (rayons–X), (distances en (Å), angles en (°)).....	77
<b>Tableau 3.4</b> : Paramètres structuraux de l’anhydride <b>HHA</b> obtenus avec le niveau CAM–B3LYP/6–311+G(d,p); comparaison avec des paramètres expérimentaux (rayons–X), (distances en (Å), angles en (°)).....	79
<b>Tableau 3.5</b> : Paramètres structuraux de l’anhydride <b>PDA</b> obtenus avec le niveau CAM–B3LYP/6–311+G(d,p); comparaison avec des résultats expérimentaux (rayons–X), (distances en (Å), angles en (°)).....	80
<b>Tableau 3.6</b> : Paramètres structuraux de l’anhydride <b>NTDA</b> obtenus avec le niveau CAM–B3LYP/6–311+G(d,p); comparaison avec des paramètres expérimentaux (rayons–X), (distances en (Å), angles en (°)).....	82
<b>Tableau 3.7</b> : Moment dipolaire $\mu$ , polarisabilité moyenne $\langle\alpha\rangle$ , anisotropie de la polarisabilité $\Delta\alpha$ , l’hyperpolarisabilité $\beta_{//}$ , l’hyperpolarisabilité $\beta_{HRS}$ , et le rapport de dépolarisation DR de <b>PSA</b> obtenues au niveau PBE0 en utilisant plusieurs bases d’orbitales atomiques.....	84
<b>Tableau 3.8</b> : Moment dipolaire $\mu$ des anhydrides <b>GA</b> , <b>BA</b> , <b>DDSA</b> , <b>HHA</b> , <b>NMA</b> , <b>PSA</b> , <b>NTDA</b> , et <b>PDA</b> obtenus aux différents niveaux DFT avec les bases d’orbitales atomiques 6–311+G(d) et aug–cc–pVDZ.. .....	87
<b>Tableau 3.9</b> Les contributions $\mu_x$ , $\mu_y$ , et $\mu_z$ des anhydrides <b>GA</b> , <b>BA</b> , <b>DDSA</b> , <b>HHA</b> , <b>NMA</b> , <b>PSA</b> , <b>NTDA</b> , et <b>PDA</b> obtenues au niveau PBE0/6–311+G(d).....	88
<b>Tableau 3.10</b> : Moment dipolaire $\mu$ , polarisabilité moyenne $\langle\alpha\rangle$ , anisotropie de la polarisabilité $\Delta\alpha$ des anhydrides <b>GA</b> , <b>BA</b> , <b>DDSA</b> , et <b>HHA</b> obtenues aux différents niveaux DFT avec les bases d’orbitales atomiques 6–311+G(d) et aug–cc–pVDZ.....	89

- Tableau 3.11 :** Moment dipolaire  $\mu$ , polarisabilité moyenne  $\langle\alpha\rangle$ , anisotropie de la polarisabilité  $\Delta\alpha$ , des anhydrides **PDA**, **NMA**, **NTDA** et **PSA** obtenus aux différents niveaux DFT avec les bases d'orbitales atomiques 6-311+G(d) et aug-cc-pVDZ.....92
- Tableau 3.12 :**  $\beta_{//}$ ,  $\beta_{HRS}$ , et DR des anhydrides **GA**, **BA**, **DDSA**, et **HHA** obtenues aux différents niveaux DFT avec les bases d'orbitales atomiques 6-311+G(d) et aug-cc-pVDZ...94
- Tableau 3.13 :**  $\beta_{//}$ ,  $\beta_{HRS}$ , et DR des anhydrides **PDA**, **NMA**, **NTDA**, et **PSA** obtenues aux différents niveaux DFT avec les bases d'orbitales atomiques 6-311+G(d) et aug-cc-pVDZ...96
- Tableau 3.14 :** Les valeurs de l' $E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}$ , et le gap  $|E_{HOMO} - E_{LUMO}|$  en eV et  $\beta_{HRS}$  en u.a. des anhydrides étudiés utilisant le niveau de calcul PBE0/6-11+G(d) .....102
- Tableau 3.15 :** Les valeurs de l' $E_{HOMO-1}$ ,  $E_{LUMO+1}$ , et le gap  $|E_{HOMO-1} - E_{LUMO+1}|$  en eV et  $\beta_{HRS}$  en u.a. des anhydrides étudiés utilisant le niveau PBE0/6-311+G(d). .....105

## Liste des figures

<b>Figure 1 :</b> Les premiers cristaux inorganiques à des propriétés ONL.....	14
<b>Figure 2 :</b> Un système organique à des groupements donneurs et attracteurs d'électrons avec un système d'électrons fortement délocalisés.....	14
<b>Figure 1.1 :</b> Structure des anhydrides étudiés.....	20
<b>Figure 1.2 :</b> Exemples des anhydrides d'acides.....	22
<b>Figure 1.3 :</b> L'anhydride butane-1,4-dicarboxylique et l'anhydride pentane-1,5-dicarboxylique.....	22
<b>Figure 1.4 :</b> Réaction de fortification de l'acide abiétique avec l'anhydride maléique.....	25
<b>Figure 2.1 :</b> La déformation du nuage électronique d'une molécule soumise à un champ électrique.....	49
<b>Figure 2.2 :</b> Polarisation d'orientation de la molécule d'eau.....	50
<b>Figure 2.3 :</b> Principe de la génération de second harmonique.....	52
<b>Figure 2.4 :</b> Principe de génération de la diffusion hyper Rayleigh.....	58
<b>Figure 3.1 :</b> Les structures optimisées des anhydrides étudiés utilisant le niveau CAM-B3LYP/6-311+G(d,p).....	70
<b>Figure 3.2 :</b> Structures des anhydrides <b>BA</b> , <b>GA</b> , et <b>DDSA</b> présentées avec leurs distances et angles étudiées avec le niveau CAM-B3LYP/6-311+G(d,p).....	74
<b>Figure 3.3 :</b> Structures des anhydrides <b>PDA</b> , <b>NTDA</b> , et <b>HHA</b> présentées avec leurs distances et angles de valence obtenues au niveau CAM-B3LYP/6-311+G(d,p).....	83
<b>Figure 3.4 :</b> Orientation du moment dipolaire des anhydrides étudiés.....	85
<b>Figure 3.5 :</b> L'alignement de <b>BA</b> et <b>DDSA</b> sur la direction de l'axe des $x$ .....	91
<b>Figure 3.6 :</b> Effet de la base d'orbitales atomiques sur $\beta_{//}$ et $\beta_{HRS}$ de <b>PSA</b> déterminé au niveau PBE0.....	97
<b>Figure 3.7 :</b> $\beta_{//}$ et $\beta_{HRS}$ de <b>GA</b> et <b>BA</b> déterminées aux différents niveaux d'approximation en utilisant les bases d'orbitales atomiques 6-311+G(d) et aug-cc-pVDZ.....	98
<b>Figure 3.8 :</b> $\beta_{//}$ et $\beta_{HRS}$ de <b>DDSA</b> et <b>HHA</b> déterminées aux différents niveaux d'approximation en utilisant les bases d'orbitales atomiques 6-311+G(d) et aug-cc-pVDZ.....	99
<b>Figure 3.9 :</b> $\beta_{//}$ et $\beta_{HRS}$ de <b>NMA</b> et <b>PSA</b> déterminées aux différents niveaux d'approximation utilisant les bases d'orbitales atomiques 6-311+G(d) et aug-cc-pVDZ.....	101

---

<b>Figure 3.10 :</b> $\beta_{\text{HRS}}$ en u.a. et les écarts énergétiques d'HOMO et LUMO en eV des anhydrides étudiés en utilisant le niveau PBE0/6-311+G(d). .....	103
<b>Figure 3.11 :</b> Les isosurfaces des HOMO et LUMO des anhydrides étudiés et leurs écarts énergétiques en eV estimés au niveau PBE0/6-311+G(d). .....	104
<b>Figure 3.12 :</b> $\beta_{\text{HRS}}$ en u.a. et les écarts énergétiques d'HOMO-1 et de LUMO+1 en eV des anhydrides étudiés obtenues au niveau PBE0/6-311+G(d).....	106
<b>Figure 3.13 :</b> Les isosurfaces d'HOMO-1 et de LUMO+1 des anhydrides étudiés obtenues au niveau PBE0/6-311+G(d).....	107



## Liste des abréviations

ONL	Optique nonlinéaire
GSH	La génération de second harmonique
HRS	Hyperpolarisabilité du premier ordre de la diffusion hyper-Rayleigh
EFISH	La génération de deuxième harmonique induite par un champ électrique
FF	La théorie des perturbations finies (Finite Field)
SCF	L'approximation du champ auto-cohérent (Self-Consistent Field)
DFT	La théorie de la fonctionnelle de la densité
TD-DFT	La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps
STO	Orbitales de type Slater
LCAO	Combinaison linéaire des orbitales atomiques
FMO	Les orbitales moléculaires frontières
GGA	L'approximation de gradient généralisé
GTO	Orbitales de type Gaussian
HF	Hartree-Fock
KS	Kohn Sham
LDA	L'approximation de la densité locale
B3LYP	La fonctionnelle de Becke 3-Parameter Lee-Yang-Parr.
PBE0	La fonctionnelle de Perdew-Burke-Ernzerhof.
M06-2X	La fonctionnelle à haute non-localité avec le double de la quantité d'échange non local 2X
cc-p	Base à corrélation-consistante (cc) polarisée (p),
aug :	Base augmentée de fonctions diffuses
VnZ	Base de qualité n-zeta (nZ) dans la région de valence (V)
LUMO	L'orbitale moléculaire la plus basse vacante
HOMO	L'orbitale moléculaire la plus haute occupée.
$\mu_0$	Le moment dipolaire permanent
$\langle \alpha \rangle$	La polarisabilité moyenne.
$\Delta\alpha$	L'anisotropie de la polarisabilité
$\alpha$	La polarisabilité
$\beta$	L'hyperpolarisabilité.
$\omega$	La fréquence.

$\epsilon_0$	La permittivité diélectrique du vide
u.a	Unités atomique
OA	Orbitale atomique
OM	Orbitale moléculaire
MP2	La méthode de perturbation de Møller–Plesset de second ordre

## Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de l'étude physico-chimique de l'université de Saida – Dr. Moulay Tahar sous la direction du monsieur Hadji Djebar, maitre de conférences à l'université de Saida – Dr. Moulay Tahar. Je suis très heureux de pouvoir lui exprimer ici ma profonde et déférente gratitude pour m'avoir suivi mon travail de thèse durant ces années, pour son savoir, son expérience et surtout sa disponibilité permanente durant ces années, ses conseils et ses encouragements qu'il m'a sans cesse prodigués.

Monsieur Kaarour Abdelkrim, maitre de conférences à l'université de Saida – Dr. Moulay Tahar m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse, je l'en remercie particulièrement. Je suis très reconnaissant envers monsieur Meskine Mohamed, professeur à l'université de Saida – Dr. Moulay Tahar, monsieur Mokaddem Allel, professeur au centre universitaire Nour Bachir El Bayadh, et monsieur Berber Mohamed, professeur au centre universitaire Nour Bachir El Bayadh pour avoir acceptés de juger mon travail. Veuillez accepter mes plus vifs remerciements pour votre présence dans ce jury, et soyez assurés de tout mon respect et de ma profonde gratitude.

## **Dédicaces**

Je dédie ce travail à mes chers parents ainsi que pour toute ma famille.

# Introduction générale

Les propriétés au niveau moléculaire ou microscopique de matériaux permettent la description de leurs propriétés au niveau macroscopique. La compréhension des mécanismes qui régissent ses propriétés et leurs expressions au niveau macroscopique à partir des propriétés moléculaires est une exigence importante lors de l'élaboration des dispositifs ayant une propriété recherchée. Cet objectif ne peut être atteint que par la collaboration d'équipes pluridisciplinaires, où les travaux de modélisation moléculaire au niveau quantique sont d'une importance capitale puisqu'ils permettent la réduction de temps et du coût de la recherche.

Les propriétés d'optique nonlinéaire ont été découvertes il y a longtemps et exactement à partir de 1875 [1]. Cependant, leur potentiel réel n'est apparu qu'avec l'invention des premières sources du LASER [2]. Plusieurs applications ont été développées, en particulier en photonique [3–5]. Ceci a nécessité, dans un premier temps la compréhension des interactions entre la matière et les champs forts d'un LASER. Les premiers matériaux utilisés dans le domaine de l'ONL sont inorganiques [6,7] comme les cristaux qui jouent un rôle essentiel dans le développement récent des nouvelles sources laser. Parmi les cristaux connus en ONL on cite (KDP, LiNbO<sub>3</sub>, quartz, KTP (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>), et Beta BBO) (Figure 1). Le développement des matériaux organiques pour l'ONL passe par la synthèse organique. Le message est clair : pas de progrès en ONL organique sans un travail de synthèse à la pailasse. Et en effet, on assiste de nos jours à une véritable explosion d'imagination et d'efforts synthétiques variés, pour le design de chromophores ONL de plus en plus sophistiqués et performants. Les méthodes les plus modernes de la chimie, en synthèse organique, mais aussi

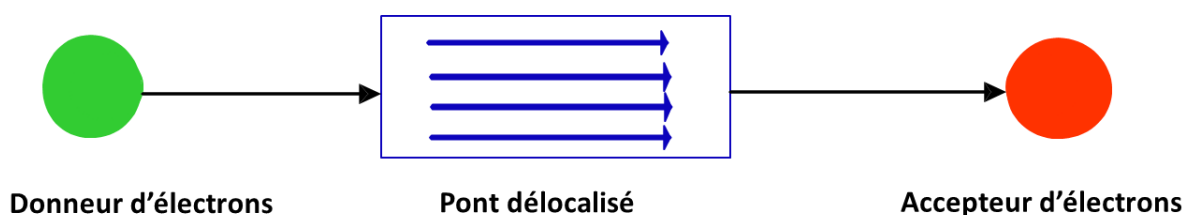
en chimie théorique pour la modélisation des formes et des propriétés des molécules ont été mises en œuvre.



**Figure 1:** Les premiers cristaux inorganiques à des propriétés ONL.

Actuellement il est bien établi que les molécules organiques présentant un système d'électrons fortement délocalisés, et une dissymétrie du nuage électronique, pouvant être représentées schématiquement dans la Figure 2.

Le développement de la chimie théorique d'une manière générale et spécialement et la chimie computationnelle a donné un aperçu des structures électroniques détaillées et des propriétés optiques linéaires et d'optique nonlinéaire (ONL) des systèmes moléculaires tels que leurs moments dipolaires, leurs polarisabilités linéaires et leurs hyperpolarisabilités. Plusieurs études ont été menées sur les dérivés d'anhydride en vue leurs propriétés optiques nonlinéaires [8–13] et leurs applications dans l'optoélectronique.



**Figure 2 :** Un système organique à des groupements donneurs et attracteurs d'électrons avec un système d'électrons fortement délocalisés.

Les travaux de ma thèse ont pour objectif de prédire utilisant des calculs de chimie quantique utilisant plusieurs fonctionnelles de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et plusieurs bases d'orbitales atomiques pour une série d'anhydrides isolés et au solvant possédant de bonnes propriétés d'ONL. Ces molécules sont des anhydrides linéaires et cycliques. Ce type de composés organiques possèdent des facilités de synthèse [14] et une stabilité particulière [15,16]. Les anhydrides peuvent réagir facilement avec plusieurs groupes

fonctionnels [17]. Ce qui fait de ces matériaux de très bons candidats à des applications en ONL.

Le manuscrit est découpé en trois chapitres :

## **Chapitre 1 : Généralités sur les anhydrides**

Dans ce chapitre, on aborde les approches de synthèse envisageable pour accéder aux anhydrides. Les méthodes de synthèse les plus utilisées ont été discutées dans ce chapitre. Il existe plusieurs types d'anhydrides, parmi ces anhydrides on cite les anhydrides d'acide, les anhydrides mixtes, les anhydrides linéaires, et les anhydrides cycliques. Les propriétés physicochimiques les plus importantes de ce type de composés ont été rapportées dans ce premier chapitre.

## **Chapitre 2 : Méthodologie**

Dans ce chapitre, on introduit quelques généralités sur le moment dipolaire, les polarisabilités, les hyperpolarisabilités, et leurs liens avec les propriétés ONL au niveau macroscopique. On passe ensuite à une présentation des méthodes théoriques de calcul de ces propriétés optiques linéaires et d'ONL. Ce qui conduit nécessite la présentation des méthodes de chimie quantique utilisées dans les travaux de cette thèse. Des aspects généraux de l'approche Hartree–Fock et la DFT sont présentés. Par la suite, deux approches de calcul des polarisabilités et des hyperpolarisabilités sont détaillées. Il s'agit de la théorie des perturbations finies (FF) et de la théorie des perturbations couplées de Hartree–Fock (CPHF). En fin de ce chapitre, on présente le détail du calcul de l'hyperpolarisabilité du premier ordre de la diffusion hyper–Rayleigh  $\beta_{\text{HRS}}$ , hyperpolarisabilité  $\beta_{///}$ , et le rapport de dépolarisation DR.

## **Chapitre 3 : Propriétés structurales, optiques linéaires et ONL des dérivés d'anhydrides**

Ce chapitre présente la partie résultats et discussion de cette thèse. Dans la première partie de ce chapitre, on présente une étude théorique des propriétés structurales de ces anhydrides. Les structures des anhydrides ont été comparées avec celles de l'expérimentale et d'autres résultats théoriques dans la littérature. La deuxième partie est consacrée aux propriétés optiques linéaires et optiques nonlinéaires telles que le moment dipolaire, la polarisabilité, et l'hyperpolarisabilité du premier ordre d'une série d'anhydrides obtenues par

les différentes méthodes DFT. Pour la polarisabilité, on s'intéresse à la polarisabilité moyenne et l'anisotropie de la polarisabilité. Pour les hyperpolarisabilités du premier ordre, on s'intéresse au hyperpolarisabilité du premier ordre de la diffusion hyper-Rayleigh HRS, hyperpolarisabilité IFISHG, et le rapport de dépolarisation DR. La relation entre la structure de ces anhydrides et les différentes propriétés optiques linéaires et optiques nonlinéaires a été discutée en détail. Dans la troisième partie de ce chapitre, une analyse des orbitales moléculaires frontières HOMO, HOMO-1, LUMO, et LUMO+1 a été faite. La relation entre le gap énergétique  $\text{gap}|E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}|$ , le  $\text{gap}|E_{\text{HOMO}-1} - E_{\text{LUMO}+1}|$  et l'hyperpolarisabilité du premier ordre  $\beta$  a été discutée.

Ce présent travail se termine par une conclusion générale et quelques perspectives.

## Références

- [1] J. Liebig, Nachtrag der redaction, *Ann. Pharm*, 11 (1834) 139–150.
- [2] P. A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, G. Weinreich, *Phys. Rev. Letters*, 7 (1961) 118.
- [3] J. Zyss, D.S. Chemla, *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*. Academic Press: Orlando, FL, (1987).
- [4] J. Zyss, *Molecular Nonlinear Optics*, Academic Press, San Diego, CA, (1994).
- [5] H.S. Nalwa, S. Miyata, *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, CRC Press, Boca Raton, FL, (1996).
- [6] P. Harper, B. Wherrett, *Nonlinear Optics*, Academic Press, New York, (1977).
- [7] B.E.A. Saleh, M.C. Teich, *Fundamentals of Photonics*, Wiley, New York, (1991).
- [8] Y. Sakai, M. Ueda, T. Fukuda, H. Matsuda, A Positive-Working Alkaline Developable Photosensitive Polyimide for Second-Order Nonlinear Optics, *J. Photopolym. Sci. Technol*, 12 (1999) 237–244.
- [9] M. Huskic, D. Vanderzande, J. Gelan, Optimization of the reaction of phthalic anhydride with P4S10, *Acta Chim. Slov.* 45 (1998) 389–395.
- [10] Y. Sakai, O. Haba, S. Kato, M. Ueda, T. Fukuda, H. Matsuda, Synthesis and Characterization of New Polyimide for Second-order Nonlinear Optics, *J. Photopolym. Sci. Technol*, 11 (1998) 217–223.
- [11] D. Hadji, B. Champagne, First Principles Investigation of the Polarizability and FirstHyperpolarizability of Anhydride Derivatives, *Chemistry Africa*, 2 (2019) 443–453.
- [12] F. Safinejad, C.D. Thompson, M. Asghari-Khiavi, Optical and vibrational properties of 1,2-benzenedicarboxylic anhydride, *J. Mol. Model.* 15 (2009) 1119–1124.



- [13] B.A. Arbuzov, L.K. Novikova, A.N. Vereshchagin, Polarizability anisotropy of maleic and phthalic anhydrides, *Russ. Chem. Bull.* 26 (1977) 1996–1997.
- [14] A. Iuliana, I. Schiffers, C. Bolm, Stereoselective Anhydride Openings, *Chem. Rev.* 107 (2007) 5683–5712.
- [15] I. Trabelsi, K. Essid, M. Frikha, Synthesis of mixed anhydrides of fatty acids: Stability and reactivity, *Ind Crops Prod.* 97 (2017) 552–557.
- [16] M.O. Hassani, A. Germain, D. Brunel, A. Commeyras, Thermal stability of perfluoroalkanesulfonic acids and their anhydrides, New and easy approach to RFSO<sub>2</sub>ORF esters, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 65–68.
- [17] Y. Chen, P. McDaid, L. Deng, Asymmetric alcoholysis of cyclic anhydrides, *Chem. Rev.* 103 (2003) 2965–2984.

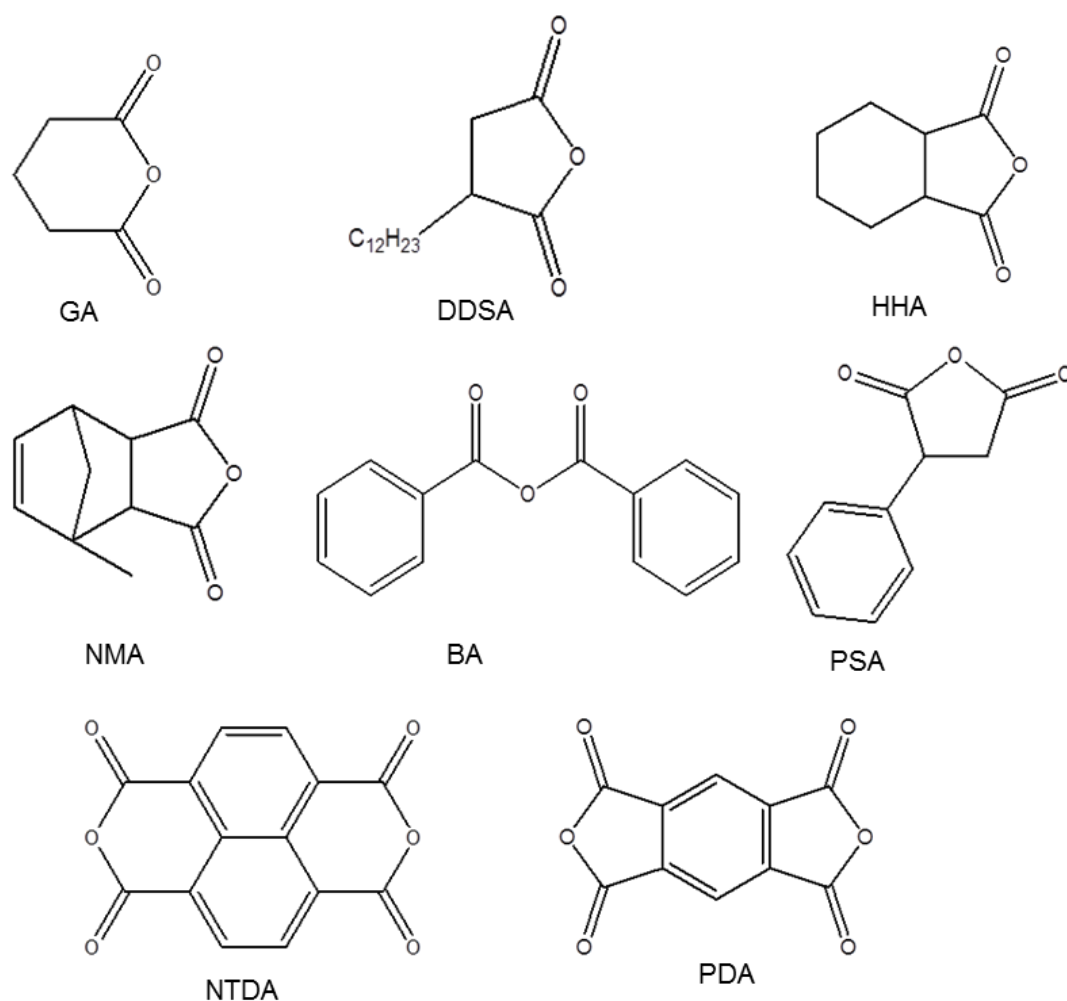
# Chapitre 1

## Généralités sur les anhydrides

### 1.1 Introduction

En chimie organique et inorganique, l'anhydride est mentionné, et dans les deux cas leur compréhension diffère grandement. En chimie inorganique, le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), les oxydes basiques, et acides sont considérés respectivement comme des anhydrides de leurs hydroxydes, et acides. Un contraste peut se produire entre les termes «anhydre» et «anhydride». En général, anhydre fait référence à un composé qui a été séché sans modification de sa nature chimique (sans réaction); alors qu'avec l'anhydride, il y a un changement chimique, qui se reflète dans la structure moléculaire. En chimie organique, les anhydrides sont des composés chimiques qui résultent de l'union de deux molécules par la

libération d'une molécule d'eau ( $H_2O$ ). Les anhydrides sont les produits d'un composé qui a perdu une molécule d' $H_2O$  ou plusieurs molécules d' $H_2O$  par élimination au cours d'une réaction chimique. Les anhydrides sont de puissants groupes fonctionnels électrophiles qui réagissent facilement avec de nombreux nucléophiles tels que les alcools, les thiols, et les amines [1]. Un anhydride possède le fragment  $-C(=O)-O-C(=O)-$ . Très généralement, un atome qui portera plusieurs groupes hydroxyle ( $-OH$ ) ou oxo ( $=O$ ) formera facilement des anhydrides par perte d' $H_2O$ . Les anhydrides appartiennent à un groupe de composés organiques d'une grande importance dans de nombreux domaines industriels et médicaux [2]. Les anhydrides sont impliqués dans la fabrication de résines polyester insaturées [3], de résines alkydes [4], verres [5], fibres de carbone [6,7], et même pour aider à recycler les déchets plastiques [8]. On cite des exemples des anhydrides inorganiques comme le pentoxyde d'azote  $N_2O_5$ , le trioxyde de diazote  $N_2O_3$ , le dioxyde de carbone  $CO_2$ , l'anhydride sulfurique  $SO_3$ , et l'anhydride phosphorique  $P_4O_{10}$ . Ce dernier est aussi appartient à la famille des anhydrides inorganiques. Cet anhydride est un réactif unique en synthèse organique qui est impliqué dans les réactions de déshydratation [9], alcoolyse [10], phosphorylation [11], condensation [12], réarrangement, et catalyse [13,14]. Les anhydrides produisant de nombreux phosphates organiques et inorganiques qui sont utilisées dans les industries du textile [15,16], des aliments [17], des boissons [18], du papier [19,20], et des plastiques [21]. L'anhydride phosphorique et ses dérivés sont d'une importance particulière en biochimie comme agent de phosphorylation [17]. D'après la grande importance des anhydrides, une série d'anhydrides ont été choisis et étudiés dans ce travail de thèse qui sont: l'anhydride glutarique (**GA**), l'anhydride benzoïque (**BA**), l'anhydride dodécénylsuccinique (**DDSA**), l'anhydride hexahydrophthalique (**HHA**), le méthyle anhydride nadique (**NMA**), le dianhydride pyroméllitique (**PDA**), l'anhydride phénylsuccinique (**PSA**), et le dianhydride naphtalène tétracarboxilique (**NTDA**). Ces anhydrides sont présentés dans la Figure 1.1.



**Figure 1.1 :** Structure des anhydrides étudiés.

## 1.1 Synthèse des dérivés d'anhydrides

Le **BA** est l'un des anhydrides étudiés durant notre travail de thèse. Cet anhydride a été préparé par action du chlorure de benzoyle sur un double excès de formiate de sodium dans l'éther diméthylque du diéthylène glycol ou du tétrahydrofurane (THF) [22]. Le **PDA** a été préparé par une oxydation de l'oxygène alcalin de l'anthracite et sélectivement décarboxylation de l'acide pyroméllitique. En ajoutant de la 2-pentanone à l'acide pyroméllitique brut et en chauffant à un point d'ébullition avec l'ajout de charbon actif pour obtenir un cristal de l'acide pyroméllitique brut [23]. Le **NMA** est l'anhydride méthyl-5-norbornène-2,3-dicarboxylique. C'est un liquide visqueux incolore à jaune clair et un agent de durcissement pour les résines d'époxy. Cet anhydride est utilisé comme intermédiaire pour

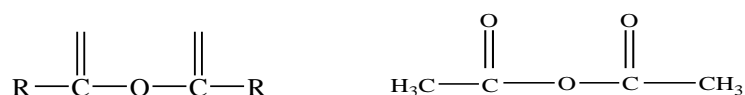
les polyesters [24,25], résines d'alkyles, plastifiants [26,27], stratification électrique [28], et enroulement alimentaire [29]. Le **PSA** est utilisé comme agent acylant [30]. Cet anhydride est asymétrique, et relativement réactif avec l' $\text{H}_2\text{O}$  [31]. La formation de **PSA** à partir du benzène et de l'anhydride maléique constituent une contre partie photochimique de la réaction de Friedel–Crafts [32]. Le **PSA** a des propriétés toxiques, donc l'inhalation et le contact avec la peau doivent être évités. L'**HAA** ou l'anhydride 1,2-cyclohexane-dicarboxylique, présente sous la forme *cis* et *trans*, et présente généralement comme un solide blanc. A  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , est un liquide incolore. Leur point de fusion est entre  $34$  à  $38\text{ }^\circ\text{C}$ . Il est peu soluble dans l' $\text{H}_2\text{O}$  et dans divers solvants (benzène, toluène, acétone, tétrachlorure de carbone, chloroforme, éthanol, et l'acétate d'éthyle). L'**HAA** est un agent de durcissement de résine époxy, adhésifs, plastifiants, et revêtement.

Les anhydrides cycliques sont préparés à partir d'acides dicarboxyliques en utilisant un catalyseur à partir de chlorure de magnésium  $\text{MgCl}_2$  et de dialkyl dicarbonates [33]. Les anhydrides mixtes sont obtenus à partir de la *Z*-glycine  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ , de l'acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , de la *Z*-alanine  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ , et de l'acide benzoïque  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ . Des anhydrides homologues des acides *Z*-aminés sont utilisés dans la synthèse peptidique. Parmi les anhydrides cycliques on cite l'anhydride d'acide carboxylique mixte. Cet anhydride a également été utilisé pour la synthèse de peptides par Wieland et Sehring [34]. Les auteurs découvrent que les anhydrides d'acide benzoïque ou acétique avec des acides aminés *N*-substitués réagissent facilement avec des solutions aqueuses d'un sel ou d'un ester d'un second acide aminé pour donner les dérivés peptidiques. Les anhydrides mixtes ont été obtenus à partir d'acides aminés *N*-protégés et de chlorures d'acyle dans un solvant inerte en présence d'une base tertiaire. La méthode des anhydrides mixtes a été appliquée dans la synthèse de peptides. Les études faites par Luskin *et al.* [35] et aussi par Flett *et al.* [36] fournissent des descriptions détaillées de la chimie de l'anhydride maléique et de ses dérivés et les larges applications industrielles de ces composés dérivent de la réactivité de la double liaison en conjugaison avec les deux oxygènes de carbonyle dans le fragment anhydride. Les anhydrides asymétriques (avec *R* différent de *R'*) peuvent être obtenus par réaction du sel d'un acide carboxylique avec le chlorure de l'autre acide correspondant.

## 1.3 Les différents types d'anhydrides

### 1.3.1 Les anhydrides d'acide

Les anhydrides d'acide (Figure 1.2) sont formés par condensation de deux molécules d'acides. Leur nomenclature est simple, il suffit de remplacer le mot acide par anhydride et de conserver le reste de la nomenclature de l'acide.



**Figure 1.2 :** Exemples des anhydrides d'acides.

La structure des anhydrides d'acides est de la forme  $\text{R}-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-\text{R}$ . Ils ont une réactivité très proche de celle des chlorures d'acides. De la même manière, ils réagissent avec les composés nucléophiles selon le même mécanisme [37]. Les anhydrides d'acides carboxyliques sont des composés de formule  $\text{RC}(=\text{O})-\text{OC}(=\text{O})-\text{R}'$ . En présence d' $\text{H}_2\text{O}$ , ils sont généralement hydrolysés pour former deux molécules d'acide carboxylique. Ils sont moins miscibles dans l' $\text{H}_2\text{O}$  que les acides correspondants. Ils sont également plus facilement attaqués par les nucléophiles. Pour cette raison, ils sont souvent utilisés dans l'estérification. Les composés cycliques sont nommés de préférence comme des anhydrides et non comme des hétérocycles, comme exemple les anhydrides butane-1,4-dicarboxylique et l'anhydride pentane-1,5-dicarboxylique (Figure 1.3).



**Figure 1.3 :** L'anhydride butane-1,4-dicarboxylique et l'anhydride pentane-1,5-dicarboxylique.

### 1.3.2 Les anhydrides mixtes

Pour nommer les anhydrides mixtes, on place les noms des deux acides par ordre alphabétique. En présence des substituants différents, les anhydrides sont nommés en faisant suivre le mot anhydride séparé par un tiret et cité dans l'ordre alphabétique. Exemple, anhydride d'acide benzoïque et d'acide acétique  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$ , anhydride sulfoacétique  $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$ .

### 1.3.3 Anhydrides linéaires

On distingue les anhydrides symétriques et les anhydrides mixtes. Les premiers sont nommés en remplaçant le mot acide par anhydride. Les anhydrides mixtes sont nommés en faisant suivre le mot anhydride des noms des réactifs parents, classés dans l'ordre alphabétique.

### 1.3.4 Propriétés physico-chimiques des anhydrides

Les anhydrides ont des propriétés physiques différentes. L'anhydride benzoïque **BA** est un produit hygroscopique se présente généralement sous la forme d'un paillettes blanches. Est un solide cristallin incolore qui est facilement soluble dans les solvants organiques et insoluble dans l' $H_2O$  [38]. Le **BA** peut être synthétisé par la réaction du chlorure de benzoyle avec l'oxalate de tétrabutylammonium [39]. A l'état solide et à température ambiante, l'anhydride nadique **NMA** cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique avec quatre molécules dans la maille élémentaire [40]. La majorité des anhydrides sont présent sous forme des liquides [41]. Les anhydrides réagissent avec l'hydroxyle de l'époxy formant un monoester.

L'anhydride éthylique est une substance incolore, cristallise à un point de fusion de 28 °C, insoluble dans l' $H_2O$ , peu soluble dans l'essence de pétrole, et très soluble dans l'éther [42]. On peut obtenir l'acide acétylsalicylique par l'action de l'anhydride d'acide acétique sur l'acide salicylique. L'anhydride maléique est anhydride cis-butènedioïque, aussi connu sous le nom d'anhydride d'acide malique. C'est un solide blanc et cristallin qui a la forme rhombique, a une odeur piquante. Cet anhydride se caractérise par un point d'ébullition de 202 °C. Il se décompose lentement dans l' $H_2O$  et un point de fusion (point de congélation) de 52.8 °C. Le **GA** et certains de ses dérivés sont couramment utilisés comme réactifs dans la synthèse organique [43]. Le remplissage moléculaire qui existe dans les cristaux de cet anhydride, montre sa faible valeur de point de fusion [44]. Le **BA** est principalement utilisé comme réactif d'acylation, précieux en synthèse organique, et utiliser comme agent d'acylation pour les carbanions [45]. Le **NMA** et le **PSA** ayant des points de fusion de 140 et 53 °C [46], respectivement. Le **PSA** est un composé racémique (la molécule possède un atome de carbone asymétrique) [47]. L'utilisation des anhydrides cycliques en qualité d'agents d'acylation en substitut des esters d'énol présente plusieurs avantages [48], parmi lesquelles, on cite que le produit issu de l'acylation est un hémioester acide pouvant être facilement séparé de l'alcool

qui n'a pas réagi par simple extraction avec une solution aqueuse au NaOH [49]. Le **DDSA** est un anhydride cyclique qui peut réagir facilement avec les groupes fonctionnels OH et NH<sub>2</sub> qui sont présents dans la structure chimique des protéines. Il est utilisé dans les structures hydrophiles comme les protéines et les polysaccharides afin d'altérer leurs propriétés [50]. Le **DDSA** a une chaîne hydrocarbonée longue par rapport à quelque anhydrides, il est confère aux résines une souplesse et une température de transition vitreuse basse proche de 60 °C, et permet également l'encapsulation de petits composants électroniques [28].

Parmi les anhydrides cycliques; le **PDA** qui est un précurseur employé comme monomère pour préparer les polymères de polyimide et les thermoplastiques. Le **PDA** agit comme agent de durcissement pour les résines époxy utilisées dans les adhésifs, revêtements et poudres de moulage. Il est utilisé comme intermédiaire clé dans les matériaux à base de polyimide (par exemple : cartes à circuit imprimé, liaisons automatisées sur bande, et isolation magnétique des fils). Le **PDA** possède des propriétés thermiques et électriques exceptionnelles, une résistance aux flammes, une flexibilité, et une capacité à coordonner les métaux de transition [51].

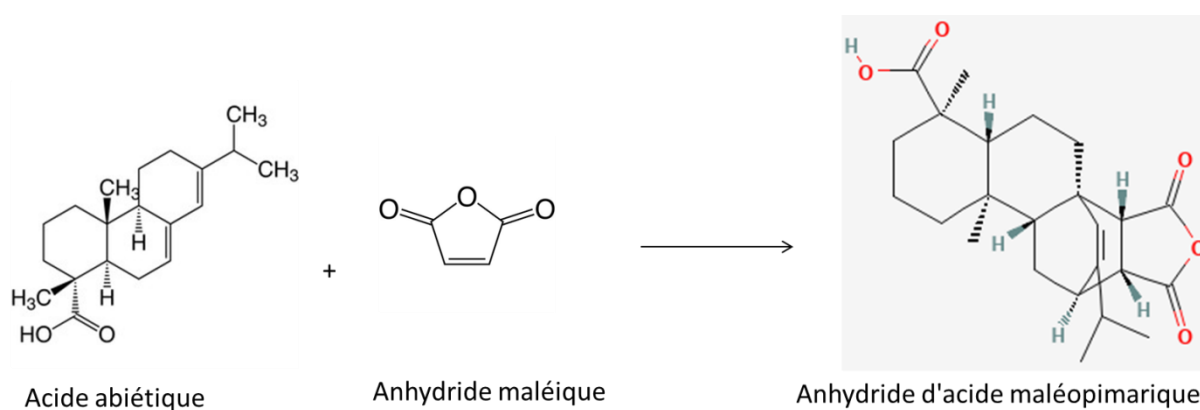
Les anhydrides peuvent être utilisés comme réactifs polyvalents hautement fonctionnels [52], et peuvent rentrer dans la modification des collagènes pour les applications médicales comme le cas l'anhydride maléique [53].

#### 1.4 Applications des anhydrides

Les applications des anhydrides dans différents domaines sont larges. Comme exemple, on cite le **GA** qui est largement utilisé industriellement comme agent de durcissement pour améliorer l'allongement de la température de transition vitreuse de la résine thermodurcissable pour les huiles végétales et dans les applications des matériaux thermodurcissables [54]. Dans le domaine médical, le **GA** utilise comme intermédiaire important lors de la préparation des médicaments, et il peut également réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour produire du glutarate de peroxyde, qui a la propriété de désinfecter et de stériliser [55,56]. Le **GA** est utilisé pour améliorer la conductivité ionique de l'électrolyte dans les batteries [57]. Dans l'industrie textile, il renforce la propriété antirides de la soie [58]. Le **GA** est produit par déshydratation intramoléculaire de l'acide glutarique. Les produits de **GA** sont obtenus en utilisant un procédé de déshydratation par chauffage direct grâce à la carbonatation de l'acide glutarique à haute température.



Les applications des anhydrides sont vastes. Ce type de composés organiques entre dans plusieurs applications comme le domaine de la médecine [59], l'énergie solaire [60], textiles [61,62], fluorescence [63], et biologie moléculaire [64]. Les dérivés de l'anhydride naphthalique nommé l'anhydride de l'acide naphthalène-1,8-dicarboxylique sont utilisés dans la teinture de polymères synthétiques et de matériaux textiles [61,62]. Les anhydrides sont aussi utilisés dans des capteurs d'énergie solaire [60]. Ce type de composés est hautement fluorescent et chimiquement stables parmi les chromophores fluorescents [63]. Les anhydrides sont utilisés en biologie moléculaire [64], pour des activités biologiques photo sensibilisante [65], et dans les écrans à cristaux liquides [66]. L'anhydride maléique est utilisé comme additif dans les fongicides [67]. Cet anhydride a une très large gamme d'utilisations allant des additifs alimentaires aux applications industrielles. Des chercheurs de la société Cognis [68] synthétisent des agents de collage obtenus par la fortification de résines estérifiées ou de dimères d'acides gras par l'anhydride maléique [68]. L'efficacité de collage de la colophane est amélioré en faisant réagir les acides résiniques et en présence de l'anhydride maléique pour former un acide tricarboxylique. Cette réaction stéréospécifique, qui est une cyclo-addition de type Diels Alder, ne peut être appliquée qu'aux isomères cis de l'acide abiétique qui ont deux doubles liaisons conjuguées. Le produit obtenu est appelé résine fortifiée (Figure 1.4). Ce résine présente de meilleures capacités de collage et est donc le plus utilisé en papeterie.



**Figure 1.4 :** Réaction de fortification de l'acide abiétique avec l'anhydride maléique.

L'anhydride phtalique se trouve dans certains produits tels que la peinture [69], le vernis à sol et les cosmétiques. Cet anhydride est largement utilisé dans de nombreux domaines. Par exemple, comme additifs dans les lubrifiants [70], conservateurs du bois [71], ou comme agents d'encollage du papier [72,73]. Ce dernier est couramment utilisé comme

intermédiaire chimique dans la production de plastiques à partir de chlorure de vinyle. Les esters de phtalate qui fonctionnent comme plastifiants sont dérivés de l'anhydride phtalique. Il est également utilisé dans les solvants, les résines de caoutchouc, cellulose, et de polystyrène [74]. Le **DDSA** est utilisé pour greffer l'hydrogel de collagène dans le processus de cicatrisation des plaies [75]. L'expérience a montré que les dérivés de **DDSA** ont des propriétés antibactériennes [76]. Les dérivés d'anhydrides ont également été utilisés dans des matériaux pour des applications optiques nonlinéaires (ONL) [77,78]. Les matériaux organiques ONL sont souvent formés par de faibles liaisons Van der Waals et hydrogène [79], ils possèdent un degré élevé de délocalisation [80,81], contribuant ainsi à des réponses nonlinéaires importantes. L'origine de la nonlinéarité dans ces molécules est fortement liée à la présence d'un système d'électrons  $\pi$ -délocalisés reliant les groupes donneurs et accepteur d'électrons, qui amplifient la polarisabilité du système asymétrique [43]. Les propriétés électriques comme le moment dipolaire, la polarisabilité, et l'hyperpolarisabilité des dérivés d'anhydrides ont été étudiées ces dernières années [77,82,83]. Arbutov *et al.* [83] ont mesuré la polarisabilité  $\alpha$  de l'anhydride phtalique utilisant la méthode de l'effet Kerr et de la diffusion Rayleigh dépolarisée de la lumière. Les auteurs ont également étudié la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité utilisant la méthode Hartree–Fock dépendant du temps (TD–HF) et de la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD–DFT). Les fréquences vibrationnelles, les effets du solvant sur les fréquences vibrationnelles, ainsi que les propriétés optiques linéaires et ONL de l'anhydride 1,2-benzènedicarboxylique (anhydride phtalique) ont été examinées et étudiées [82,83]. D'autres travaux [77] ont été menés dans le cadre d'une étude théorique des propriétés optiques linéaires et d'ONL des anhydrides (anhydride phtalique, anhydride maléique, anhydride méthylmaléique, anhydride acétique, trianhydride mellitique, et l'anhydride méthacrylique). Les auteurs [77] confirment la fiabilité de l'anhydride phtalique et l'anhydride maléique en ONL. L'anhydride phtalique peut être utilisé comme précurseur de nombreux polymères d'ONL [84–86]. La structure cristalline de l'anhydride trimellitique est non centrosymétrique et polaire, ce qui présente évidemment un intérêt pour les systèmes donneur–accepteur activent en ONL [87].

Dans notre étude, nous essayons de faire une étude théorique des propriétés optiques linéaires et d'ONL d'une série de huit anhydrides (l'anhydride glutarique (**GA**), anhydride benzoïque (**BA**), l'anhydride dodécénylsuccinique (**DDSA**), anhydride hexahydrophthalique (**HHA**), méthyle anhydride nadique (**NMA**), dianhydride pyroméllitique (**PDA**), anhydride phénylsuccinique (**PSA**), dianhydride naphthalène tétracarboxylique (**NTDA**)). Ces anhydrides

sont présentés dans la Figure 1.1. Parmi les propriétés étudiées, le moment dipolaire, la polarisabilité, l'hyperpolarisabilité du premier ordre, et le gap énergétique  $\text{gap}|E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}|$  utilisant la DFT avec plusieurs fonctionnelles et aussi plusieurs bases d'orbitales atomiques. Les résultats obtenus ont été comparés avec des résultats publiés pour ces anhydrides et pour des anhydrides similaires. Cette étude a conduit à la mise au point d'une nouvelle activité de ce type de composés organiques, qui est l'activité en ONL. Cette propriété ajoutée aux différentes propriétés physicochimiques de ce type de molécules organiques.

## Références

- [1] V. Leiro, P. Parreira, S.C. Freitas, M.C.L. Martins, A.P. Pêgo, Chapter 2– P. Conjugation Chemistry Principles and Surface Functionalization of Nanomaterials. Biomedical Applications of Functionalized Nanomaterials, Elsevier, (2018) 35–66.
- [2] O. Shaaya, A. Magora, T. Sheskin, N. Kumar, A.J. Domb, Anhydride Prodrugs for Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drugs, *Pharm Res* 20 (2003) 205–211.
- [3] A. Ahamad, M. Lubi, A. Mohan, M. Safeer, E.T. Thachil, Synthesis of unsaturated polyester resin — effect of anhydride composition, *Des. Monomers, Polym.* 4 (2012) 260–267.
- [4] D.R. Hayden, A. Papegaaij, B. Reuvers, P. Buijsena, Sustainable, rigid imide building blocks as promising substitutes for phthalic anhydride in alkyd resins, *Polym. Int.* (2020).
- [5] M. Michaud, P. Pineau, J. Livage, R. Collongues, mobilité électronique dans les verres semi-conducteurs a base de V 2O5, *Revue de Physique Appliquée, Société française de physique/EDP* 12 (1977) 715–719.
- [6] W. Li, Q. Li, X. Wang, L. Shaowei, B. Wang, The role of maleic anhydride functionalized graphene oxide in improving the interfacial properties of carbon fibre/bismaleimide composites, *Polym. Int.* 67 (2017) 276–282.
- [7] Y. Pan, Zheng-Ian Lin, C.W. Lou, C.L. Huang, M.C. Lee, Polylactic acid/carbon fiber composites: Effects of polylactic acid-g-maleic anhydride on mechanical properties, thermal behavior, surface compatibility, and electrical characteristics, *J. Compos. Mater.* (2017).
- [8] B. Deroover, M. Sclavons, V. Carlier, J. Devaux, R. Lecras, A. Momtaz, Molecular characterization of maleic anhydride-functionalized polypropylene, *Polym. Chem.* 33 (1995) 829–842.

- [9] C.K. Sauers, Dehydration of N-arylmaleamic acids with acetic anhydride, *J. Org. Chem.* 34 (1969) 2275–2279.
- [10] P.M. Zavlin, D.A. Efremov, Interaction of Phosphoric Anhydride with CH-, NH-, PH-, SH-Acids, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* 49–50 (1990) 247–250.
- [11] D.A. Efremov, E.A. Oberlander, J.C. Tebby, P.M. Zavlin, A.V. Griбанov, Phosphorylation of organic compounds by phosphoric anhydride. Part 1. Phosphorylated benzanilides, *J. Chem. Soc. Perkin. 1* (1994) 2443–2447.
- [12] G.A. Ellestad, R.H. Evans, M. Kunstmann, A novel condensation with acetic anhydride, *Chem. Commun. (London)*, 20 (1967) 1069–1069.
- [13] S.N. Smith, S.J. Connon, Preparation of Lactams from Cyclic Anhydrides via N-Carboxyanhydride Intermediates, *Eur. J. Org. Chem.* (2021) 5540–5544.
- [14] S. Haruo, I. Masaaki, I. Shoji, Structure of the Rearrangement Product of Dihydromayurone with Boron Trifluoride in Acetic Acid–Acetic Anhydride at 50 °C, *Bull. Chem. Soc. Jpn* 52 (1979) 2161–2162.
- [15] F. Shaohai, L. Zhang, A. Tian, Y. Xu, D. Changsen, C. Xu, Preparation of a Novel Colorant with Branched Poly(styrene–alt–maleic anhydride) for Textile Printing, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 10007–10014.
- [16] K. Liu, X. Zhang, K. Yan, Development of o-phthalic anhydride as a low-temperature activator in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bleaching system for cotton fabric, *Cellulose* 25 (2018) 859–867.
- [17] D.A. Efremov, J.C. Tebby, P.A. Zavlin, *Phosphoric Anhydride: Structure Chemistry and Applications*, 40 (1999).
- [18] R.X. Zhao, J.R. Qi, Q.R. Liu, W.Q. Zeng, X.Q. Yang, Fractionation and characterization of soluble soybean polysaccharide esterified of octenyl succinic anhydride and its effect as a stabilizer in acidified milk drinks, *Food Hydrocoll.* 85 (2018) 215–221.
- [19] J. Gess, D. Rende, Alkenyl succinic anhydride (ASA), *Tappi J.* 4 (2005).
- [20] M. Nishiyama, A. Isogai, F. Onabe, Structures of Alkenyl Succinic Anhydride (ASA) Components in ASA-Sized Papersheet, *SENI GAKKAISHI* 52 (1996) 180–188.
- [21] K. Murayama, S. Suzuki, Y. Kojima, H. Kobori, The Effects of Different Types of Maleic Anhydride-Modified Polypropylene on the Physical and Mechanical Properties of Polypropylene-based Wood/Plastic Composites, *J. Wood Chem, Technol*, 38 (2018) 224–232.
- [22] G.F. Fanta, The preparation of formic benzoic anhydride, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 981–982.

- [23] D. Kun, Y. Li, Z. Fan, H. Wu, Synthesis of Pyromellitic Dianhydride (PMDA) and Tetraoctyl Pyromelli, tate (TOPM) by Alkali Oxygen Oxidation of Anthraeite and Esterification of PMDA with Isooctyl Alcohol, International Conference on Applied Science and Engineering Innovation (2015).
- [24] R. Baumgartner, Z. Song, Y. Zhang, J. Cheng, Functional polyesters derived from alternating copolymerization of norbornene anhydride and epoxides, *Polym. Chem.* 6 (2015) 3586–3590.
- [25] P.P. Vijayan, D. Puglia, A. Dąbrowska, A. Huczko, J.M. Kenny, S. Thomas, Mechanical and thermal properties of epoxy/silicon carbide nanofiber composites, *Polym. Adv. Technol.* 26 (2015) 142–146.
- [26] H. Miao, H. Zhao, P. Jiang, Poly(vinyl chloride) films plasticized with novel poly–nadic–anhydride polyester plasticizers, *J. Vinyl Addit. Technol.* 23 (2017) 321–328.
- [27] F.M. Ali, S.H. Awad, Gelatin Grafted Methyl Nadic Anhydride and Substitution With Salbutamol, *Baghdad Sci. J.* 13 (2016) 163–171.
- [28] P. Bardonnet, Résines époxydes (EP) Composants et propriétés, ECAM (École Catholique d'Arts et Métiers) (1992).
- [29] Z. Haiqiang, Chemical CO.Ltd, (HQC) (international chemical group) (2006).
- [30] G.M. Badger, the structures & reactions of the aromatic compounds, (1954).
- [31] V. Cesare, I. Sadarangani, J. Rollins, D. Costello, The Synthesis and Isolation of N–tert–Butyl–2–phenylsuccinamic Acid and N–tert–Butyl–3–phenylsuccinamic Acid, An Undergraduate Organic Chemistry Laboratory Experiment, *J. Chem. Educ.* 81 (2004) 713–714.
- [32] D.B. Smith, R. Deshpande, A. Gilbert, J. Grzonka. Acid–catalysis of photochemical reactions, *J. Chem. Soc. D* (1970) 561–562.
- [33] C. Robert, F. de Montigny, C.M. Thomas Facile and Efficient Synthesis of Cyclic Anhydrides from Dicarboxylic Acids, *ACS Catalysis*, 4 (2014) 3586–3589.
- [34] T. Wieland, R. Sehring, uber Anhydride von acylierten Aminosauern, *Liebigs Ann. Chem.* 569 (1950) 122–129.
- [35] L.S. Luskin, R.H. Yokum, E.B. Nyquist, Functional Monomers, *Book Reviews* 2 (1974) 357–554.
- [36] L.H. Flett, W.H. Gardner, Maleic Anhydride Derivatives, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 36 (1953).

- [37] P. Krausz, R. Benhaddou, R. Granet, *Mini-manuel de chimie organique*, Dunod, Paris, (2008).
- [38] G.D. Moore, D.F. O'Regan, On the Formation of the Anhydrides of Benzoic and Substituted Benzoic Acids, *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* 27 (1891–1892) 93–99.
- [39] M.M. Rauhut, L.J. Bollyky, R.A. Clarke, B.G. Roberts, chemiluminescent materials, american cyanamid company central research division stamford, connecticut, technical report, to the office of naval research and advanced research projects agency, (1965).
- [40] F.S. Parker, P.K.J. Williams, D. Steelec, H. Herman, anhydridey, The vibrational spectra of norbornene and nadic, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 1508–1514.
- [41] K.M. venables, Low molecular weight chemicals, hypersensitivity, and direct toxicity: the acid anhydrides *Occupational and Environmental Medicine*, *Br. J. Ind. Med.* 46 (1989) 222–232.
- [42] D. Mol, Sur les éthers–sels–anhydrides simples d'acides organiques bibasiques saturés, *Recueil Des Travaux Chimiques Des Pays–Bas et de La Belgique*, 26 (1907) 373–408.
- [43] J. Zyss, D.S. Chemla, *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*. Academic Press: Orlando, FL, (1987).
- [44] P. Stefanowics, M. jaremko, L. jaremko, T. Lis, Oxacyclohexane–2,6–dione (glutaric anhydride), *Acta Cryst.* 63 (2007) 3431.
- [45] K. Daniels, *Benzoic Anhydride, The Evaluation of Materials and Structures by Quantitative Ultrasonics*, The Ohio State University, Columbus, OH, USA. (1993).
- [46] F.B. Dern, J.F. Thorp, CLXXXII.—Note on the anhydride of phenylsuccinic acid, *J. Chem. Soc. Trans.* 89 (1906) 1882–1884.
- [47] V.M. Profir, A.C Rasmuson, Crystallization of Stable and Metastable Phases of Phenylsuccinic Acid, *Cryst. Growth Des.* 6 (2006) 1143–1153.
- [48] Y. Terao, K. Tsuji, M. Murata, K. Achiwa, T. Nishio, N. Watanabe, K. Seto, *Chem. Pharm. Bull.* 37 (1989) 1653–1655.
- [49] H. Debeche, Réactivité de quelques anhydrides cycliques dans la réaction d'acylation enzymatique d'alcools chiraux, *Thèse de Doctorat*, (2011).
- [50] N. Shah, N. Soni, R.S. Singhal, Modification of proteins and polysaccharides using dodecanyl succinic anhydride: Synthesis, prop–erties and applications—A review, *Int. J. Biol. Macromol.* 107 (2018) 2224–2233.
- [51] C. Niebel, V. Lokshin, V. Khodorkovsky, 2,3,6,7–Naphthalenetetracarboxylic dianhydride revisited, *Tetrahedron Lett.* 49 (2008) 5551–5552.

- [52] I. Shiina, Various Synthetic Methods Using Aromatic Carboxylic Anhydrides, *Synthetic organic chemistry, Natural products synthesis, TCIMAIL*, 144, (2009).
- [53] D. Pamfil, M.T. Nistor, L.F. Zemljic, L. Verestiuc, M. Cazacu, C. Vasile, Preparation and Characterization of Methyl Substituted Maleic Anhydride: Modified Collagens Destined for Medical Applications, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 3865–3879.
- [54] C. Ding, G. Tian, A. Matharu, Adipic acid – glutaric anhydride – epoxidised linseed oil biobased thermosets with tunable properties, *Mater. Today Commun.* 7 (2016) 51–58.
- [55] J.G. Cai, S.M. Zhao, Z.F. Luo, R.T. Xiao, Synthesis of the Intermediate of Ezetimibe, *Fine Chem. Intermed.* (2011).
- [56] Y.S. Zhao, G.L. Shen, T.G. Xu, Y. Ding, Peroxidase glutaric acid is prepared from mixed dibasic acids, *China Pet. Process Pe.* 24 (1995) 115–117.
- [57] H. bouayad, Z. Wang, N. Dupre, *et al.* Improvement of Electrode/Electrolyte Interfaces in High–Voltage Spinel Lithium–Ion Batteries by Using Glutaric Anhydride as Electrolyte Additive, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 4634–4648.
- [58] Zhijian. J. Lu, H. Chen, Y. Huang, X. Wang, Solubility Determination and Thermodynamic Modeling of Glutaric Anhydride in Diverse Solvent Systems Consisting of Acetic Acid, Ethanoic Anhydride, and Tetrachloromethane from  $T = (278.45 \text{ to } 324.45) \text{ K}$ , *J. Chem. Eng. Data* 63 (2018) 12, 4392–4409.
- [59] Z. Lei, R. Huang, X. Li, Z. Fang, J. Sheng, Y. Song, Preparation and characterization of ethanol-induced chitosan-glutaric anhydride hydrogel for biomedical applications, *J. Appl. Polym. Sci.* 138 (2020) 49988.
- [60] X. Qian, K. Zhu, K. Chen, The synthesis, application and prediction of stokes shift in fluorescent dyes derived from 1,8–naphthalic anhydride, *Dyes Pigm.* 11 (1989) 13–20.
- [61] A. T. Peters, M. J. Bide, Amino derivatives of 1,8–naphthalic anhydride and derived dyes for synthetic–polymer fibres, *Dyes Pigm.* 6 (1985) 349.
- [62] T. Philipova, Synthesis and application of Fluorescent Dyes on basis of 1,8-naphthalic carboximides, *J. Prakt. Chem.* 336 (1994) 587.
- [63] R. Al–aqar, A Fluorescent Molecule Based on 1,8– Naphthalic Anhydride: Synthesis, Spectral Properties, And Studying The Conductance In Solution, *Egypt. J. chem.* 63 (2020) 4227–4233.
- [64] K.D. Krishna, K.S. Ramendra, Krishma, Missa, *Indian J. Chem.* (1995) 348 876.
- [65] X. Qian, J. Tang, J. Zhang, Synthesis of furonaphthalimides with potential photosensitizing biological activity, *Dyes Pigm.* 25 (1994) 109–114.

- [66] E. Wolarz, H. Moryson, D. Bauman, Dichroic fluorescent dyes for 'guest–host' liquid crystal displays, *Displays*, 13 (1992) 171–178.
- [67] B.C. Trivedi, B.M. Culbertson, Introduction. In: *Maleic Anhydride*, Springer, Boston, MA, (1982).
- [68] M. Lagarden, E. Knudsen, K. Hill, U. Pegelow, P.I.R. Subirana, A.J. Pinilla, M. Wegener, Verwendung von Diels–Alder–Addukten, *DE* 39 (1999) 199–307.
- [69] M.S. Medimagh, M.L Bouguerra, Oxydation du naphthalene, premiere partie : Oxydation Catalyque En Phase Vapeur, *J. Soc. Cosmet. Chem.* (1982).
- [70] W. Williamson, P.S. Landis, B.N. Rhodes, Fuel Lubricity Additives, W.O. Patent. 61 (1999) 563.
- [71] E.D. Suttie, C.A.S. Hill, D. Jones, R.J. Orsler, Chemically Modified Solid Wood. Part 1: Resistance to Fungal Attack, *Mater. Org.* (1998) 159–182.
- [72] O.B. Wurzburg, Novel Paper Sizing Process, U.S. Patent, 3 (1963) 102–064.
- [73] O.B. Wurzburg, Process of Sizing Paper with a Reaction Product of Maleic Anhydride and an Internal Olefin, U.S. Patent, 3 (1974) 821.
- [74] S.C. Gad, Phthalic Anhydride, *Encyclopedia of Toxicology (Third Edition)*, (2014) 934–936.
- [75] C.E. Olivetti, M.A. Echazu, O. Perna, C.J. Perez, Dodecenylsuccinic anhydride modified collagen hydrogels loaded with simvastatin as skin wound dressings, *J. Biomed. Mater. Res. Part A*, (2019).
- [76] V.V.T. Padil, C. Senan, C. Miroslav, Dodecenylsuccinic Anhydride Derivatives of Gum Karaya (*Sterculia urens*): Preparation, Characterization, and Their Antibacterial Properties, *J. Agric. Food Chem.* 63 (2015) 3757–3765.
- [77] D. Hadji, B. Champagne, First Principles Investigation of the Polarizability and FirstHyperpolarizability of Anhydride Derivatives, *Chemistry Africa*, 2 (2019) 443–453.
- [78] F.A. Nicolescu, V.V. Jerca, A.M. Albu, D.S. Vasilescu, poly–(maleic–amic) structures for potential nonlinear optical applications, *U.P.B. Sci. Bull.* (2008).
- [79] H.L. Bhat, Crystals For Nonlinear Optical Applications, *Curr. Sci.* 67 (1994) 887–890.
- [80] A.L. Varghese, I. Abraham, M. George, Structural Dependence of Non–Linear Optical Properties of Molecules Containing Naphthalene Linked to Nitrophenyl Group–A DFT Study, *Asian J. Chem.* 31 (2019) 505–509.
- [81] M.N. Bhat, S.M. DharmaPrakash, Growth of Nonlinear Optical  $\gamma$  glycine Crystals, *J. Cryst. Growth*, 236 (2002) 376–380,.



- [82] F. Safinejad, C.D. Thompson, M. Asghari–Khiavi, Optical and vibrational properties of 1,2–benzenedicarboxylic anhydride, *J. Mol. Model*, 15 (2009) 1119–1124.
- [83] B.A. Arbuzov, L.K. Novikova, A.N. Vereshchagin, Polarizability anisotropy of maleic and phthalic anhydrides, *Russ. Chem. Bull.* 26 (1977) 1996–1997.
- [84] Y. Sakai, M. Ueda, T. Fukuda, H. Matsuda, A Positive–Working Alkaline Developable Photosensitive Polyimide for Second–Order Nonlinear Optics, *J. Photopolym. Sci. Technol*, 12 (1999) 237–244.
- [85] M. Huskic, D. Vanderzande, J. Gelan, Optimization of the reaction of phthalic anhydride with P4S10, *Acta Chim. Slov.* 45 (1998) 389–395.
- [86] Y. Sakai, O. Haba, S. Kato, M. Ueda, T. Fukuda, H. Matsuda, Synthesis and Characterization of New Polyimide for Second–order Nonlinear Optics, *J. Photopolym. Sci. Technol.* 11 (1998) 217–223.
- [87] O. Ermer, J. Neudörfl, Structure of Mellitic Trianhydride, *Helv. Chim. Acta*, 83 (2000) 300–309.

# CHAPITRE 2

## Méthodologie

### 2.1 Introduction

La mécanique quantique a fait de grands progrès dans l'explication de nombreux phénomènes que la mécanique classique n'a pas réussi à faire. La chimie quantique est une branche de la chimie théorique [1] pour étudier les propriétés des systèmes moléculaires et décrire le comportement des électrons et des noyaux qui sont responsable des propriétés chimiques.

## 2.2 Équation de Schrödinger

L'autrichien Schrödinger proposait une équation pour trouver la fonction d'onde d'un système. La particule quantique est décrite par cette fonction d'onde notée  $\Psi$ . Cette équation est l'équation de Schrödinger dépendante du temps, exprime l'évolution au cours du temps  $t$  du système. Pour une molécule de  $N$  noyaux dont les positions sont indiquées par  $R_l$  et  $n$  électrons dont les positions sont indiquées  $r_i$ , cette équation s'écrit:

$$H\Psi(R_1, R_2 \dots R_N, t) = -i\hbar \frac{\partial \Psi(R_1, R_2 \dots R_N, t)}{\partial t} \quad (2.1)$$

$H$ : L'hamiltonien du système. Dans le cas où la molécule n'a soumise à aucun champ externe, elle considère comme un système conservateur de l'énergie. Son hamiltonien est indépendant du temps. Dans ce cas, les solutions  $\Psi(R_1, R_2 \dots R_N, t)$  peuvent s'écrire:

$$\Psi(R_1, R_2 \dots R_N, t) = \Psi(R_1, R_2 \dots R_N) e^{-iEt/\hbar} \quad (2.2)$$

$E$  représente 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 est une équation aux valeurs propres de l'hamiltonien. Les fonctions  $\Psi_i$  solutions de l'équation 2.3 sont appelées états stationnaires du système associé aux énergies  $E_i$ .

$$H\Psi(R_1, R_2 \dots R_N) = E\Psi(R_1, R_2 \dots R_N) \quad (2.3)$$

L'état  $\Psi_0$  associé à l'énergie la plus basse  $E_0$  est appelé état fondamental du système, qui s'écrit comme suit:

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

$\nabla_k^2$ : Le Laplacien du  $k^{\text{ime}}$  électron :  $\nabla_k^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2}$

La caractérisation du système quantique est liée à la détermination de la fonction d'onde de la molécule soumise au rayonnement laser, ce qui permettra d'obtenir la polarisabilité et les hyperpolarisabilités. Dans cette approche, l'effet de champ électrique de ce rayonnement doit être incorporé dans l'hamiltonien  $H$  de la molécule où il est exprimé en ajoutant un potentiel dépendant du temps  $U(t)$ :

$$H(\vec{\xi}) = H + U(t) \quad (2.5)$$

Dans le cas de systèmes poly-électroniques, une solution exacte de l'équation (2.3) est impossible. Il est donc nécessaire de mettre en œuvre des procédures simplificatrices associées à quelques astuces mathématiques afin de rendre possible l'obtention d'une solution approchée.

Le recours aux méthodes de la chimie quantique prouve hors de tout doute que ces approximations ont de meilleures chances de déterminer la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité après avoir recherché les géométries optimales des molécules. Sur cette base, nous discuterons des détails des méthodes quantiques utilisées dans cette étude.

### 2.2.1 Approximation de Born–Oppenheimer

L'approche de Born–Oppenheimer ou adiabatique [2] est fondée en considérant la grande différence de masse entre les électrons et les masses des noyaux  $M_n \gg M_e$ . Les noyaux se déplacent donc très lentement par rapport aux électrons et donc en première approximation, ils s'adaptent instantanément aux déplacements des premiers. Les noyaux apparaissent donc comme immobiles devant des électrons. C'est-à-dire les électrons se déplacent dans un champ de noyaux figés, ceci conduit donc à la séparation du l'Hamiltonien total en une partie électronique et une partie nucléaire reliée aux noyaux. Ce qui permet de poser:

$$H = H_e + T_n \quad (2.6)$$

donc

$$\Psi(r, R) = \Psi_e(r) \varphi_n(R) \quad (2.7)$$

avec

$$H_e \Psi_e(r) = E_e \Psi_e(r) \quad (2.8)$$

et

$$T_n \varphi_n(R) = E_n \varphi_n(R) \quad (2.9)$$

Avec  $\Psi(r, R)$  est la fonction d'onde totale à  $n$  électrons et  $N$  noyaux ;  $\Psi_e(r)$  est la fonction d'onde électronique correspondant à un jeu de positions  $R$  de noyaux figés, mais pas forcément à l'équilibre ;  $\varphi_n(R)$  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  $\Psi_e(\vec{r})$  ne dépend pas du mouvement des noyaux, mais seulement de leurs positions.

Dans le cadre de cette approximation nous pouvons alors considérer 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  $\Psi_R(r) \varphi(R)$  dans l'équation de Schrödinger (équation 2.3), on obtient:

$$\begin{aligned} H \Psi_R(\vec{r}) \varphi(R) &= -\frac{1}{2} \frac{\partial \Psi_R(\vec{r})}{\partial \vec{r}^2} \varphi(R) + V_{ne} \Psi_R(\vec{r}) \varphi(R) + V_{ee} \Psi_R(\vec{r}) \varphi(R) \\ &- \sum_v^N \frac{1}{2M_v} \frac{\partial \Psi_R(\vec{r})}{\partial \vec{R}} \Psi_R(r) - \sum_v^N \frac{1}{2M_v} \left( 2 \frac{\partial \Psi_R(\vec{r})}{\partial \vec{r}} \frac{\partial \varphi(R)}{\partial \vec{R}} + \frac{\partial^2 \Psi_R(\vec{r})}{\partial \vec{R}^2} \varphi(R) \right) \\ &+ V_{nn} \Psi_R(\vec{r}) \varphi(R) \end{aligned} \quad (2.10)$$

$$\begin{aligned} H \Psi_R(\vec{r}) \varphi(R) &= (T_e + V_{ne} + V_{ee}) \Psi_R(\vec{r}) \varphi(R) + (T_{nn} + V_{nn}) \Psi_R(\vec{r}) \varphi(R) \\ &= (E^e + T_{nn} + V_{nn}) \Psi_R(\vec{r}) \varphi(R) = E \Psi_R(\vec{r}) \varphi(R) \end{aligned} \quad (2.11)$$

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

avec

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

Le premier terme correspond à l'opérateur énergie cinétique des électrons, le deuxième à l'opérateur énergie (potentielle) d'interaction électron-noyau, et le troisième correspond à l'opérateur répulsion électronique. 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.

### 2.3 Méthode Hartree–Fock (HF)

Rappelons que le principe de Pauli [3] stipule que les fermions (les électrons) ne peuvent pas se trouver au même endroit dans le même état quantique. Selon l'approximation de Douglas Hartree [4], la fonction d'onde à  $n$  électrons est un produit de  $n$  fonctions d'espace et de spin associées à chaque électron. Mais la fonction d'onde à  $n$  électrons décrite de cette manière ne satisfait pas au principe de Pauli, car elle n'est pas asymétrique sous une permutation de deux électrons. Ce problème est levé par la description de la fonction d'onde comme un déterminant de Slater construit à partir des  $n$  spin-orbitales (les  $n$  spin-orbitales  $\Psi$  proviennent des  $n/2$  orbitales spatiales combinées avec deux fonctions de spin  $\alpha$  et  $\beta$ ).

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

### 2.3.1 Les équations Hartree–Fock

L'idée du principe variationnelle [5] est 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 (l'énergie la plus basse, correspond à l'état fondamental de la molécule). La procédure de minimisation de l'énergie est une procédure auto-cohérente avec des contraintes d'orthonormalité pour les orbitales. La méthode HF est l'application du principe variationnelle pour minimiser l'énergie calculée, en utilisant une fonction d'onde par exemple de type Slater ( $\varphi$ ). Les équations 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.

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

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

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

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

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

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

$$\Psi' = \Psi + \varepsilon_l \Psi'_l \quad (2.18)$$

Où  $\Psi'_l$  est le déterminant  $\Psi$  dans lequel la colonne  $\chi_l$  est remplacée par la colonne  $\chi_t$ . La variation de  $\langle E \rangle$  s'écrit, au premier ordre en  $\varepsilon_t$ :

$$\delta E = 2\varepsilon_t \langle \Psi | H | \Psi'_l \rangle \quad (2.19)$$

On pose:

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

L'expression  $F_{lt}$  se développe en:

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

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 un 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  $\chi_l(1)$

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

Les équations HF prennent la forme:

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

Ces équations sont difficiles à résoudre quand le système étudié comporte un grand nombre d'électrons, il est donc nécessaire d'effectuer une autre transformation qui consiste à exprimer les orbitales moléculaires (OM) sous forme de combinaisons linéaires des orbitales atomiques. Il s'agit d'une approximation LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*).

### 2.3.2 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  $n$  OM ( $\Psi_i$ ) d'un système à couches fermées comportant  $2n$  électrons.

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

Le calcul des OM se ramène à la détermination des coefficients  $c_{\mu i}$ . Ces coefficients seront supposés réels. Ce qui aboutit ainsi aux équations de Roothaan et Hall [6,7].

Nous mentionnons les relations suivantes:

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

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

de sorte que, dans le cas où chaque OM est occupée par deux électrons, l'une de spin  $\alpha$  et l'autre de spin  $\beta$ , l'expression (2.13) de l'énergie prend la forme:

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

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

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

Ou encore introduisant les éléments de la matrice densité

$$p_{\lambda\mu} = 2 \sum_{j=1}^n c_{\nu j} c_{\eta j} \tag{2.31}$$

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

On constate que:

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

et donc

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

Si 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 OM et définir une matrice diagonale  $[e]$  avec les valeurs propres  $e_i$

$$[F][C] = [S][C][e] \tag{2.35}$$

Ces équations sont nommées les équations de Roothaan. Pour pris en compte la corrélation électronique qui manque dans la méthode HF ; durant notre travail, nous utilisons la DFT avec plusieurs fonctionnelles (B3LYP, CAM-B3LYP, PBE0,  $\omega$ B97X-D, et M06-2X).

## 2.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Grâce aux travaux de Thomas, Fermi, et Dirac [8,9] au début du XXe siècle, le rideau s'est levé sur l'émergence de la DFT. Cette dernière est un outil théorique largement utilisé pour la description des propriétés électroniques des systèmes moléculaires. L'objectif de la DFT est de déterminer des fonctionnelles qui permettent de donner une relation entre la densité électronique et l'énergie de l'état fondamental d'un système [9]. Dans la DFT,



l'énergie d'échange et de corrélation n'est pas connue, mais la valeur exacte de la densité conduit au minimum de l'énergie du système.

### 2.4.1 Théorème d'Hohenberg et Kohn

La densité électronique  $\rho(r)$  est le nombre d'états électroniques disponibles dans un intervalle, par unité de volume  $d\tau$  donné [10]. C'est une fonction dépendante des trois coordonnées  $(x, y, z)$  de l'espace.

La formule de cette quantité en terme de  $\Psi$ , pour l'électron  $n$  est

$$\rho(\vec{r}_1) = \int \dots \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_n \quad (2.36)$$

La densité électronique possède la propriété suivante:

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = n \quad (2.37)$$

Hohenberg et Kohn [11] ont conclu que la connaissance de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  en chaque point  $\vec{r}$  de la taille moléculaire permet d'atteindre la détermination des propriétés électroniques de la fonction d'onde et de l'énergie moléculaire de base  $E_0$ , qui représente la fonction de  $\rho(\vec{r})$  et nous l'écrivons comme  $E_0[\rho]$  avec  $\rho = \rho(\vec{r})$ . En d'autres termes, les propriétés de l'état fondamental sont totalement déterminées par le nombre  $n$  et le potentiel externe dû au champ des noyaux  $V(\vec{r})$ .

### 2.4.2 Premier théorème d'Hohenberg et Kohn

La densité électronique  $\rho(\vec{r})$  du système dans son état fondamental non dégénéré détermine le potentiel extérieur  $v(\vec{r})$

$$E[\rho] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (2.38)$$

Pour démontrer le premier théorème d'Hohenberg et Kohn, seul le principe variationnel (minimum d'énergie) pour l'état fondamental [11,12] est employé. Donc  $\rho$  détermine  $n$  et  $v$  de toutes les propriétés de l'état fondamental.

### 2.4.3 Deuxième théorème d'Hohenberg et Kohn

Ce théorème suit les notions du premier théorème [11], et reconsidère le principe variationnelle d'énergie en fonction de la densité électronique, valide pour tout potentiel externe. Pour une densité d'essai, telle que  $\rho(r) \geq 0$  et  $\int \rho(r) = n$ .

$$E_0 \leq E_v[\rho] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (2.39)$$

avec  $E_v[\rho]$  est la fonctionnelle d'énergie de  $E_v[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho]$ .

#### 2.4.4 Les équations de Kohn–Sham: Approche orbitale

Dans l'équation (2.13) il manque une expression analytique à l'hamiltonien, c'est pour cela Kohn et Sham divisent l'hamiltonien en termes classiques et résiduels, et reformulent le problème en introduisant les OM  $\phi_i$ .

L'énergie électronique totale d'un système à  $n$  électrons peut être écrite sans approximation comme [11,13]

$$E^e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int \Phi_i(\vec{r}_1) \nabla^2 \Phi_i(\vec{r}_1) d(\vec{r}_1) - \sum_{A=1}^N \int \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_1|} \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc} = T_s[\rho] + V_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.40)$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique de  $n$  électrons non-interagissant [14–16] avec la même densité  $\rho(\vec{r}_1) = \sum_i \Phi_i(\vec{r}_1) \Phi_i(\vec{r}_1)$  que le système actuel d'électrons interagissant. Le second terme tient compte de l'attraction électron–noyau, soit du potentiel externe, et le troisième terme de l'interaction Coulombienne ( $J[\rho]$ ) entre les deux distributions de charge  $\rho(\vec{r}_1)$  et  $\rho(\vec{r}_2)$ . Le dernier terme représente l'énergie d'échange et de corrélation ( $E_{xc}[\rho]$ ) contient la différence entre l'énergie cinétique du système non-interagissant ( $T_s[\rho]$ ) par rapport au système interagissant ( $T[\rho]$ ), et le terme non classique du potentiel d'interaction électron–électron, soit:

$$E_{xc} = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee} - J[\rho] \quad (2.41)$$

En appliquant le principe variationnelle (équation 2.39) et en tenant compte de la contrainte (équation 2.37) grâce au multiplicateur de Lagrange, les orbitales  $\Phi_i(\vec{r}_1)$  de l'équation 2.40, sont des solutions du système d'équations à un électron de Kohn–Sham:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_1|} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d(\vec{r}_2) + V_{xc} \right] \Phi_i(\vec{r}_1) = h_{ks} \Phi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i \Phi_i(\vec{r}_1) \quad (2.42)$$

Où  $\varepsilon_i$  sont les énergies des orbitales KS. Le potentiel d'échange et de corrélation  $v_{xc}$  est défini comme la dérivée fonctionnelle de  $E_{xc}$  en fonction de la densité électronique:

$$v_{xc}(\rho) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.43)$$

Quelques approximations seront développées plus tard.

Enfin la DFT est faisable, avec les travaux de Kohn–Sham (KS) [17] qui a introduit les équations nanoélectroniques (Equation 2.40) à partir desquelles on peut obtenir la densité électronique, et ensuite l'énergie totale.

Les orbitales de Kohn–Sham  $\Phi_i$  permettent de calculer la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\Phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.44)$$

Le problème de trouver  $\rho(\vec{r})$  à l'aide des équations de Kohn–Sham est toujours présent, notamment dans la partie appelée échange et corrélation, pour laquelle une fonction approchée doit être utilisée dans les calculs moléculaires, comme celle décrite par Dirac [18] pour un gaz homogène d'électrons.

Les équations KS sont résolues par la méthode du champ auto-cohérent (SCF). On donne une densité d'essai, comme la somme des densités atomiques par exemple, afin d'obtenir des orbitales KS de départ. Puis ces orbitales sont utilisées pour calculer une meilleure densité, jusqu'à ce que l'énergie totale converge.

## 2.5 Expression du terme d'échange et de corrélation $E_{xc}$

La dépendance explicite de la forme analytique de la fonctionnelle d'échange et de corrélation par rapport à la densité électronique (équation 2.53) n'est pas connue. Toutes les expressions analytiques de la littérature sont des approximations plus ou moins sophistiquées.

### 2.5.1 Approximation de la densité locale

L'approximation de la densité locale (LDA) donne une expression de l'énergie d'échange et de corrélation dans laquelle un gaz homogène d'électrons est pris en compte. La fonctionnelle d'échange et de corrélation peut se scinder en une somme sur l'énergie d'échange et sur l'énergie de corrélation. Pour une densité électronique constante, l'énergie d'échange est définie de manière exacte par la fonctionnelle de Dirac [18].

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}(\rho) dr \quad (2.45)$$

$E_{xc}(\rho)$  est la densité d'énergie d'échange–corrélation.

L'énergie d'échange proposée par Dirac [18] comme approximation de  $\varepsilon_x$  est donné par:

$$K_D[\rho(r)] = C_x \int \rho(r)^{4/3} dr \quad (2.46)$$

$$\text{et } C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$$

La fonction  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation:

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c \quad (2.47)$$

Dans les travaux de Slater [19] ou celle de Dirac [18], on peut trouver les équations relatives à cette méthode du calcul de l'énergie d'échange, la méthode HF–Slater, retient seulement la partie d'échange de l'expression  $E_{xc}$ .

### 2.5.2 Extensions non-locales pour l'approximation de la densité locale (GGA)

Dans l'utilisation de la densité électronique homogène pour des atomes ou des molécules, le terme énergétique d'échange est sous-estimé, tandis que le terme de corrélation est quant à lui surestimé. Afin de tenir compte des inhomogénéités existant dans des systèmes moléculaires de dimension finie ; des améliorations peuvent être apportées à la fonctionnelle locale. Stoll *et al.* [20] ont estimé que l'erreur principale provenait de la corrélation entre électrons de même spin, qui dans un système fini est beaucoup plus faible que dans le gaz homogène d'électrons, ils ont suggéré une nouvelle expression de l'énergie de corrélation dans leur publication.

La corrélation entre les électrons de même spin a été complètement éliminée, de telle sorte que la contribution, à l'énergie d'échange et de corrélation, des électrons de même spin est donnée uniquement par la partie d'échange.

L'expression pour l'énergie d'échange proposée par Becke *et al.* [21] est obtenue en ajoutant un terme dit non local au terme local utilisé jusqu'à présent:

$$E_{xc} = E_{xc}^{LDA} + E_{xc}^{NL} \quad (2.48)$$

Ainsi, une correction (non-locale ou correction par gradient) peut être apportée à l'approximation de densité locale ; différentes formules ont été proposées telles que de Stoll [20], BP [22,23], PW91 [24].

## 2.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps

Cette théorie est basée sur le théorème de Runge–Gross [25]. La TD–DFT est une approche qui permet de simuler en présence de potentiels dépendant du temps, la réponse des électrons de valence à des perturbations extérieures tels que les champs électriques ou magnétiques. C'est un formalisme analogue aux théorèmes d'Hohenberg et Kohn et aux équations de Kohn–Sham [11]. Dans cette approche, les équations de Kohn–Sham dépendantes du temps deviennent:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_i^{ks}(r_1, t) = H \varphi_i^{ks}(r_1, t) = \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}[\rho(r_1, t)] \right) \varphi_i^{ks}(r_1, t) \quad (2.49)$$

$$\rho(r_1, t) = \sum_{i=1}^n |\varphi_i^{ks}(r_1, t)|^2 \quad (2.50)$$

Le potentiel de Coulomb entre les électrons, le potentiel externe agissant sur les particules, et le potentiel d'échange–corrélacion sont les composants de  $V_{eff}$  pour les équations indépendantes du temps. Dans la TD–DFT, ces grandeurs s'écrivent on fonction du temps:

$$V_{eff}(r_1, t) = V_{ext}(r_1, t) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1, t) \rho(r_2, t)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + V_{xc}(r_1, t) \quad (2.51)$$

Dans cette théorie, on développe la densité sous forme de séries de Taylor. Nous dépendons de la détermination de la variance de la densité électronique résultant de la variation des potentiels externes, plusieurs propriétés comme la polarisabilité et l'énergie d'excitation, nécessitent uniquement le développement au premier ordre. Celle–ci dépend alors de la fonction  $\chi$  qui représente la réponse linéaire. Après la transformation de Fourier nous pouvons réécrire les équations dépendantes du temps en équations dépendantes de la fréquence comme suit:

$$\delta \rho_1(r_1, \omega) = \int \chi(r_1, r_2, \omega) \delta V_{ext}(r_2, \omega) dr_2 \quad (2.52)$$

Kohn et Sham écrivent les équations dépendantes du temps, en substituant la fonction exacte de la réponse linéaire  $\chi$  par une fonction  $\chi_s$  d'un système sans interactions qu'on appelle « système de Kohn et Sham non interagissant ». Le potentiel  $V_{ext}$  est remplacé par un potentiel effectif de Kohn et Sham tel que:

$$\chi_s(r_1, r_2, \omega) = \sum_{ij} (n_j - n_i) \frac{\varphi_i(r_1) \varphi_j^*(r_1) \varphi_i(r_2) \varphi_j^*(r_2)}{\omega - (\varepsilon_j - \varepsilon_i) + i\eta} \quad (2.53)$$

La réponse d'un système de Kohn–Sham non interagissant (décrit par une fonction mono–électronique) est représenté par:

$$\delta \rho = \chi_s \delta V_{eff} \quad (2.54)$$

$\delta V_{eff}$  : la variation du potentiel effectif, est une somme de trois termes:

$$\delta V_{eff} = \int \frac{\delta \rho(r_1, \omega) \delta \rho(r_2, \omega)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + \delta V_{ext}(r_1, \omega) + \delta V_{xc}(r_1, \omega) \quad (2.55)$$

Le terme de coulomb:  $\int \frac{\delta\rho(r_1, \omega)\delta\rho(r_2, \omega)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2$

Le terme externe:  $\delta V_{ext}(r_1, \omega)$

Le terme d'échange –corrélation:  $\delta V_{xc}(r_1, \omega)$

Le dernier terme est la dérivé de la fonctionnelle du potentiel d'échange–corrélation dépendant du temps:

$$\delta V_{xc}(r_1, \omega) = \int f_{xc}(r_1, r_2, \omega)\delta\rho(r_2, \omega)dr_2 \quad (2.56)$$

$f_{xc} = \frac{d^2}{d^2\rho}(\rho\varepsilon_{xc}[\rho])_{\rho=\rho_0}$ ,  $\varepsilon_{xc}$ : la fonctionnelle d'échange–corrélation

## 2.7 Fonction de connexion adiabatique et fonctionnelle hybride

L'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}$  est considère comme la différence entre l'énergie cinétique de particule interagissant et non–interagissant plus la différence entre l'énergie d'interaction  $V_{ee}[\rho]$  et l'interaction coulombienne classique  $J[\rho]$ .

Avec la connexion adiabatique,  $E_{xc}[\rho]$  est exprimée comme une intégrale bornée par le système d'électrons non–interagissant de Kohn–Sham et le système physique d'électrons totalement interagissant:

$$\begin{aligned} E_{xc} &= (V_{ee}[\rho] - J[\rho]) + (T[\rho]T_s[\rho]) = \int_0^1 \langle \Psi_\lambda | T + \lambda V_{ee} | \Psi_\lambda \rangle d\lambda - J[\rho] \\ &= \int_0^1 \frac{\partial \langle \Psi_\lambda | T + \lambda V_{ee} | \Psi_\lambda \rangle}{d\lambda} d\lambda - J[\rho] = \int_0^1 \frac{\partial (T + \lambda V_{ee})}{d\lambda} d\lambda - J[\rho] \end{aligned} \quad (2.57)$$

où  $\lambda$  est un paramètre de couplage électronique, avec  $\lambda = 0$  lorsque le système est non interagissant, et  $\lambda = 1$  lorsque le système est "complètement" interagissant ; ces deux valeurs limitent un système partiellement interagissant ( $0 \leq \lambda \leq 1$ ).

$$E_{xc,\lambda=0} = E_{xc}^{HF} \quad E_{xc,\lambda=1} = E_{xc}^{LDA} \quad (2.58)$$

### 2.7.1 La fonctionnelle hybride B3LYP

L'utilisation de cette fonctionnelle permettait au potentiel effectif d'avoir un comportement asymptotique correct. Elle est plus utilisée, connue sous l'acronyme B3LYP [21]. Est une fonctionnelle à trois paramètres combinant les fonctionnelles d'échange local, d'échange de Becke et d'échange HF, avec les fonctionnelles de corrélation locale (VWN) et corrigées du gradient de Lee, Yang et Parr. En introduisant des paramètres empiriques, pour coupler les fonctionnelles d'échange corrélation GGA à  $E_{xc}^{HF}$  on obtient les fonctionnelles

hybrides telles B3LYP [26,27] ou G96LYP [28,29]. Par exemple avec la fonctionnelle B3LYP, l'intégrale de l'équation 2.59 est remplacée par une combinaison linéaire sur les termes d'échange–corrélacion local ( $\delta E_{xc}^{LDA}$ ) et nonlocal ( $\beta E_{xc}^{NL}$ ) et sur le terme d'échange HF ( $\delta E_x^{HF}$ ). Une recherche sur un ensemble de molécules est faite afin d'obtenir les meilleurs paramètres  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\delta$ .

$$E_{xc}^{B3LYP} = \alpha E_{xc}^{LDA} + \beta E_{xc}^{NL} + \delta E_x^{HF} \quad (2.59)$$

Ce qui rend la DFT plus largement utilisée, est sa moindre exigence en ressources informatiques par rapport aux méthodes post–HF, tel CI ou MP2, utilisées jusqu'alors pour des niveaux de calcul comparables [30,31]. Par exemple la comparaison entre différents niveaux de calcul [32], 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 essentiellement électrostatiques. De plus, pour les systèmes impliquant des métaux  $d$ , la DFT donne des résultats qui sont fréquemment plus proches des données expérimentales.

## 2.8 Polarisabilité

### 2.8.1 Introduction

Au début des années soixante du dernier siècle, et pour la première fois, le phénomène d'ONL a été démontré par Franken *et al.* [33]. La transmission du signal de deuxième harmonique émis par une plaque de quartz a été détectée, lorsqu'elle est éclairée par un faisceau de laser émettant des impulsions à 694.3 nm d'une durée de millisecondes. En 1962, Bloembergen *et al.* [34] sont les premiers qui prirent en considération de manière théorique ce phénomène appliqué aux matériaux cristallins inorganiques comme le dihydrogénophosphate de potassium KDP ( $KD_2PO_4$ ), le niobate de lithium ( $LiNbO_3$ ), le titanyl phosphate de potassium KTP ( $KTiOPO_4$ ) ou le baryum de borate BBO ( $BaB_2O_4$ ). Le champ d'application de l'ONL est large. Le rôle de l'ONL est de produire des lumières avec des longueurs d'onde qui ne peuvent pas être produites par des lasers ordinaires, une oscillation paramétrique est utilisée. L'ensemble des propriétés ONL constitue l'ensemble des phénomènes optiques qui présente une réponse nonlinéaire par rapport au champ électrique  $\xi$ . Il joue un rôle important dans nombreux domaines d'application comme le transfert des données par la transmission, réémission de la lumière, les fibres optiques utilisées dans la télécommunication, dans les

matériaux pour le traitement optique du signal, en optoélectronique, des amplificateurs optiques ou électro-optiques, en stockage des données, et les modulateurs optiques.

Lorsque la polarisation est due uniquement à un champ électrique  $\zeta$  appliqué au matériau, on écrit au premier ordre que la polarisation induite est proportionnelle au champ électrique.

$$P = \chi^{(1)} \varepsilon_0 \xi \quad (2.60)$$

Où  $\chi^{(1)}$  susceptibilité linéaire,  $\varepsilon_0$  est la permittivité de vide. Ce premier terme décrit les phénomènes linéaires (réfraction, réflexion, et diffraction). Cette équation est la première relation sur laquelle l'optique a été construite avant l'apparition d'ONL. Cette linéarité, existant entre la polarisation du milieu et le champ électrique appliqué, valable uniquement dans le cas des excitations par des champs dont l'intensité est inférieure à celui qui est présent à l'intérieur de l'atome. Quand un champ électrique ( $\xi$ ) de forte intensité généré par un Laser appliquer sur un matériau, 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 conduisent également à la polarisation de la matière. En raison des fortes intensités lumineuses émises par les lasers et les champs élevés qu'ils produisent, la réponse du milieu à une telle excitation n'a plus la forme linéaire, et les propriétés optiques peuvent varier, alors autres termes nonlinéaire s'apparaissent dans l'équation précédente qui sont par exemple  $\chi_{ik}^{(2)}$  et  $\chi_{ijk}^{(3)}$ . Ceci est accompli par l'écriture de la nouvelle expression de la polarisation ( $P$ ) qui dépend du champ électrique ( $\xi$ ) comme une expansion en série de Taylor en fonction des carrés, des cubes, ou plus de l'intensité de l'onde incidente.

$$P = \varepsilon_0 (\chi^{(1)} \xi + \chi^{(2)} \xi \cdot \xi + \chi^{(3)} \xi \cdot \xi \cdot \xi + \dots) \quad (2.61)$$

avec  $\chi^{(2)}$ ,  $\chi^{(3)}$  susceptibilités nonlinéaires d'ordre deux et trois, respectivement.

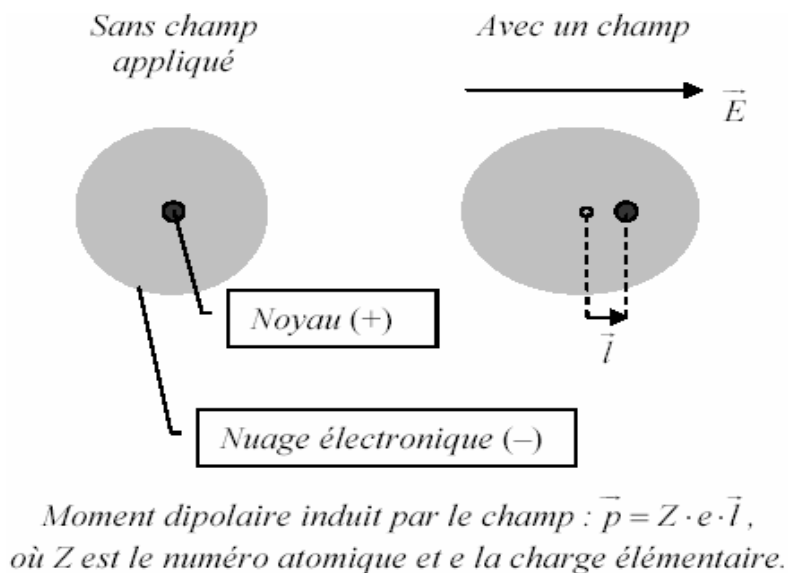
### 2.8.2 Mécanisme de polarisation

La polarisation est la clé de toute description des phénomènes ONL. Par définition c'est la capacité d'un atome à attirer les électrons d'une liaison covalente vers lui en raison des interactions électrostatiques. Ce déplacement électronique fait apparaître des charges partielles sur les deux atomes de la liaison. Au niveau macroscopique, lorsqu'une onde lumineuse traverse un milieu, le champ électrique oscillant  $\xi$  qui lui est associé modifie la



distribution des charges, des atomes, ou des molécules et fait apparaître des dipôles induits. A l'échelle microscopique, on parle de déformation du nuage électronique d'une molécule ou d'un atome soumis à un champ électrique, les phénomènes nonlinéaires négligeables tant que le rapport  $\xi/\xi_{\text{at}}$  ( $\xi$ : champ électrique incident et  $\xi_{\text{at}}$ : champ intra-atomique) est très faible, "le matériau est dit polarisé" [35]. Le champ de polarisation  $\vec{P}$  est localisé dans le milieu diélectrique et peut avoir plusieurs origines, dont les principales sont les suivantes [36]:

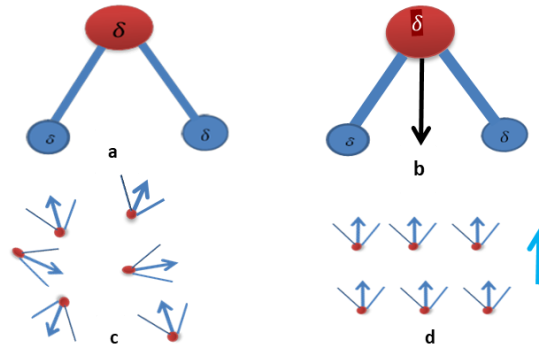
– La polarisation électronique : cette polarisabilité est définie par la modification de la répartition des charges internes à chaque atome. En présence de  $\xi$ , les charges positives du noyau et les charges négatives du nuage électronique se dissocient, ce qui donne naissance à un moment dipolaire induit, comme le montre la Figure 2.1 :



**Figure 2.1** : La déformation du nuage électronique d'une molécule soumise à un champ électrique.

– La polarisation ionique est due au mouvement des ions autour de leur position d'équilibre sous l'effet du champ électrique. Le modèle classique des oscillateurs harmoniques permet de rendre compte de ce phénomène.

– La polarisation d'orientation: cette polarisation apparaît lorsqu'un champ électrique appliqué sur l'orientation des molécules ayant un moment dipolaire permanent (molécules polaires) (Figure 2.2). En l'absence d'un champ externe, ces molécules se dirigent dans toutes les directions et oscillent continuellement d'une orientation à une autre due à l'agitation thermique.



**Figure 2.2 :** Polarisation d'orientation de la molécule d'eau.

- ✓ Représentation des charges dans l' $\text{H}_2\text{O}$
- ✓ Un dipôle permanent (représenté par une flèche)
- ✓ Arrangement aléatoire des dipôles d' $\text{H}_2\text{O}$  sous l'effet du mouvement thermique et en absence de  $\xi$ .
- ✓ Les dipôles électriques tendent à s'aligner avec  $\xi$  produisant une polarisation d'orientation [37]. La susceptibilité électrique  $\chi$  d'un matériau est défini selon le modèle de Langevin–Debye [38,39] par

$$\chi = N\alpha + N^2 \frac{\mu^2}{3KT} \quad (2.62)$$

Les paramètres  $N$ ,  $\alpha$ ,  $\mu$ ,  $K$ , et  $T$  sont le nombre de molécules par unité de volume, une constante, le moment dipolaire permanent de la molécule, la constante de Boltzmann, et la température absolue, respectivement.

Le second terme de l'équation (2.62) dû à l'orientation des axes de polarité (axes des moments permanents) de chaque molécule suivant la direction de  $\xi$ . Ce terme s'annule dans le cas des molécules apolaires d'une part, ou quand  $T$  devient infinie d'une autre part. Lorsque  $T$  décroît, ce terme est responsable de l'augmentation de la susceptibilité  $\chi$ , cette dernière tendant vers une valeur de saturation [38].

Selon le modèle de Langevin–Debye, le terme  $N\alpha$  qui définit la polarisation induite due à la déformation de la distribution électronique de la molécule soumise à  $\xi$  d'un système moléculaire est indépendant de  $T$ . Ce terme apparaît aussi bien dans le cas des molécules apolaires que dans celui des molécules polaires et caractérise l'apparition dans la molécule, des moments dipolaires induits, tels que:

$$\mu_i(\xi) - \mu_i^0 = \sum_j \alpha_{ij} \xi_j \quad (2.63)$$

$\xi_j$ : représente une composante suivant l'axe des  $x$ ,  $y$ , ou  $z$  de  $\xi$ .

$\mu_i(\xi)$ : les composantes du moment dipolaire total.

$\mu_i^0$  (avec  $i = x, y, \text{ ou } z$ ) les composantes des moments dipolaires permanent des systèmes perturbés et non perturbés.

## 2.9 Hyperpolarisabilité

### 2.9.1 Introduction

L'apparition de l'hyperpolarisabilité du premier et de deuxième ordre liée directement à l'invention du Laser. L'intensité élevée de ce dernier 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. Ces propriétés peuvent varier en fonction de la racine carrée ( $\beta$ ), du cube ( $\gamma$ ), ou des puissances supérieures de  $\xi$  incident. Ces effets nonlinéaires deviennent observables lorsque  $\xi$  est intense. 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 ( $\xi/\xi_{at}$ ). L'interaction d'un rayonnement Laser avec un matériau ONL résulte une polarisation qui définit suivant le modèle de Bloembergen [40] comme suit:

$$P_i = \sum_j \chi_j^{(1)} \xi_j + \sum_{jk} \chi_{ik}^{(2)} \xi_j \xi_k + \sum_{jkl} \chi_{ijk}^{(3)} \xi_j \xi_k \xi_l + \dots \quad (2.64)$$

Où  $P_i$  est la polarisation induite le long de l'axe  $i$  par le champ électrique  $\xi$  de composantes  $\xi_j, \xi_k$  et  $\xi_l$ . Les propriétés  $\chi^{(1)}, \chi^{(2)},$  et  $\chi^{(3)}$  sont respectivement les éléments des tenseurs des susceptibilités électriques d'ordre un, deux, et trois. Ces composantes peuvent se développer en série de Taylor, et défini par:

$$\mu_i(\xi) - \mu_i^0 = \sum_j \alpha_{ij} \xi_j + \frac{1}{2!} \sum_{jk} \beta_{ijk} \xi_j \xi_k + \frac{1}{3!} \sum_{jkl} \gamma_{ijkl} \xi_j \xi_k \xi_l + \dots \quad (2.65)$$

avec  $\beta_{ijk}$ : les éléments des tenseurs des hyperpolarisabilités de premier ordre  $\beta$ .

$\gamma_{ijkl}$ : les éléments des tenseurs des hyperpolarisabilités de second ordre  $\gamma$  [41,42].

### 2.9.2 Les méthodes de calcul des éléments des tenseurs $\mu, \alpha,$ et $\beta$

#### 2.9.2.1 Théorème de Hellmann–Feynman

La théorie de Hellmann–Feynman stipule que les énergies électroniques et les fonctions d'ondes d'un atome ou d'une molécule obéissent à la relation (2.66) [43] où la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité peuvent être calculées, soit par dérivation du moment

dipolaire par rapport au champ électrique externe appliqué, ou par dérivation de l'énergie totale du système perturbé par rapport au champ électrique externe appliqué.

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda_i} = \left\langle \Phi \left| \frac{\partial H}{\partial \lambda_i} \right| \Phi \right\rangle \quad (2.66)$$

$\lambda_i$ : c'est un paramètre qui n'affecte habituellement que la partie monoélectronique de l'hamiltonien du système. Lorsque nous appliquons ce théorème à l'énergie totale  $E(\vec{\xi})$  d'un système soumis à un champ électrique externe homogène et constant, nous obtenons, en remplaçant l'hamiltonien poly-électronique du système  $H(\vec{\xi})$  [44] par son expression:

$$\begin{aligned} H(\vec{\xi}) &= H^0 - \vec{\mu} \vec{\xi} \\ &= H^0 - \sum_i \mu_i \xi_i \end{aligned} \quad (2.67)$$

d'où

$$\begin{aligned} \frac{-\partial E(\xi_i)}{\partial \xi_i} &= \frac{\partial \sum_j \langle \Phi | -\mu_j \xi_j | \Phi \rangle}{\partial \xi_i} \\ &= -\mu_i \end{aligned} \quad 2.68$$

### 2.9.2.2 Théorie des perturbations couplées d'Hartree-Fock (CPHF)

Pour les équations HF

$$\begin{aligned} \left( F(\vec{r}, t) - i \frac{\partial}{\partial t} \right) \Phi_k(\vec{r}, t) &= \sum e_k(t) \Phi_k(\vec{r}, t) \\ F \Phi_k &= e_k \Phi_k \end{aligned} \quad (2.69)$$

L'opérateur  $F$ , la fonction  $\Phi_k$  et l'énergie  $e_k$  seront développés suivant les différents ordres de perturbation, comme suit:

$$F = F^{(0)} + F^{(1)} + F^{(2)} + \dots + F^{(p)} = \sum_{p \geq 0} F^{(p)} \quad (2.70)$$

$$\Phi_k = \Phi_k^{(0)} + \Phi_k^{(1)} + \Phi_k^{(2)} + \dots + \Phi_k^{(p)} = \sum_{p \geq 0} \Phi_k^{(p)} \quad (2.71)$$

$$e_k = e_k^{(0)} + e_k^{(1)} + e_k^{(2)} + \dots + e_k^{(p)} \quad (2.72)$$

En procédant à une séparation des ordres de perturbation, on aboutit à ces différents ordres.

L'énergie totale  $E(\xi_i)$  du système perturbé par un champ électrique  $\xi_i$ , définie par la relation:

$$E(\xi_i) = \sum_{p \geq 0} E^{(p)}(\xi_i) \quad (2.73)$$

Peut se développer en série de Taylor

$$E(\xi_i) = \sum_{p \geq 0} \frac{\xi_i^p}{p!} \left[ \frac{\partial^p E(\xi_i)}{\partial \xi_i^p} \right]_{\xi_i=0} \quad (2.74)$$

Où les dérivées première, seconde, troisième, et quatrième de l'énergie par rapport à la composante  $\xi_i$  du champ électrique externe appliqué, changées de signe, définissent respectivement:

Le moment dipolaire  $\mu_i$ :

$$\mu_i = \left. \frac{-\partial E(\xi_i)}{\partial \xi_i} \right|_{\xi_i=0} \quad (2.75)$$

La polarisabilité  $\alpha_{ii}$ :

$$\alpha_{ii} = \left. \frac{-\partial^2 E(\xi_i)}{\partial \xi_i^2} \right|_{\xi_i=0} \quad (2.76)$$

L'hyperpolarisabilité première  $\beta_{iii}$ :

$$\beta_{iii} = \left. \frac{-\partial^3 E(\xi_i)}{\partial \xi_i^3} \right|_{\xi_i=0} \quad (2.77)$$

L'hyperpolarisabilité seconde  $\gamma_{iiii}$ :

$$\gamma_{iiii} = \left. \frac{-\partial^4 E(\xi_i)}{\partial \xi_i^4} \right|_{\xi_i=0} \quad (2.78)$$

Par identification des deux relations 2.73 et 2.74, nous obtenons:

$$E^{(p)}(\xi_i) = \frac{\xi_i^p}{p!} \left[ \frac{\partial^p E(\xi_i)}{\partial \xi_i^p} \right]_{\xi_i=0} \quad (2.79)$$

Par conséquent, en tenant compte des relations 2.75–2.79, les éléments de tenseurs  $\mu$ ,  $\alpha$ , et  $\beta$  s'expriment alors comme suit :

$$\mu_i = -1! \frac{E^{(1)}}{\xi_i} \quad (2.80)$$

$$\alpha_{ij} = -2! \frac{E^{(2)}}{\xi_i \xi_j} \quad (2.81)$$

$$\beta_{ijk} = -3! \frac{E^{(3)}}{\xi_i \xi_j \xi_k} \quad (2.82)$$

$E^{(1)}$ ,  $E^{(2)}$ ,  $E^{(3)}$ , et  $E^{(4)}$  étant respectivement les corrections de l'énergie au premier, second, troisième et du quatrième ordre.

### 2.9.2.3 Théorie des perturbations finies FF

Au début, cette théorie a été proposée par Cohen et Roothaan [45] et Schweig [46,47] pour le calcul des polarisabilités des atomes à couches fermées. Reprise ensuite par Pople *et*

al. [48], elle est actuellement souvent utilisée pour le calcul des polarisabilités et des hyperpolarisabilités. Cette méthode consiste à faire calcul de l'énergie en donnant une valeur numérique au champ électrique appliqué. Les polarisabilités et les hyperpolarisabilités sont alors obtenues par dérivation numérique. Puisque l'opérateur de perturbation  $-\xi r$  n'est pas borné, un problème de convergence se pose lors du calcul HF perturbé par un champ électrique. Ceci est indiqué par Bishop *et al.* [49] et donc la méthode variationnelle ne peut pas donner un minimum d'énergie stable. Afin de pallier cette difficulté, une (reformulation) (modulation) a été apportée à cette méthode, où le champ électrique homogène est simulé par un ensemble de charges ponctuelles disposées autour de la molécule et le calcul HF est alors effectué, sans perturber le système: En dérivant l'énergie totale, les polarisabilités et les hyperpolarisabilités sont ensuite déduites. Cette technique a été utilisée dans la méthode *abinitio* et dans la méthode semi-empirique MNDD par McLean et Yoshimine [50] et par Dewar et Stewart [51], respectivement, et elle portait le problème suivant:

Le champ électrique simulé par les charges ponctuelles, n'est ni constant, ni homogène sur l'ensemble de la molécule. L'approximation dipolaire est alors mise à défaut et nécessite de tenir compte des termes d'ordre supérieur (quadripolaires, octopolaire, ... etc) dans le développement de l'énergie. Finalement, un champ électrique externe homogène et constant, à côté explicitement réintroduit dans l'expression de l'hamiltonien monoélectronique de cœur, du système perturbé et les équations de Roothaan sont alors résolues en donnant une valeur numérique au champ électrique appliqué. Pour le calcul des tenseurs de polarisabilité  $\alpha$  et des hyperpolarisabilités  $\beta$ , deux approches sont possibles, soit par dérivation du moment dipolaire, soit par dérivation de l'énergie totale du système perturbé, par rapport au champ électrique externe appliqué. Nous rappelons qu'il y a équivalence entre ces deux procédés si le théorème de Hellmann–Feynman [52] est vérifié. Le moment dipolaire du système perturbé ainsi que son énergie totale sont calculés selon les expressions :

$$\mu_i(\vec{\xi}) = \mu_i^0 + \sum_j \alpha_{ij} \xi_j + \frac{1}{2!} \sum_{jk} \beta_{ijk} \xi_j \xi_k + \frac{1}{3!} \sum_{jkl} \gamma_{ijkl} \xi_j \xi_k \xi_l + \dots \quad (2.83)$$

$$E(\vec{\xi}) = E^0 - \sum_i \mu_i^0 \xi_i - \frac{1}{2!} \sum_{ij} \alpha_{ij} \xi_i \xi_j - \frac{1}{3!} \sum_{ijk} \beta_{ijk} \xi_i \xi_j \xi_k - \frac{1}{4!} \sum_{ijkl} \gamma_{ijkl} \xi_j \xi_k \xi_l - \dots \quad (2.84)$$

$E^0$  est l'énergie totale du système non perturbé.

Une combinaison linéaire adéquate des équations correspondantes obtenue, nous permet d'écrire l'expression analytique de chacune des composantes de ces tenseurs.

La composante  $\mu_i^0$  du moment dipolaire permanent d'expression

$$\mu_i^0 = \frac{2}{3} [\mu_i(\xi_i) + \mu_i(-\xi_i)] - \frac{1}{6} [\mu_i(2\xi_i) + \mu_i(-2\xi_i)] \quad (2.85)$$

s'obtient aussi à partir de l'énergie totale du système:

$$\mu_i^0 = \frac{1}{\xi_i} \left[ -\frac{2}{3} [E(\xi_i) - E(-\xi_i)] + \frac{1}{12} [E(2\xi_i) - E(-2\xi_i)] \right] \quad (2.86)$$

Les composantes  $\alpha_{ii}$  et  $\alpha_{ij}$  du tenseurs  $\alpha$  se calculent comme la dérivée première, par rapport au champ, du moment dipolaire total, à l'aide des relations suivantes:

$$\alpha_{ii} = \frac{1}{\xi_i} \left[ \frac{2}{3} [\mu_i(\xi_i) + \mu_i(-\xi_i)] - \frac{1}{12} [\mu_i(2\xi_i) + \mu_i(-2\xi_i)] \right] \quad (2.87)$$

$$\alpha_{ij} = \frac{1}{\xi_j} \left[ \frac{2}{3} [\mu_i(\xi_i) + \mu_i(-\xi_i)] - \frac{1}{12} [\mu_i(2\xi_j) + \mu_i(-2\xi_j)] \right] \quad (2.88)$$

L'obtention de  $\alpha_{ii}$  et  $\alpha_{ij}$  à partir de l'énergie, nécessite le calcul de la dérivée seconde de cette même énergie, par rapport au champ ; celles-ci s'écrivant alors:

$$\alpha_{ii} = \frac{1}{\xi_i^2} \left[ \frac{5}{3} E^0 - \frac{4}{3} [E(\xi_i) + E(-\xi_i)] + \frac{1}{12} [E(2\xi_i) + E(-2\xi_i)] \right] \quad (2.89)$$

$$\alpha_{ij} = \frac{1}{\xi_i \xi_j} \left[ \frac{1}{48} [E(2\xi_i, 2\xi_j) - E(2\xi_i, -2\xi_j) - E(-2\xi_i, 2\xi_j) + E(2\xi_i, -2\xi_j)] \right. \\ \left. - \frac{1}{3} [E(\xi_i, \xi_j) - E(\xi_i, -\xi_j) - E(-\xi_i, \xi_j) + E(-\xi_i, -\xi_j)] \right] \quad (2.90)$$

De même les composantes  $\beta_{iii}$  et  $\beta_{ijj}$  du tenseurs  $\beta$  sont obtenues soit comme la dérivée seconde du moment dipolaire.

$$\beta_{iii} = \frac{1}{\xi_i^2} \left[ \frac{1}{3} [\mu_i(2\xi_i) + \mu_i(-2\xi_i)] - \mu_i(\xi_i) + \mu_i(-\xi_i) \right] \quad (2.91)$$

$$\beta_{ijj} = \frac{1}{\xi_i^2} \left[ \frac{1}{3} [\mu_i(2\xi_j) + \mu_i(-2\xi_j)] - \mu_i(\xi_j) + \mu_i(-\xi_j) \right] \quad (2.92)$$

Soit comme la dérivée troisième de l'énergie:

$$\beta_{iii} = \frac{1}{\xi_i^3} \left[ [E(\xi_i) - E(-\xi_i)] - \frac{1}{2} [E(2\xi_i) - E(-2\xi_i)] \right] \quad (2.93)$$

$$\beta_{ijj} = \frac{1}{\xi_i \xi_j^2} \left[ \frac{1}{2} [E(-\xi_i, -\xi_j) - E(\xi_i, \xi_j) + E(-\xi_i, \xi_j) - E(\xi_i, -\xi_j)] \right. \\ \left. + [E(\xi_i) - E(-\xi_i)] \right] \quad (2.94)$$

Les grandeurs moyennes relatives aux tenseurs  $\mu^0$ ,  $\alpha$ , et  $\beta$ , sont données respectivement par les expressions suivantes [53] :

$$\mu^0 = \|\vec{\mu}\| = \left[ \sum_i \mu_i^0 \right]^{1/2} \quad (2.95)$$

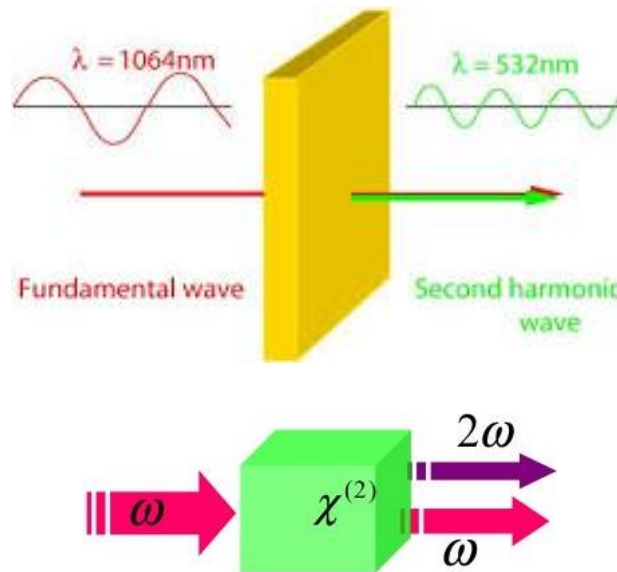
$$\alpha = \frac{1}{3} \sum_i \alpha_{ii} \quad (2.96)$$

$$\beta = \frac{\sum_i \mu_i^0 \beta_i}{\|\vec{\mu}\|} \quad (2.97)$$

$$\beta_i = \frac{3}{5} \sum_j \beta_{ijj} \quad (2.98)$$

### 2.9.3 Hyperpolarisabilité du premier ordre de la diffusion hyper-Rayleigh

La théorie de la diffusion hyper-Rayleigh HRS restée enfermée dans les tiroirs un temps, jusqu'à 2019, où Collins *et al.* ont démontré expérimentalement [54] la diffusion hyper Rayleigh (à la fréquence de génération de la deuxième harmonique) (Figure 2.3) sur les nano-hélices chirales en argent. Ils ont observé que l'intensité de la lumière de la diffusion hyper Rayleigh dépendante de la direction de la lumière polarisée comme illustré dans la Figure 2.4.



**Figure 2.3** : Principe de la génération de second harmonique.

Pour une seule molécule, l'intensité HRS lumineuse  $I^{2\omega}$  est proportionnelle au carré de la lumière incidente  $I^\omega$  et au carré moyen de la première hyperpolarisabilité  $\langle \beta_{HRS}^2 \rangle$ . Pour une collection de  $N$  molécules sans interaction et sans corrélation orientationnelle (c'est-à-dire dans le cas d'un signal incohérent pur), l'intensité HRS est:

$$I^{2\omega} = \frac{16\pi^5}{c\lambda^4 r^2} N f_{2\omega}^2 \langle \beta_{HRS}^2 \rangle I_\omega^2 \quad (2.99)$$



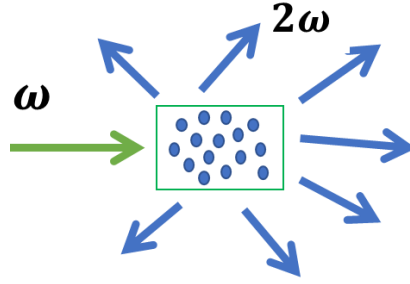
Où  $\lambda$  est la longueur d'onde fondamentale,  $r$  est la distance au centre de diffusion, et  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide. Notez qu'en pratique, le coefficient de proportionnalité qui apparaît dans cette expression est remplacé par une constante de configuration expérimentale  $G$ , qui comprend non seulement la longueur d'onde  $\lambda$  et la distance au détecteur  $r$ , mais également tous les facteurs expérimentaux tels que l'efficacité de collecte de photons ou les paramètres de cohérence pour le laser fondamental. Le terme  $\beta_{HRS}$  indique une moyenne orientationnelle sur les composants du tenseur  $\beta$  dans le cadre moléculaire.  $\beta_{HRS}(-2\omega, \omega, \omega)$  est liée à l'intensité HRS pour la lumière incidente non polarisée et à l'observation de la lumière diffusée polarisée dans le plan faite perpendiculairement au plan de propagation. L'interaction entre un système atomique ou moléculaire et un champ électromagnétique oscillant  $\vec{\xi}$  peut être décrite à la lumière d'un cadre semi-classique. L'hamiltonien d'interaction  $H_i$  à l'approximation électrique dipolaire est donné par [55]:

$$H_i = \vec{\mu} \cdot \vec{\xi} \quad (2.100)$$

où  $\vec{\mu}$  est le moment dipolaire atomique ou moléculaire. Dans le régime perturbatif, c'est-à-dire en considérant l'amplitude du champ électrique incident beaucoup plus petite que le champ électrique interatomique, le moment dipolaire induit peut être exprimé comme une série de puissances de l'intensité du champ électrique  $\vec{\xi}$ :

$$\vec{\mu}_i = \vec{\mu}_i^0 + \frac{1}{1!} \vec{\alpha}_{ij} \vec{\xi}_j + \frac{1}{2!} \vec{\beta}_{ijk} \vec{\xi}_j \vec{\xi}_k + \frac{1}{3!} \vec{\gamma}_{ijkl} \vec{\xi}_j \vec{\xi}_k \vec{\xi}_l + \dots \quad (2.101)$$

Dans laquelle  $\vec{\mu}_i^0$  est le moment dipolaire statique,  $\vec{\alpha}_{ij}$  est le tenseur de polarisabilité du premier ordre (ou hyperpolarisabilité d'ordre zéro),  $\vec{\beta}_{ijk}$  est le tenseur de polarisabilité du second ordre (ou hyperpolarisabilité du premier ordre), et  $\vec{\gamma}_{ijkl}$  est le tenseur de polarisabilité du troisième ordre (ou hyperpolarisabilité du deuxième ordre). Dans le régime perturbatif, on peut utiliser la théorie des perturbations dépendante du temps pour obtenir les réponses optiques linéaires  $\vec{\alpha}_{ij}$  et nonlinéaires  $\vec{\beta}_{ijk}$  du matériau en présence du champ électrique. Cependant, cette théorie ne peut être employée que si la perturbation agit sur le système moléculaire à une échelle de temps très courte ( $t \rightarrow 0$ ). De plus, pour observer les effets optiques nonlinéaires liés à  $\vec{\beta}_{ijk}$ , il est nécessaire d'utiliser une irradiation élevée car la probabilité d'occurrence des phénomènes ONL est très faible. Une échelle de temps ultracourte élevée peut être obtenue en utilisant des impulsions laser avec une durée temporelle de la nanoseconde à la femtoseconde.



**Figure 2.4 :** Principe de génération de la diffusion hyper Rayleigh.

Dans l'expérience de la diffusion hyper-Rayleigh HRS, la lumière diffusée est donnée comme la simple contribution incohérente des diffuseurs. L'intensité de la lumière diffusée par une seule molécule à la longueur d'onde harmonique ( $2\omega$ ) est proportionnelle au carré de l'hyperpolarisabilité du premier ordre  $\langle \beta_{HRS}^2 \rangle$  (les parenthèses indiquent la moyenne orientationnelle) [56]. La relation entre  $\langle \beta_{HRS}^2 \rangle$  et les composantes du tenseur d'hyperpolarisabilité moléculaire du premier ordre  $\beta_{ijk}$  dépendante de l'état de polarisation des faisceaux harmoniques, de la géométrie spatiale du dispositif expérimental, et de la symétrie moléculaire [57].

Dans l'expérience HRS classique, l'angle de  $90^\circ$  de la géométrie spatiale est utilisée. En supposant une telle géométrie et en adoptant le système de coordonnées de référence du laboratoire (X, Y, Z) et le système de coordonnées moléculaires de référence (x, y, z),  $\langle \beta_{HRS} \rangle$  peut être écrite comme suit pour un faisceau lumineux fondamental se propageant dans la direction X et polarisée verticalement dans la direction Z [58,59].

$$\langle \beta_{HRS} \rangle = \sqrt{\langle \beta_{HRS}^2 \rangle} = \sqrt{\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle + \langle \beta_{XZZ}^2 \rangle} \quad (2.102)$$

Dans laquelle  $\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle$  et  $\langle \beta_{XZZ}^2 \rangle$  sont des moyennes d'hyperpolarisabilité macroscopique dans lesquelles le premier indice (X ou Z) fait référence à l'état de polarisation de la lumière harmonique  $2\omega$  dans le système de coordonnées de référence du laboratoire), en supposant que les deux états de polarisation sont détectés avec une sensibilité égale. Le rapport de dépolarisation DR défini comme le rapport des composantes verticales (Z) et horizontales (X) de la lumière HRS, est donné par:

$$DR = \frac{I_Z^{2\omega}}{I_X^{2\omega}} = \frac{\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle}{\langle \beta_{XZZ}^2 \rangle} \quad (2.103)$$

### 2.9.3.1 Détail de calcul de l'hyperpolarisabilité $\beta_{HRS}$

Les moyennes macroscopiques  $\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle$  et  $\langle \beta_{XZZ}^2 \rangle$  dans l'équation (2.103) peuvent être écrites en fonction des composantes du tenseur d'hyperpolarisabilité moléculaire du premier ordre (système de référence moléculaire). En supposant les conditions de symétrie de Kleinman [60] (invariance des composantes tensorielles par rapport à la permutation des indices cartésiens) valables pour les matériaux optiques transparents et faiblement dispersifs. Les moyennes macroscopiques d'hyperpolarisabilité du premier ordre peuvent s'écrire sous la forme:

$$\begin{aligned}
 \langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle = & \frac{1}{7} \sum_{\zeta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta}^2 + \frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta}^2 + \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\eta\eta} + \frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\eta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\zeta\eta} \\
 & + \frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\eta\eta\zeta} + \frac{1}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\eta\zeta\zeta}^2 + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\eta\varepsilon\varepsilon} \\
 & + \frac{1}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\eta\zeta\zeta} \beta_{\eta\varepsilon\varepsilon} \\
 & + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\varepsilon\varepsilon\eta} \\
 & + \frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\varepsilon}^2 \\
 & + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\varepsilon} \beta_{\eta\zeta\varepsilon} \tag{2.104}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle \beta_{XZZ}^2 \rangle = & \frac{1}{35} \sum_{\zeta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta}^2 + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\eta\eta} - \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\eta\eta\zeta} \\
 & + \frac{8}{105} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta}^2 \\
 & + \frac{3}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\eta}^2 - \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\eta\zeta\zeta} + \frac{1}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\eta} \beta_{\zeta\varepsilon\varepsilon} \\
 & - \frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\eta\varepsilon\varepsilon} \\
 & + \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\varepsilon}^2 \\
 & - \frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\varepsilon} \beta_{\eta\zeta\varepsilon} \tag{2.105}
 \end{aligned}$$

Alors que l'utilisation de la description cartésienne plus classique dans les équations mentionnées précédemment est une procédure habituelle, la prise en compte de leurs contreparties sphériques est moins courante. Cela permet de décomposer le tenseur moléculaire  $\beta$  (tenseur symétrique de rang 3) sous la symétrie de Kleinman en somme des composantes tensorielles dipolaires ( $J = 1$ ) et octupolaires ( $J = 3$ ) [61,62]. En plus de cet

avantage conceptuel, il permet de suivre les résultats expérimentaux jusqu'à leur origine moléculaire de base.

Enfin, un avantage pratique du formalisme du tenseur sphérique réside dans l'invariance rotationnelle, évitant les sources possibles de décalage avec les données expérimentales dues à l'orientation arbitraire des axes cartésiens. En utilisant le formalisme cartésien sphérique mixte, les moyennes macroscopiques  $\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle$ ,  $\langle \beta_{XXX}^2 \rangle$ , et  $\langle \beta_{HRS} \rangle$  peuvent être réécrites en fonction des normes au carré des composantes sphériques  $J$  irréductibles comme:

$$\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle = \frac{9}{45} |\beta_{j=1}|^2 + \frac{6}{105} |\beta_{j=3}|^2 \quad (2.106)$$

$$\langle \beta_{XXX}^2 \rangle = \frac{1}{45} |\beta_{j=1}|^2 + \frac{4}{105} |\beta_{j=3}|^2 \quad (2.107)$$

$$\langle \beta_{HRS} \rangle = \sqrt{\frac{1}{45} |\beta_{j=1}|^2 + \frac{10}{105} |\beta_{j=3}|^2} \quad (2.108)$$

La relation entre les deux composantes tensorielles sphériques et les composantes tensorielles cartésiennes du tenseur moléculaire  $\beta$  peut être trouvée ailleurs [59].

Le paramètre d'anisotropie nonlinéaire ( $\rho$ ) est défini comme:

$$\rho = \frac{|\beta_{j=3}|^2}{|\beta_{j=1}|^2} \quad (2.109)$$

et fournit une classification quantitative du système moléculaire en fonction de son caractère octupolaire/dipolaire plus ou moins prononcé. Un tel paramètre peut être utilisé pour calculer la contribution relative  $[\phi(\beta_j)]$  des composantes octupolaires  $[\phi(\beta_{j=3}) = \rho / (1 + \rho)]$  et dipolaires  $[\phi(\beta_{j=1}) = 1 / (1 + \rho)]$  au tenseur d'hyperpolarisabilité du premier ordre ( $\beta$ ). Par conséquent, dans cette représentation, les molécules dipolaires et octupolaires pures se réfèrent à celles qui n'ont, respectivement, aucune contribution octupolaire ( $\phi(\beta_{j=3}) = 0$ ) et aucune contribution dipolaire ( $\phi(\beta_{j=1}) = 0$ ) dans leur réponse HRS.

#### 2.9.4 Le rapport de dépolarisation DR

En raison des avantages décrits précédemment, la représentation sphérique de l'hyperpolarisabilité du premier ordre est fréquemment adoptée pour décrire théoriquement la propriété moléculaire et discuter des données expérimentales. L'anisotropie nonlinéaire est liée au rapport de dépolarisation  $DR$  selon:

$$DR = \left( \frac{1 + \frac{2}{7}\rho^2}{1 + \frac{12}{7}\rho^2} \right) \quad (2.110)$$

La valeur de DR donne l'information sur la géométrie du système étudié, c'est-à-dire la partie de la molécule responsable de la réponse ONL. Pour un système D- $\pi$ -A unidimensionnelle idéal, le composant principal du tenseur est  $\beta_{iii}$  avec l'axe moléculaire longitudinal, et le rapport de dépolarisation est égal à

$$DR = \frac{\frac{1}{7}\beta_{iii}^2}{\frac{1}{35}\beta_{iii}^2} = 5 \quad (2.111)$$

Pour une molécule octupolaire, le composant dominant est  $\beta_{ijk}$ , de sorte que

$$DR = \frac{\frac{3 \times 4}{35}\beta_{ijk}^2}{\frac{3 \times 8}{105}\beta_{ijk}^2} = 5 \quad (2.112)$$

### 2.9.5 La Génération de deuxième harmonique induite par un champ électrique (EFISHG)

Plusieurs groupes chercheurs ont démontré les avantages de la diffusion hyper Rayleigh afin de déterminer la réponse optique moléculaire nonlinéaire de second ordre. Une autre technique fréquemment utilisé pour déterminer la première hyperpolarisabilité est la technique de deuxième génération d'harmoniques induites par le champ électrique EFISHG. Les mesures EFISHG nécessitent l'application d'un champ électrique externe pour orienter les molécules en solution afin de créer la noncentrosymétrie. EFISHG permet la caractérisation des composés dipolaires neutres via la projection du premier vecteur d'hyperpolarisabilité sur le vecteur de moment dipolaire

$$\begin{aligned} \beta_{//}(-2\omega, \omega, \omega) &= \beta_{//} = \frac{1}{5} \sum_i^{x,y,z} \frac{\mu_i}{\|\mu\|} \sum_i^{x,y,z} (\beta_{ijj} + \beta_{iji} + \beta_{jii}) \\ &= \frac{1}{5} \sum_i^{x,y,z} \frac{\mu_i \beta_i}{\|\mu\|} \end{aligned} \quad (2.113)$$

Où  $\|\mu\|$  est la norme du moment dipolaire.  $\mu_i$  et  $\beta_i$  sont les composants des vecteurs  $\mu$  et  $\beta$ . Cette technique permet donc l'évaluation des valeurs de  $\beta_{//}$  mais pas des différents composants de  $\beta$ . En revanche, avec HRS, quelques composants dominants du tenseur  $\beta$  peuvent être déduits des mesures de  $\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle$  et  $\langle \beta_{XZZ}^2 \rangle$ . L'autre avantage de la technique HRS est qu'elle permet de caractériser les molécules ioniques ou non polaires, qui sont hors de

portée de l'EFISHG. L'utilisation de la méthode HRS a donc augmenté ces dernières années, en raison de ses nombreux avantages, y compris les espèces ioniques, les molécules dipolaires, et octupolaires.

## Références

- [1] F. Jansen, Introduction to Computational Chemistry, John Wiley and sons, Inc, New York, (1999).
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, Ann. Phys. 389 (1927) 457–484.
- [3] W. Pauli, Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren, Z. Phys. 31 (1925) 765–783.
- [4] H.A. Bethe, R.W. Jackiw, W.A. Benjamin, Intermediate Quantum Mechanics, (1964).
- [5] A. Szabo, S.N. Ostlund, Modern Quantum Chemistry, McGraw–Hill, New York, (2012).
- [6] C.C.J. Roothaan, New Developments in Molecular Orbital Theory, Rev. Mod. Phys. 23 (1951) 69–89.
- [7] G.G. Hall, The molecular orbital theory of chemical valency VIII. A method of calculating ionization potentials, Proc. Roy. Soc. A, 205 (1951) 205–541.
- [8] L.H. Thomas, The effect of the orbital velocity of the electrons in heavy atoms on their stopping of  $\alpha$ -particles, Math. Proc. Camb. Philos. Soc. 23 (1927) 713–716.
- [9] Fermi, Attidella Accademia Nazionale dei Lincei, Classe di Scienze Fisiche Matematiche Naturali, Rendiconti, 6 (1927) 602.
- [10] R.G. Parr, R.A. Donnelly, M. Levy, W.E. Palke, Electronegativity: The Density Functional Viewpoint, J. Chem. Phys. 68 (1978) 3801–3807.
- [11] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, Phys. Rev.B, 136 (1964) 864–871.
- [12] R.G. Parr and W. Yang, Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford university press New–York, (1989).
- [13] T. Ziegler, Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and dynamics, Chem. Rev, 91 (1991) 651–667.
- [14] A.D. Becke, Correlation energy of an inhomogeneous electron gas: A coordinate-space model, J. Chem. Phys, 88 (1988) 1053.
- [15] L.H. Thomas, The calculation of atomic fields, Proc. Camb. Phil. Soc, 23 (1927) 542–548.

- [16] E. Fermi, Statistical method to determine some properties of atoms, *Rend. Lincei*, 6 (1927) 602–607.
- [17] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.*, 140 (1965) A1133.
- [18] P.A.M. Dirac, Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 26 (1930) 376.
- [19] J.C. Slater, A Simplification of the Hartree-Fock Method, *Phys. Rev.* 81 (1951) 385–390.
- [20] H. Stoll, E.G. Golta, H. Preuss, On the calculation of correlation energies in the spin-density functional formalism *Theor. Chim. Acta*, 49 (1978) 143.
- [21] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- [22] A.D. Becke, Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior, *Phys. Rev. A*, 38 (1988) 3098–3100.
- [23] J.P. Perdew, Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev. B*, 33 (1986) 8822.
- [24] J.P. Perdew, P. Ziesche, H. Eschrig, *Electronic Structure of Solids' 91*, Akademie Verlag, Berlin, 11 (1991).
- [25] R. van Leeuwen, Mapping from Densities to Potentials in Time-Dependent Density-Functional Theory, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 3863.
- [26] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B*, 37 (1988) 785–789.
- [27] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr, *Chem. Phys. Lett.*, 157 (1989) 200–206.
- [28] C. Adamo et V. Barone, Implementation and validation of the Perdew-Burke-Ernzerhof exchange functional in conventional density functional and adiabatic connection methods, *J. Comput. Chem.*, 19 (1998) 418–429.
- [29] P.M.W. Gill, A new gradient-corrected exchange functional, *Mol. Phys.*, 89 (1996) 433–445.
- [30] P.W. Atkins, R.S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, third edition, Oxford University Press, (1997).
- [31] J. Andzelm, E. Wimmer, Density functional Gaussian-type-orbital approach to molecular geometries, vibrations, and reaction energies, *J. Chem. Phys.*, 96 (1992) 1280.

- [32] A.M. Ferrari, P. Uglienco, E. Garrone, Ab initio study of the adducts of carbon monoxide with alkaline cations, *J. Chem. Phys.*, 105 (1996) 4129.
- [33] P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, G. Weinreich, Generation of Optical Harmonics, *Phys. Rev. Lett.*, 7 (1961) 118.
- [34] N. Bloembergen, P.S. Pershan, Light waves at the boundary of nonlinear media, *Phys. Rev.* 128 (1962) 606–622.
- [35] B. Boulanger, J. Zyss, Nonlinear optical properties: international tables for crystallography, Chapter 1.7, D (2006) 178–219.
- [36] J.P. Perez, R. Carles, R. Fleckinger, *Electromagnétisme*, Masson, (1996).
- [37] Dissemination of IT for the Promotion of Materials Science, DoITPoMS. On-line courses, University of Cambridge, UK. (2014).
- [38] J.H.V. Vleck, *The theory of electric and magnetic susceptibilities*, Oxford University Press, (1932).
- [39] P. Langevin, *Theory of magnetism*, *J. Phys. Theor. Appl.* 4 (1905) 678–693.
- [40] N. Bloembergen, *Nonlinear Optics*, W.A. Benjamin, New York, (1965).
- [41] A.D. Buckingham, Direct Method of Measuring Molecular Quadrupole Moments. *J. Chem. Phys.* 30 (1959) 1580–1585.
- [42] A.D. Buckingham, B.J. Orr, Molecular hyperpolarizabilities, *Quart. Rev. Chem. Soc.* 21 (1967) 195–212.
- [43] R.E. Stanton, Hellmann-Feynman Theorem and Correlation Energies, *J. Chem. Phys.*, 36 (1962) 1298.
- [44] J. Zyss, Hyperpolarizabilities of substituted conjugated molecules. I. Perturbated INDO approach to monosubstituted benzene, *J. Chem. Phys.*, 70 (1979) 3333.
- [45] H.D. Cohen, C.C.J. Roothaan, Electric Dipole Polarizability of Atoms by the Hartree—Fock Method. I. Theory for ClosedShell Systems, *J. Chem. Phys.* 43 (1965) S34.
- [46] A. Schweig, Calculation of static electric higher polarizabilities of closed shell organic  $\pi$ -electron systems using a variation method, *Chem. Phys. Lett.* 1 (1967) 195–199.
- [47] H. Meyer, A. Schweig, Semiempirical Calculations of the Static Electric Hyperpolarizabilities of Benzene \*, *Z. Naturforsch.*, 30a (1975) 1089–1090.
- [48] J.A. Pople, J.W. McIver Jr, N.S. Ostlund, Self-Consistent Perturbation Theory. I. Finite Perturbation Methods, *J. Chem. Phys.*, 49 (1968) 2960.
- [49] D.M. Bishop, S.A. Solunac, Aspects of finite-field calculations of polarizabilities for  $H_2^+$ , *Chem. Phys. Lett.* 122 (1985) 567–571.



- [50] A.D. Mclean, M.Yoshimine, Computation of molecular properties and structure, IBM J. Res. Develop, 12 (1968) 206–233.
- [51] M.J.S. Dewar, J.P. Stewart, A new procedure for calculating molecular polarizabilities; applications using MNDO, Chem. Phys. Lett. 111 (1984) 416–420.
- [52] R.P. Feynman, Forces in Molecules, Phys. Rev, 56 (1939) 340–343.
- [53] J.J.P. Stewart, QCPE 455, MOPAC 5.0, (1989).
- [54] J.T. Collins, K.R. Rusimova, D.C. Hooper, H.H. Jeong, L. Ohnoutek, V.K. Valev, First Observation of Optical Activity in Hyper-Rayleigh Scattering, Phys. Rev. X, 9 (2019) 011024.
- [55] B.J. Orr, J.F. Ward, Perturbation theory of non-linear optical polarization of an isolated system, Mol. Phys. 20 (1971) 513–526.
- [56] K. Clays, A. Persoons, Hyper-rayleigh scattering in solution, Phys. Rev. Lett. 66 (1991) 2980–2983.
- [57] P. Günter, Nonlinear Optical Effects and Materials, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, (2000).
- [58] R. Bersohn, Y.H. Pao, H.L. Frisch, Double-quantum light scattering by molecules, J. Chem. Phys. 45 (1966) 3184.
- [59] F. Castet, E. Bogdan, A. Plaquet, L. Ducasse, B. Champagne, V. Rodriguez, Reference molecules for nonlinear optics: a joint experimental and theoretical investigation, J. Chem. Phys. 136 (2012) 024506.
- [60] D.A. Kleinman, Nonlinear dielectric polarization in optical media, Phys. Rev. 126 (1962) 1977–1979.
- [61] J. Zyss, Molecular engineering implications of rotational invariance in quadratic nonlinear optics—from dipolar to octupolar molecules and materials, J. Chem. Phys. 98 (1993) 6583–6599.
- [62] M. Joffre, Y. David, R.J. Silbey, J. Zyss, 2nd-order optical nonlinearity in octupolar aromatic systems, J. Chem. Phys. 97 (1992) 5607–5615.

# CHAPITRE 3

## Propriétés structurales, optiques linéaires et ONL des dérivés d'anhydrides

### 3.1 Introduction

L'étude des propriétés électriques pour les anhydrides est commencée depuis longtemps [1–3]. En 1937, les premières mesures expérimentales ont été prises pour déterminer le moment dipolaire des anhydrides. Govinda *et al.* [3] ont mesuré le moment dipolaire de l'anhydride phtalique et l'anhydride succinique. Leurs valeurs ont été calculées théoriquement. Wong *et al.* [1] ont mesuré le moment dipolaire de certains anhydrides cycliques et ont constaté que le moment dipolaire sur l'axe des  $x$  ( $\mu_x$ ) est supérieur à celui sur les autres axes ( $y$  et  $z$ ). Vaccani *et al.* [4] ont déterminé expérimentalement le moment

dipolaire de l'anhydride formique. D'un autre part, Alonso *et al.* [2] ont déterminé expérimentalement le moment dipolaire de l'anhydride maléique. Les anhydrides d'acide cyclique ont des moments dipolaires plus grands que les anhydrides alicycliques similaires [5]. Ce fut les premières étapes dans la détermination des propriétés électriques des anhydrides. Plusieurs travaux théoriques et expérimentaux ont été réalisés dans le cadre des propriétés optiques linéaires et les propriétés d'ONL sur les anhydrides. Dans ce cadre, Schrader *et al.* [6] ont étudié expérimentalement les propriétés optiques linéaires et les propriétés d'ONL des multicouches de Langmuir–Blodgett à partir de polymères de l'anhydride d'acide maléique. Chemla and Zyss [7] ont étudié les propriétés ONL des molécules et des cristaux organiques.

Plusieurs tentatives [8,9] ont été faites pour déterminer l'effet de la polarisabilité sur les réactions et les interactions entre les anhydrides et les composés organiques. Arbuzov *et al.* [10,11] ont calculé la polarisabilité de la double liaison carbone–carbone des cinq anhydrides cycliques (bicycle[2,2,2]octènes et leurs dérivés époxy) (cyclohexadiène avec l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile. Bour *et al.* [12] ont calculé théoriquement la polarisabilité de l'anhydride trans–dideutériosuccinique au niveau B3LYP/6–31G(d,p). Pauley *et al.* [13] ont déterminé la première hyperpolarisabilité du 4 diméthylamino 4' nitrostilbene (DANS) par diffusion de deuxième harmonique HRS à l'aide d'une référence externe (méthode d'étalon externe). Kuzyk et Dirk [14] font des techniques de caractérisation pour les matériaux organiques à des propriétés ONL. Mary *et al.* [15] ont confirmé la forte valeur de l'hyperpolarisabilité de (2E)–3–(3–chlorophényl) prop–2–énoïque anhydride et de (2E)–3–phénylprop–2–énoïque anhydride, utilisant la DFT avec la fonctionnelle B3LYP et la base d'orbitales atomiques 6–311++G(d,p). Une corrélation entre la première hyperpolarisabilité  $\beta$  et le  $\text{gap}|E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}|$  a été obtenue dans cette étude. Les valeurs des hyperpolarisabilités  $\beta$  obtenues sont de  $15.8 \times 10^{-30}$  et de  $12 \times 10^{-30}$  esu pour le (2E)–3–(3–chlorophényl)prop–2–énoic anhydride et (2E)–3–phénylprop–2–énoic anhydride, respectivement. Des mesures du moment dipolaire et de la polarisabilité utilisant la méthode de Kerr des d'anhydrides planes tels que les anhydrides maléique, succinique, citraconique, éthaconique, phtalique, naphthalique, et sur des anhydrides non plans tels que l'anhydride glutarique, diphénylique, et quinoléique ont été réalisées par Le Fèvre et Sundaram [16]. Utilisant la méthode des champs finis combinée avec des méthodes *ab initio* ; les composantes des tenseurs  $\alpha$  et  $\beta$  de molécules  $\text{N}_2$ , HCN, acétylène, et diacétylène ont été calculées par Fowler et Jameson [17].

Les valeurs théoriques précises des propriétés ONL sont difficiles à obtenir [18], comme le montrent certains calculs récents pour les systèmes moléculaires [19,20], où l'effet de la corrélation électronique est très important. De plus, des bases d'orbitales atomiques avec de nombreuses fonctions de polarisations et de diffuses sont nécessaires.

Dans le présent chapitre, nous rapportons une étude théorique de propriétés structurales et électriques d'une série d'anhydrides (**GA**, **BA**, **DDSA**, **HHA**, **NMA**, **PDA**, **PSA**, et **NTDA**) tels que le moment dipolaire, la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité du premier ordre après avoir réalisé l'optimisation de leurs géométries. Les énergies des orbitales moléculaires frontière et le gap énergétique obtenues par la DFT dans l'état fondamental en utilisant cinq fonctionnelles B3LYP [21], PBE0 [22], CAM-B3LYP [23],  $\omega$ B97X-D [24], et M06-2X [25] avec la base d'orbitales atomiques 6-311+G(d,p) ont été exposées avec leurs discussions détaillées. L'écart énergétique HOMO – LUMO est obtenu utilisant la fonctionnelle PBE0. Quelques anhydrides montrent une forte hyperpolarisabilité HRS, ce qui les rend de très bons candidats pour les dispositifs optiques et optoélectroniques.

### 3.2 Détails du calcul

La fonctionnelle CAM-B3LYP combinée avec la base d'orbitales atomiques 6-311+G(d,p) [26–28] implémentée dans Gaussian 09 [29] a été utilisée pour optimiser les géométries de ces anhydrides. Les structures de ces anhydrides et leurs orbitales moléculaires frontières ont été présentées par GaussView [30] et Avogadro [31]. Dans la Figure 7 et les Tableaux S1–S8, nous avons présenté nos résultats concernant les géométries optimisées et leurs coordonnées, respectivement. Ces géométries ont été utilisées pour prédire les propriétés électriques telles que le moment dipolaire  $\mu$ , la polarisabilité moyenne  $\alpha$ , l'anisotropie de la polarisabilité  $\Delta\alpha$ , et la première hyperpolarisabilité statique  $\beta$  en utilisant les fonctionnelles B3LYP, PBE0, CAM-B3LYP,  $\omega$ B97X-D, et M06-2X. Le moment dipolaire total est défini comme suit:

$$\mu = \sqrt{(\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)} \quad (3.1)$$

Pour la polarisabilité  $\alpha$ , nous nous intéressons à la polarisabilité moyenne  $\langle\alpha\rangle$  et à l'anisotropie de la polarisabilité  $\Delta\alpha$ .  $\langle\alpha\rangle$  a été calculée à partir des composantes  $\alpha_{ii}$  comme [32]

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3} \sum_{i=x,y,z} \alpha_{ii} \quad (3.2)$$

la polarisabilité moyenne est le tiers de la trace de la matrice  $\alpha$

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (3.3)$$

Autrement, l'équation correspondante au calcul de l'anisotropie de la polarisabilité est comme suit:

$$\Delta \alpha = \left[ \frac{1}{2} [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{xx} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2] \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.4)$$

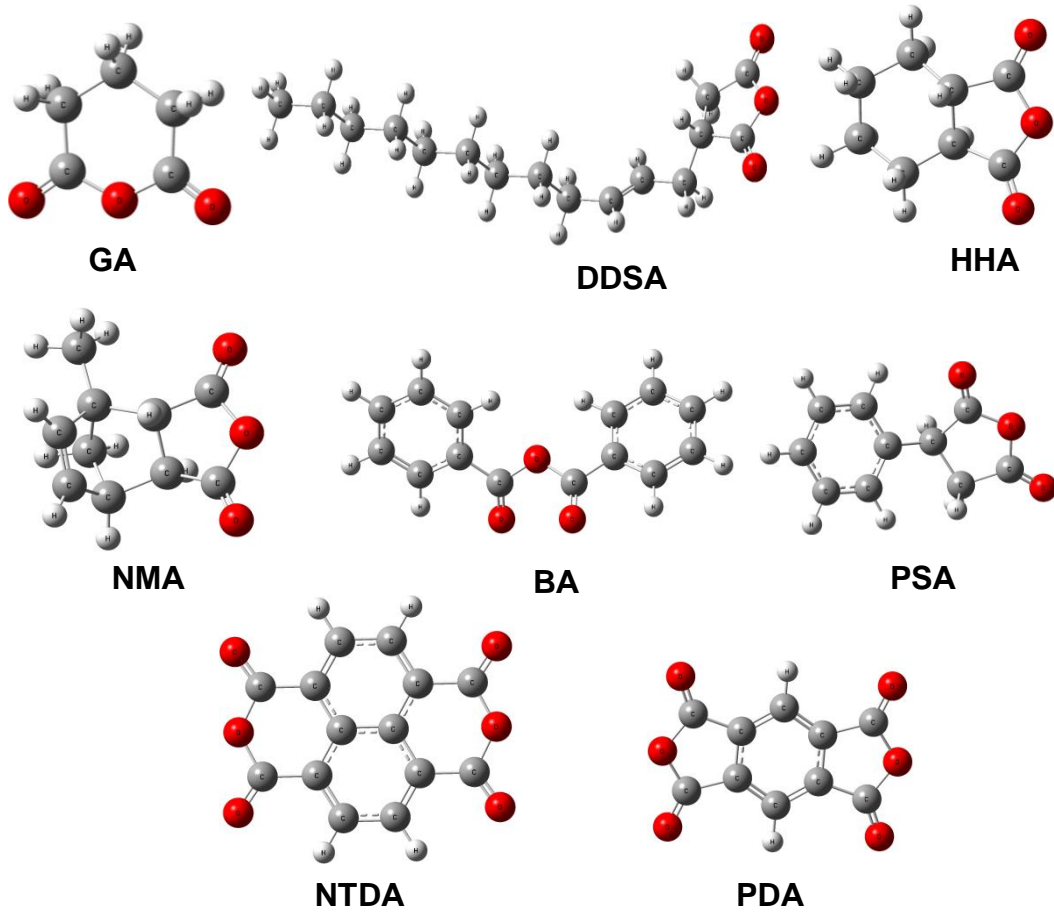
Pour la première hyperpolarisabilité statique  $\beta$ , nous nous intéressons aux valeurs de la génération de second harmonique induite par le champ électrique EFISHG  $\beta_{//}$  et aux phénomènes de diffusion hyper Rayleigh (acronyme anglais usuel HRS pour hyper Rayleigh Scattering)  $\beta_{\text{HRS}}$ . L'adéquation des fonctionnelles d'échange-corrélation (XC) corrigées pour prédire  $\alpha$  et  $\beta$  est confirmée dans plusieurs études [33,34].  $\beta_{//}$  est la quantité centrale de l'hyperpolarisabilité, le vecteur  $\beta$  projeté le long de l'axe du moment dipolaire est calculé à l'aide de la formule suivante,

$$\beta_{//}(-2\omega, \omega, \omega) = \frac{1}{5} \sum_i \frac{\mu_i}{|\vec{\mu}|} \sum_j (\beta_{ijj} + \beta_{jij} + \beta_{jji}) \quad (3.5)$$

Dans les limites statiques, le composant  $\beta_{ijj} = \beta_{jij} = \beta_{jji}$  et ainsi de suite,

$$\beta_{//} = \frac{3}{5} \sum_{i=x,y,z} \frac{\mu_i \beta_i}{|\vec{\mu}|} \quad (3.6)$$

$|\vec{\mu}|$  est la norme du moment dipolaire,  $\mu_i$  et  $\beta_i$  sont les composantes des vecteurs  $\mu$  et  $\beta$ .  $\beta_{\text{HRS}}$  est liée à l'intensité HRS pour une lumière incidente non polarisée et l'observation de la lumière diffusée faite perpendiculairement au plan de propagation [35].



**Figure 3.1 :** Les structures optimisées des anhydrides étudiés utilisant le niveau CAM–B3LYP/6–311+G(d,p).

### 3.2.1 Détails du calcul de $\beta_{\text{HRS}}$

$$|\beta_{\text{HRS}}| = \sqrt{\langle \beta_{\text{HRS}}^2 \rangle} = \sqrt{\langle \beta_{\text{ZZZ}}^2 \rangle + \langle \beta_{\text{ZXX}}^2 \rangle} \quad (3.7)$$

et

$$\text{DR} = \frac{I_{\text{VV}}^{2\omega}}{I_{\text{HV}}^{2\omega}} = \frac{\langle \beta_{\text{ZZZ}}^2 \rangle}{\langle \beta_{\text{ZXX}}^2 \rangle} \quad (3.8)$$

Ces invariants  $\langle \beta_{\text{ZZZ}}^2 \rangle$  et  $\langle \beta_{\text{ZXX}}^2 \rangle$  sont des moyennes orientationnelles du tenseur, et calculés sans supposer les conditions de Kleinman.  $\langle \beta_{\text{ZZZ}}^2 \rangle$  et  $\langle \beta_{\text{ZXX}}^2 \rangle$  sont définies comme [35]:

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

$$+ \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\varepsilon\varepsilon\eta} + \frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\varepsilon}^2 + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\varepsilon} \beta_{\eta\zeta\varepsilon} \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} \langle \beta_{XZZ}^2 \rangle &= \frac{1}{35} \sum_{\zeta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta}^2 + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\eta\eta} - \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\eta\eta\zeta} + \frac{8}{105} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta}^2 \\ &\quad + \frac{3}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\eta}^2 - \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\eta\zeta\zeta} + \frac{1}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\eta} \beta_{\zeta\varepsilon\varepsilon} \\ &\quad - \frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\eta\varepsilon\varepsilon} + \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\varepsilon}^2 - \frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\varepsilon} \beta_{\eta\zeta\varepsilon} \end{aligned} \quad (3.10)$$

Les expressions complètes de  $\beta_{\text{HRS}}$  se trouvent dans la référence [35]:

$$\sqrt{\langle \beta_{\text{HRS}}^2 \rangle} = \sqrt{\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle + \langle \beta_{ZZX}^2 \rangle} \quad (3.11)$$

Pour l'invariant  $\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle$ :

$$\begin{aligned} \langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle &= \frac{1}{7} \sum_{\zeta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta}^2 + \frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta}^2 + \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\eta\eta} + \frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\eta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\zeta\eta} \\ &\quad + \frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\eta\eta\zeta} + \frac{1}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\eta\zeta\zeta}^2 + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\eta\varepsilon\varepsilon} \\ &\quad + \frac{1}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\eta\zeta\zeta} \beta_{\eta\varepsilon\varepsilon} \\ &\quad + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\varepsilon\varepsilon\eta} + \frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\varepsilon}^2 + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\varepsilon} \beta_{\eta\zeta\varepsilon} \end{aligned} \quad (3.12)$$

Pour l'invariant  $\langle \beta_{XZZ}^2 \rangle$ :

$$\begin{aligned} \langle \beta_{XZZ}^2 \rangle &= \frac{1}{35} \sum_{\zeta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta}^2 + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\eta\eta} - \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\eta\eta\zeta} + \frac{8}{105} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta}^2 \\ &\quad + \frac{3}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\eta}^2 - \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\eta\zeta\zeta} + \frac{1}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\eta} \beta_{\zeta\varepsilon\varepsilon} \\ &\quad - \frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\eta\varepsilon\varepsilon} + \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\varepsilon}^2 - \frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\varepsilon} \beta_{\eta\zeta\varepsilon} \end{aligned} \quad (3.13)$$

Après, nous détaillons chaque somme séparément:

$$\frac{1}{7} \sum_{\zeta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta}^2 = \frac{1}{7} [\beta_{xxx}^2 + \beta_{yy}^2 + \beta_{zzz}^2] \quad (3.14)$$

$$\frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta}^2 = \frac{4}{35} [\beta_{xxy}^2 + \beta_{xxz}^2 + \beta_{yyx}^2 + \beta_{yyz}^2 + \beta_{zzx}^2 + \beta_{zzy}^2] \quad (3.15)$$

$$\begin{aligned} & \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\eta\eta} \\ &= \frac{2}{35} [\beta_{xxx} \beta_{xyy} + \beta_{xxx} \beta_{xzz} + \beta_{yyy} \beta_{yzz} + \beta_{yyy} \beta_{yxx} + \beta_{zzz} \beta_{zxx} \\ &+ \beta_{zzz} \beta_{zyy}] \end{aligned} \quad (3.16)$$

$$\begin{aligned} & \frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\eta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\zeta\eta} \\ &= \frac{4}{35} [\beta_{xyy} \beta_{yyx} + \beta_{yxx} \beta_{xxy} + \beta_{zxx} \beta_{xxz} + \beta_{zyy} \beta_{yyz} + \beta_{yzz} \beta_{zzy} + \beta_{xzz} \beta_{xxz}] \\ &= \frac{4}{35} [\beta_{xyy}^2 + \beta_{yxx}^2 + \beta_{zxx}^2 + \beta_{zyy}^2 + \beta_{yzz}^2 + \beta_{xzz}^2] \end{aligned} \quad (3.17)$$

$$\begin{aligned} & \frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\eta\eta\zeta} \\ &= \frac{4}{35} [\beta_{xxx} \beta_{yyx} + \beta_{xxx} \beta_{zxx} + \beta_{yyy} \beta_{xxy} + \beta_{yyy} \beta_{zzy} + \beta_{zzz} \beta_{xxz} \\ &+ \beta_{zzz} \beta_{yyz}] \end{aligned} \quad (3.18)$$

$$\frac{1}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\eta\zeta\zeta}^2 = \frac{1}{35} [\beta_{xyy}^2 + \beta_{xzz}^2 + \beta_{yxx}^2 + \beta_{yzz}^2 + \beta_{zxx}^2 + \beta_{zyy}^2] \quad (3.19)$$

$$\begin{aligned} & \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\eta\varepsilon\varepsilon} \\ &= \frac{4}{105} [\beta_{xxy} \beta_{yzz} + \beta_{xxz} \beta_{zyy} + \beta_{yyx} \beta_{xzz} + \beta_{yyz} \beta_{zxx} + \beta_{zzx} \beta_{xyy} + \beta_{zzy} \beta_{yxx}] \\ &= \frac{4}{105} [2 \beta_{xxy} \beta_{yzz} + 2 \beta_{xxz} \beta_{zyy} + 2 \beta_{yyx} \beta_{xzz}] \\ &= \frac{8}{105} [\beta_{xxy} \beta_{yzz} + \beta_{xxz} \beta_{zyy} + \beta_{yyx} \beta_{xzz}] \end{aligned} \quad (3.19)$$



$$\frac{1}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\eta\zeta\zeta} \beta_{\eta\varepsilon\varepsilon} = \frac{2}{105} [\beta_{xxy}\beta_{xzz} + \beta_{yxx}\beta_{yzz} + \beta_{zxx}\beta_{zyy}] \quad (3.20)$$

$$\begin{aligned} \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\varepsilon\varepsilon\eta} \\ = \frac{4}{105} [\beta_{xxy}\beta_{zzy} + \beta_{xxz}\beta_{yyz} + \beta_{yyx}\beta_{zzx} + \beta_{yyz}\beta_{xxz} + \beta_{zzx}\beta_{yyx} + \beta_{zzy}\beta_{xxy}] \\ = \frac{8}{105} [\beta_{xxy}\beta_{zzy} + \beta_{xxz}\beta_{yyz} + \beta_{yyx}\beta_{zzx}] \end{aligned} \quad (3.21)$$

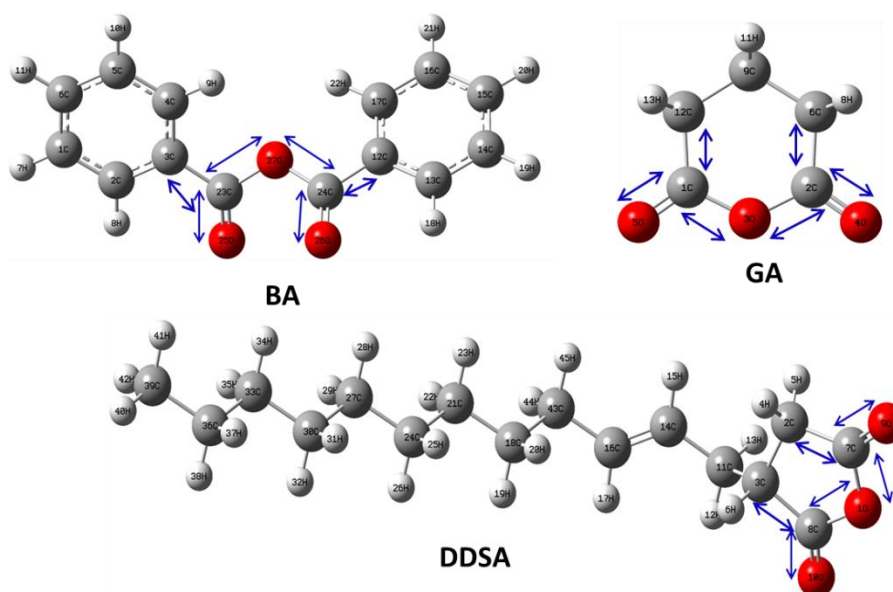
$$\frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\varepsilon}^2 = \frac{2}{105} [\beta_{xyz}^2 + \beta_{xzy}^2 + \beta_{yxz}^2 + \beta_{yzx}^2 + \beta_{zxy}^2 + \beta_{zyx}^2] = \frac{12}{105} \beta_{xyz}^2$$

$$\frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\varepsilon} \beta_{\eta\varepsilon\zeta} = \frac{24}{105} \beta_{xyz}^2 \quad (3.22)$$

et la même chose pour le deuxième terme  $\langle \beta_{xzz}^2 \rangle$ .

### 3.3 Propriétés structurales

La détermination des paramètres structuraux avec précision pour des molécules à des propriétés physico-chimiques joue un rôle crucial où les propriétés électroniques dépendant de la géométrie de la molécule. Les paramètres géométriques (Figure 3.2 et Figure 3.3) ont été obtenus pour des géométries optimales, c'est-à-dire, des structures à des énergies les plus basses. Dans notre cas d'anhydrides, les géométries pour chacun des anhydrides ont été optimisées avec la fonctionnelle CAM-B3LYP et la base d'orbitales atomiques 6-311+G(d,p). Elles sont caractérisées par des calculs de fréquences. Toutes les fréquences des géométries optimisées sont positives. Les structures des anhydrides recueillies (**GA**, **BA**, **DDSA**, **PDA**, **HHA**, et **NTDA**) ont été comparées avec celles de l'expérimentale et d'autres résultats théoriques dans la littérature. Tous les résultats des anhydrides (**GA**, **BA**, **DDSA**, **PDA**, **HHA**, et **NTDA**) sont présentés dans les Tableaux 3.2–3.5, la Figure 3.2, et la Figure 3.3.



**Figure 3.2 :** Structures des anhydrides **BA**, **GA**, et **DDSA** présentées avec leurs distances et angles étudiées avec le niveau CAM-B3LYP/6-311+G(d,p).

### 3.3.1 Distances de liaisons

Pour les distances de liaisons (Figure 3.2 et Figure 3.3), nous intéressons plutôt à l'analyse des valeurs des liaisons qui forment la fonction anhydride OC–O–CO, et les liaisons C–C frontières au fragment anhydride OC–O–CO. Cette fonction anhydride nous a semblé particulièrement adaptée, car elle caractérise nos composés d'anhydrides. On note que le fragment OC–O–CO peut engendrer un grand moment dipolaire à l'anhydride et cet aspect a été exploité par Kishikawa *et al.* [36].

**Tableau 3.1 :** Paramètres structuraux de **BA** obtenus au niveau CAM–B3LYP/6–311+G(d,p); comparaison avec des résultats théoriques (B3LYP/6–311G(d,p)) et des paramètres expérimentaux (les rayons–X), (distances en (Å), angles en (°)).

	CAM–B3LYP	rayons X <sup>a</sup>		CAM–B3LYP	rayons X <sup>a</sup>
Longueur de liaison (Å)			Angles (°)		
O24=C26	1.191 (1.197 <sup>a</sup> )	1.201	∠C23–O27–C24	120.55 (120.09 <sup>a</sup> )	122.90
O27–C23	1.384 (1.396 <sup>a</sup> )	1.390	∠O26–C24–O27	122.36 (122.26 <sup>a</sup> )	122.88
O27–C24	1.384 (1.395 <sup>a</sup> )	1.395	∠O26–C24–O12	125.67 (125.72 <sup>a</sup> )	126.28
O25=C23	1.191 (1.197 <sup>a</sup> )	1.200	∠O27–C24–C12	111.88 (111.95 <sup>a</sup> )	110.79
C24–C12	1.481 (1.479 <sup>a</sup> )	1.347	∠O25–C23–C27	122.36 (122.27 <sup>a</sup> )	123.85
C23–C3	1.481 (1.480 <sup>a</sup> )	1.467	∠O25–C23–O3	125.67 (126.01 <sup>a</sup> )	125.07
			∠O27–C23–C3	111.88 (111.66 <sup>a</sup> )	111.02
Angle dièdre (°)					
	CAM–B3LYP		rayons–X <sup>a</sup>		
∠O26–C24–O27–C23	–31.83		17.2		
∠O25–C23–O27–C24	–31.83		17.2		
∠O25–C23–O25–C24	–53.26473		25.1		

<sup>a</sup> Résultats obtenus avec le niveau B3LYP/6–311G(d,p) [37]

Utilisant la fonctionnelle CAM–B3LYP et la base d'orbitales atomiques 6–311+G(d,p), les distances de liaisons O24–C26 et O25–C23 de la fonction anhydride pour le **BA** est de 1.191 Å (Figure 3.2). Leurs valeurs obtenues expérimentalement avec les rayons–X est de 1.20 Å [37]. Un écart de  $9 \times 10^{-3}$  Å a été obtenu par rapport aux résultats expérimentaux. On note que nos résultats théoriques ont été obtenus sur des systèmes isolés, en phase gazeuse et à 0 K (pas de dépendance explicite en température dans le calcul de l'énergie et des fonctions propres) tandis que les mesures expérimentales de la diffraction des rayons–X sont réalisées sur des systèmes d'anhydrides à l'état solide et généralement à une température ambiante. Maja *et al.* [37] ont trouvé exactement les mêmes valeurs utilisant le niveau B3LYP/6–311G(d,p) en comparaison avec nos valeurs de liaisons O–C calculées avec CAM–B3LYP. Les auteurs ont montré que les calculs structuraux au niveau DFT pour le **BA** en phase gazeuse révèlent une structure globale similaire à celle observée à l'état solide [37], et sont par ailleurs pas surprenantes. Aussi, Maja *et al.* ont montré que les effets de compactage cristallin sont négligeables par rapport à la structure observée à l'état fondamental dans la phase solide. Malgré l'utilisation généralisée des anhydrides, très peu d'anhydrides diaryliques, c'est-à-dire des dérivés de l'anhydride benzoïque **BA**, ont été caractérisés cristallographiquement [37–46].

Les longueurs de liaisons C24–C12 et C23–C3 de **BA** obtenues au niveau B3LYP/6–311G(d,p) (1.481 Å) sont presque identiques à celles obtenues au niveau B3LYP (1.480 Å).

Une différence de longueur maximale de  $10^{-3}$  Å a été obtenue. On note que les calculs au niveau DFT utilisant les fonctionnelles CAM-B3LYP et B3LYP [37] sont en accord avec les données expérimentales (rayons-X) [37].

**Tableau 3.2 :** Paramètres structuraux de l'anhydride **GA** obtenus avec le niveau CAM-B3LYP/6-311+G(d,p); comparaison avec des paramètres expérimentaux (rayons-X), (distances en (Å), angles en (°)).

	CAM-B3LYP	rayons-X <sup>a</sup>		CAM-B3LYP	rayons-X <sup>a</sup>
Longueur de liaison (Å)			Angles (°)		
C1=O5	1.188	1.197	∠O5-C1-O3	117.60	115.69
C1-O3	1.374	1.383	∠O4-C2-O3	117.60	115.9
C2-O3	1.374	1.394	∠C1-O3-C2	126.42	124.43
C2=O4	1.189	1.188	∠O5-C1-C12	122.79	126.2
C1-C12	1.506	1.481	∠O4-C2-C6	122.79	126.1
C2-C6	1.506	1.485			
Angles dièdre (°)					
∠O5-C1-O3-C2			179.79		
∠O4-C2-O3-C1			179.75		

<sup>a</sup> Résultats des rayons-X [47]

Pour le **GA**, les distances de liaisons C=O (C2=O4 et C1=O5) (Tableau 3.2 et Figure 3.2) sont de l'ordre de 1.189 et 1.188 Å, respectivement. Leurs valeurs obtenues expérimentalement sont de l'ordre de 1.197 et de 1.188 Å, respectivement, obtenues avec les rayons-X [47]. En effet, ces résultats restent en bon accord avec ceux des longueurs de liaison C=O observées dans les structures cristallines des composés apparentés [48,49]. Les différences dans les longueurs des liaisons C=O existant entre les structures discutées peuvent être justifiées par les différentes interactions intermoléculaires présentes dans le réseau du cristal. Les liaisons O-C (O3-C2 et O3-C1) sont de l'ordre de 1.374 Å. Les valeurs de ces liaisons sont proches l'une de l'autre. Leurs valeurs obtenues expérimentalement sont de l'ordre de 1.38 et de 1.39 Å pour O3-C2 et O3-C1 obtenues avec les rayons-X [47], respectivement. La longueur de liaisons C2-C6 et C1-C12 obtenue au niveau CAM-B3LYP (1.506 Å) sont comparables à celles obtenues avec les rayons-X (1.48 Å) par Stefanowics et al. [47]. Une différence de longueur maximale de  $2 \times 10^{-2}$  Å a été obtenue. Dans le cas de l'anhydride **DDSA**, les liaisons O9=C7 et O10=C8 (Figure 3.2) sont de l'ordre de 1.188 et 1.189 Å, respectivement. Leurs valeurs obtenues expérimentalement sont de l'ordre de 1.38 et de 1.39 Å, respectivement obtenues avec les rayons-X [50], respectivement. La comparaison a été faite avec l'anhydride succinique [50]. Les auteurs ont montré que les valeurs des distances C-O et O=C sont en accord avec celles de l'anhydride maléique. Dans le cas de

l'anhydride **HHA**, les distances de C=O (C1=O5 et C2=O4) (Figure 3.3) sont de l'ordre de 1.184 Å. Leur valeur obtenue expérimentalement est 1.193 Å [51], et donc un accord acceptable a été obtenu entre les valeurs théoriques et expérimentales. Ces longueurs de liaisons pour l'**HHA** sont en accord avec les données géométriques pour l'anhydride maléique [52] et leurs dérivés [53,54]. Les valeurs dans ce travail pour l'**HHA** sont en accord avec celles obtenues par Cossu *et al.* [55].

Les distances de C=O (C17=O18 et C7=O10) (Figure 3.5) pour le **PDA** (Figure 3.3) sont de l'ordre de 1.182 Å. Leurs valeurs obtenues expérimentalement par les rayons-X sont de l'ordre de 1.182 et 1.187 Å, respectivement. Un bon accord a été obtenu entre les valeurs théoriques et expérimentales [56]. Les liaisons C17-O11 et O11-C7 sont de l'ordre de 1.385 Å. Une différence de  $2 \times 10^{-2}$  Å a été obtenue avec celle de l'expérimentale [56].

Un bon accord a été obtenu dans le cas de l'anhydride **NTDA** pour les distances en comparaison avec celle de la structure cristalline [57]. Des valeurs similaires ont été rapportées dans d'autres études expérimentales pour des composés similaires [58–60]. Ces études montrent la courte distance de la fonction carbonyle C=O qui varie entre 1.18 et 1.2 Å (Figure 3.3). Dans notre étude théorique, et utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP, cette liaison (C21=O24 et C22=O23) est de 1.194 Å.

**Tableau 3.3 :** Paramètres structuraux de l'anhydride **DDSA** obtenus avec le niveau CAM-B3LYP/6-311+G(d,p); comparaison avec des résultats expérimentaux obtenus (rayons-X), (distances en (Å), angles en (°)).

	CAM-B3LYP	rayons-X <sup>a</sup>		CAM-B3LYP	rayons-X <sup>a</sup>
Longueur de liaison (Å)			Angles (°)		
O9=C7	1.188	1.19	∠O9-C7-C2	129.51	130.3
C7-O1	1.392	1.38	∠O9-C7-O1	121.61	119.6
O1-C8	1.389	1.37	∠C7-O1-C8	111.35	110.1
O10=C8	1.189	1.19	∠O1-C8-O10	121.61	119.2
C7-C2	1.517	1.47	∠O10-C8-C3	128.92	130.4
C8-C3	1.524	1.48			
Angles dièdre (°)					
∠O10-C8-O1-C7			174.69		
∠O9-C7-O1-C8			176.58		

<sup>a</sup> Résultats des rayons-X [50]

### 3.3.2 Angles de valence

À l'examen des valeurs des angles de valence des géométries optimisées de nos huit anhydrides étudiés dans ce travail, on note un bon accord entre nos valeurs obtenues par la DFT utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP et celles obtenues théoriquement utilisant d'autres fonctionnelles DFT [37] et expérimentalement mesurés par les rayons-X [51–56]. Pour les angles de valence, nous intéressons aux angles  $\angle\text{O-C-C}$  et  $\angle\text{O-C-O}$  pour chaque anhydride. Les angles de valence  $\angle\text{O26-C24-O27}$  et  $\angle\text{O25-C23-C27}$  dans le **BA** sont  $122.36^\circ$  (Figure 3.2). Leurs valeurs expérimentales sont de l'ordre de  $122.88$  et  $123.85^\circ$  [37]. Des valeurs presque exactes ( $122^\circ$ ) ont été rapportées par Maja *et al.* [37] utilisant la méthode B3LYP. Ces résultats montrent la fiabilité de nos calculs. Les angles de liaisons  $\angle\text{O26-C24-O12}$  et  $\angle\text{O25-C23-O3}$  sont de la même valeur ( $125.67^\circ$ ). Un écart de un degré ( $1^\circ$ ) est noté dans ce cas [37]. Dans le même fragment OC-O-CO de **BA**, les angles de valence  $\angle\text{O27-C24-C12}$  et  $\angle\text{O27-C23-C3}$  (Figure 3.2) sont proches l'une de l'autre et montrent une valeur de  $111.88^\circ$ . Un excellent accord ( $\leq 5 \times 10^{-2}$ ) a été obtenu par les expérimentateurs [37]. Dans l'anhydride **GA**, les angles  $\angle\text{O4-C2-O3}$  et  $\angle\text{O5-C1-O3}$  sont  $117.60^\circ$  (Figure 3.2), leurs valeurs obtenues expérimentalement par Stefanowics *et al.* [47] sont de l'ordre de  $115.69$  et  $115.9^\circ$ , respectivement. L'angle  $\angle\text{C1-O3-C2}$  est  $126.42$  et  $124.43^\circ$  obtenus par la fonctionnelle CAM-B3LYP et expérimentalement par les rayons-X [47], respectivement. Et donc, un excellent accord a été obtenu. Koer *et al.* ont montré que dans le  $\beta$ -anhydride chloroglutarique, l'angle de valence  $\angle\text{C-O-C}$  est de  $123^\circ$ . Les angles de valence du **PDA** calculés par le niveau CAM-B3LYP/6-311+G(d,p) sont en accord avec les données expérimentales [56]. Les angles  $\angle\text{O18-C17-O11}$  et  $\angle\text{O11-C7-O10}$  du fragment anhydride sont de  $122.9 \text{ \AA}$  (Figure 3.3). Leurs valeurs expérimentales des rayons-X sont de  $121.6 \text{ \AA}$  [51], et donc un bon accord a été obtenu entre les valeurs théoriques et expérimentales. La même constatation a été achevée pour les angles  $\angle\text{O18-C17-C2}$  et  $\angle\text{O10-C7-C1}$ , où leurs valeurs sont de l'ordre de  $129.9$  et  $131.2^\circ$  obtenues par le niveau CAM-B3LYP/6-311+G(d,p) et les rayons-X, respectivement. Ben Fredj *et al.* [56] ont montré que les angles de valence  $\angle\text{O4-C2-O3}$  et  $\angle\text{C1-O3-C2}$  sont  $121.0$  et  $107.6^\circ$ , respectivement, dans le cas d'**HHA** (Figure 3.3). Nos résultats pour les mêmes angles de liaisons  $\angle\text{O4-C2-O3}$  et  $\angle\text{C1-O3-C2}$  sont  $121.76$  et  $110.96^\circ$  avec le niveau CAM-B3LYP/6-311+G(d,p). Un excellent accord a été obtenu dans le cas de  $\angle\text{O4-C2-O3}$  où la différence n'est pas atteinte  $0.7^\circ$ . Parallèlement, plusieurs calculs semi-empiriques et *abinitio* ont été appliqués pour la

détermination de la géométrie moléculaire de ce composé [62]. Ces calculs [62] confirment le bon accord entre les valeurs théoriques et celles des rayons-X.

**Tableau 3.4 :** Paramètres structuraux de l'anhydride **HHH** obtenus avec le niveau CAM-B3LYP/6-311+G(d,p); comparaison avec des paramètres expérimentaux (rayons-X), (distances en (Å), angles en (°)).

	CAM-B3LYP	rayons-X <sup>a</sup>		CAM-B3LYP	rayons X <sup>a</sup>
Longueur de liaison (Å)			Angles (°)		
C1=O5	1.184	1.193	∠O5-C1-O3	121.76	
C2=O4	1.184	1.933	∠O4-C2-O3	121.76	121.0
C1-O3	1.392	1.399	∠C1-O3-C2	110.96	107.6
C2-O3	1.392	1.396	∠O5-C1-C18	131.30	
C1-C18	1.506	1.480	∠O4-C2-C20	131.30	
C2-C20	1.506	1.474			
Angles dièdre (°)					
∠O3-C2-C20-C18	-8.52	-2.3			
∠C1-O3-C2-C20	11.33	2.9			
∠O5-C1-C3-C2	-170.26				
∠O4-C2-C3-C1	-170.26				

<sup>a</sup>Résultats des rayons-X [63]

Pour le **DDSA**, les angles  $\angle O9-C7-C2$  et  $\angle O10-C8-C3$  sont  $129.51$  et  $128.92^\circ$  (Figure 3.2), respectivement, obtenues par le niveau CAM-B3LYP/6-311+G(d,p). Leurs valeurs expérimentales sont  $130.4$  et  $130.4^\circ$ , respectivement [50]. Les angles  $\angle O9-C7-O1$  et  $\angle O1-C8-O10$  sont  $121.61^\circ$ . Les valeurs expérimentales obtenues par les rayons-X sont  $119.6$  et  $119.2^\circ$ , respectivement. Un bon accord a été obtenu entre les résultats de la DFT et ceux des rayons-X. L'angle  $\angle C7-O1-C8$  située dans le même fragment OC-O-CO est de  $111.35$  et  $110.1^\circ$ , obtenue par la DFT utilisant la CAM-B3LYP/6-311+G(d,p) et les rayons-X [50], respectivement. Dans cette partie, les angles de valence sont en accord avec celles de l'anhydride maléique [50].

Un excellent accord a été obtenu dans le cas de l'anhydride **NTDA** pour les angles de valence en comparaison avec celles mesurées dans la structure cristalline [57]. Les angles de liaisons  $\angle O24-C21-O20$  et  $\angle O20-C22-O23$  (Figure 3.3) calculées par la CAM-B3LYP et expérimentalement par les rayons-X [57] sont les mêmes ( $118.4^\circ$ ). Ce qui montre la fiabilité de nos choix de la fonctionnelle CAM-B3LYP pour l'optimisation des géométries de ces anhydrides. Les angles de valence  $\angle O24-C21-C6$  et  $\angle O23-C22-C8$  sont  $124.9$  et  $124.9^\circ$  (Figure 3.3), respectivement. Leurs valeurs expérimentales sont  $124.5$  et  $125.0^\circ$  [57], respectivement.

**Tableau 3.5 :** Paramètres structuraux de l'anhydride **PDA** obtenus avec le niveau CAM-B3LYP/6-311+G(d,p); comparaison avec des résultats expérimentaux (rayons-X), (distances en (Å), angles en (°)).

	CAM-B3LYP	rayons X <sup>a</sup>		CAM-B3LYP	rayons X <sup>a</sup>
Longueur de liaison (Å)			Angles (°)		
O18=C17	1.182	1.182	∠O18-C17-C2	129.9	131.3
C17-O11	1.385	1.408	∠O18-C17-O11	122.9	121.6
O11-C7	1.385	1.401	∠C17-O11-C7	110.9	110.4
C7=O10	1.182	1.187	∠O11-C7-O10	122.9	121.3
C17-C2	1.486	1.487	∠O10-C7-C1	131.2	121.8
C1-C7	1.486	1.484			
Angles dièdre (°)					
∠O18-C17-O11-C7			179.99		
∠O10-C7-O11-C17			-179.99		

<sup>a</sup> Résultats des rayons-X [56]

### 3.3.3 Angles dièdres

Dans le cas d'**HHA**, les des angles dièdres  $\angle O3-C2-C20-C18$ , et  $\angle C1-O3-C2-C20$  indiqués dans la Figure 3.3 s'écartent sensiblement des valeurs qui montre la planéité de cette partie. Leurs valeurs sont de l'ordre de  $-8.52$  et  $11.33^\circ$ , respectivement. Les valeurs de ces angles dièdres obtenues expérimentalement sont de l'ordre de  $-2.3$  et  $2.9^\circ$  [63], respectivement. La même constatation a été montrée pour les angles dièdres du cycle benzénique par Ben Fredj *et al.* [63]. Les auteurs ont montré que les angles de torsions du fragment anhydride s'écartent sensiblement des valeurs du cyclohexène [51]. Nous pouvons supposer que les écarts sont un indice de déformation par rapport aux dérivés de cyclohexène non déformés, et que les différences représentent les déformations angulaires par rapport aux conformations idéales.

Les angles dièdres dans le **PDA** montrent la planéité de cette structure. Les valeurs des angles  $\angle O18-C17-O11-C7$  et  $\angle O10-C7-O11-C17$  sont de l'ordre de  $180^\circ$  (Figure 3.3) qui montrent la planéité du fragment  $O=C-O-O=C$ . Le **PDA** présente des différences faibles mais significatives dans les écarts par rapport à la planéité comme le montre la Figure 3.3. En effet, le cycle de benzène est plan (un écart ne dépasse pas  $10^{-3}^\circ$ ), mais la partie du fragment anhydride s'écarte à la planéité d'une erreur jusqu'à  $9 \times 10^{-3}^\circ$  [46]. Maja *et al.* [37] ont montré que les deux cycles aromatiques reliés au fragment anhydride  $O-C-O-C-O$  de l'anhydride benzoïque **BA** ne sont pas vraiment sur le même plan, où les valeurs des angles de torsions sont  $17.2^\circ$  mesurée par les rayons-X [37]. Les valeurs calculées par la CAM-B3LYP



des angles  $\angle O26-C24-O27-C23$  et  $\angle O25-C23-O27-C24$  de **BA** sont de l'ordre de  $-31.83^\circ$  (Figure 3.2). Un accord acceptable a été obtenu. L'angle dièdre  $\angle O25-C23-O25-C24$  entre les deux fonctions carbonyle C=O (C24=O26 et C25=O23) est  $-53.26^\circ$ . Leur valeur mesurée est de  $25.1^\circ$  (Figure 3.2). Cette différence est due aux conditions des mesures expérimentales et aussi à la paramétrisation de la fonctionnelle CAM-B3LYP. Nos valeurs des angles de torsion pour le **GA** montrent la planéité du fragment anhydride O-C-O-C-O. Les valeurs sont de l'ordre de  $179.79$  et de  $179.75^\circ$  pour les angles  $\angle O5-C1-O3-C2$  et  $\angle O4-C2-O3-C1$  (Figure 3.2). Vu les résultats théoriques obtenus par la DFT utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP, on conclut qu'il y a une similitude entre nos résultats et ceux obtenus expérimentalement.

Dans le cas de l'**HHA**, on remarque que les angles de torsions  $\angle O3-C2-C20-C18$  et  $\angle C1-O3-C2-C20$  sont  $-8.52$  et  $11.33^\circ$  (Figure 3.3). Leurs valeurs expérimentales sont  $-2.3$  et  $2.9^\circ$  [63]. Les angles de torsion s'écartent sensiblement des valeurs correspondantes mesurées par les rayons-X [63]. Cela indique que la distorsion des angles de torsions par rapport aux certains angles de liaisons, où une très légère différence est détectée dans la phase cristalline est sans aucun doute due aux forces de la cristallisation. Le compactage cristallin d'**HHA** dans la cellule unitaire a été étudié par Ben Fredj *et al.* [64], et montre des interactions non liées de type dipôle-dipôle entre les dipôles électriques locaux des groupes carbonyle C=O. Dans notre cas de l'**HHA**, les carbonyles sont C2=O4 et C1=O5 (Figure 3.3). Les valeurs des angles de torsions montrent que l'**HHA** est légèrement non planaire, plissé au niveau de l'atome O3. La même constatation a été montrée dans l'étude cristalline de l'**HHA** [63].

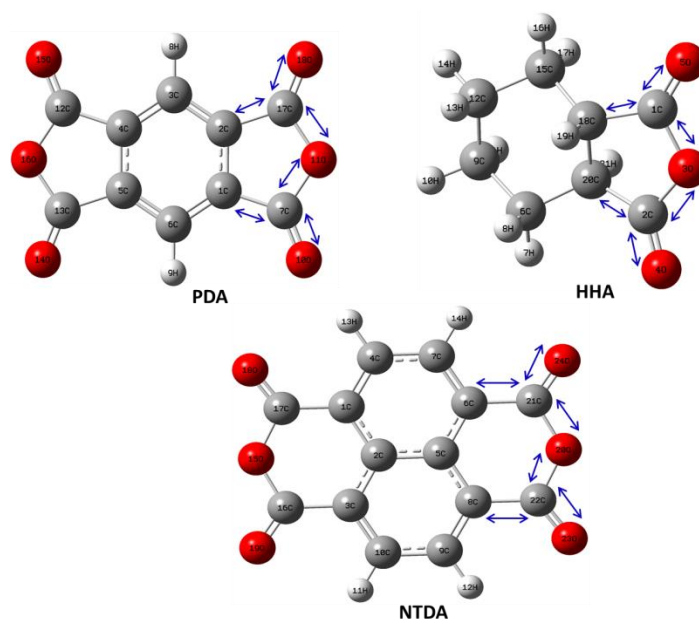
**Tableau 3.6 :** Paramètres structuraux de l'anhydride **NTDA** obtenus avec le niveau CAM-B3LYP/6-311+G(d,p); comparaison avec des paramètres expérimentaux (rayons-X), (distances en (Å), angles en (°)).

	CAM-B3LYP	rayons X <sup>a</sup>		CAM-B3LYP	rayons X <sup>a</sup>
Longueur de liaison (Å)			Angles (°)		
C21=O24	1.194	1.189 <sup>a</sup> 1.187 <sup>b</sup>	∠O24-C21-O20	118.4	118.4 <sup>a</sup>
C22=O23	1.194	1.182 <sup>a</sup> 1.185 <sup>b</sup>	∠O20-C22-O23	118.4	118.4 <sup>a</sup>
C21-O20	1.388	1.365 <sup>a</sup> 1.394 <sup>b</sup>	∠C21-O20-C22	126.2	126.8 <sup>a</sup>
C22-O20	1.388	1.375 <sup>a</sup> 1.339 <sup>b</sup>	∠O24-C21-C6	124.9	124.5 <sup>a</sup>
C6-C21	1.482	1.494 <sup>a</sup> 1.475 <sup>b</sup>	∠O23-C22-C8	124.9	125.0 <sup>a</sup>
C8-C22	1.482	1.494 <sup>a</sup> 1.480 <sup>b</sup>			
Angles dièdre (°)					
∠O24-C21-O20-C22	179.9				
∠C23-O22-O20-C21	-179.9				
∠O21-C21-C6-C7	0.0				
∠O23-C22-C8-C9	0.0				

<sup>a</sup> Résultats des rayons-X [57]

<sup>b</sup> Résultats des rayons-X [58]

Les angles de torsions  $\angle O10-C8-O1-C7$  et  $\angle O10-C8-O1-C7$  (Figure 3.2) situées dans le **DDSA** sont 174.69 et 176.58°, respectivement. L'écart à la planéité ne dépasse pas 4 à 5°. Ce fragment est plan dans le cas de l'anhydride maléique [50]. Une petite déviation à la planéité de la partie succinique anhydride dans le **DDSA** est bien marquée dans les valeurs des angles dièdres, tandis que dans l'anhydride maléique, cette partie de la molécule est plane [50]. Ceci est dû au remplacement de la double liaison par une seule liaison dans le cas l'anhydride maléique. Potonski [65] dans leur étude des structures de l'anhydride succinique et les imides a montré que l'anhydride succinique est presque plan et en accord avec celle de l'expérimentale [66]. Ces comparaisons montrent le bon accord de nos résultats avec celle dans la littérature [50,65,66].



**Figure 3.3 :** Structures des anhydrides **PDA**, **NTDA**, et **HHA** présentées avec leurs distances et angles de valence obtenues au niveau CAM-B3LYP/6-311+G(d,p).

La planéité de l'anhydride **NTDA** et leur fragment O-C-O-C-O (Figure 3.3) est confirmée d'après les valeurs des angles de torsions qui sont nulles (0) ou 180°. Les mêmes constatations ont été montrés par Born *et al.* [67] dans leur étude de la structure cristalline de l'anhydride **NTDA** et le 5,6-dihydro-4a, 6a-phénanthrolène dionium.

### 3.4 Propriétés optiques linéaires et optiques nonlinéaires

#### 3.4.1 Moment dipolaire

Les interactions du champ électromagnétique dans divers milieux produisent de nouveaux champs modifiés en fréquence, phase, amplitude, ou autres caractéristiques des champs incidents résultant des propriétés ONL [68]. Au niveau moléculaire, l'application d'un champ électrique externe  $\vec{E}$ , de haute intensité induit des changements dans le moment dipolaire des molécules individuelles. Généralement, la notion de moment dipolaire repose sur l'existence de dipôles électrostatiques [68]. Il s'agit d'une répartition de charges électriques telles que le barycentre des charges positives et négatives qui ne coïncide pas l'une de l'autre. Le moment dipolaire est une quantité vectorielle, il possède un sens, une direction, et un module, qui est décrit par un vecteur ( $\vec{\mu}$ ). Cette propriété est exprimée en Coulomb.Mètre (C.m), mais on l'exprime souvent aussi en debye (D). Le facteur de conversion est alors:  $1 \text{ D} = 3.33564 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ .

**Tableau 3.7 :** Moment dipolaire  $\mu$ , polarisabilité moyenne  $\langle\alpha\rangle$ , anisotropie de la polarisabilité  $\Delta\alpha$ , l'hyperpolarisabilité  $\beta_{//}$ , l'hyperpolarisabilité  $\beta_{HRS}$ , et le rapport de dépolarisation DR de **PSA** obtenues au niveau PBE0 en utilisant plusieurs bases d'orbitales atomiques.

	$\mu$	$\langle\alpha\rangle$	$\Delta\alpha$	$\beta_{//}$	$\beta_{HRS}$ (DR)
6-31G	4.71	100.58	79.35	154.25	102.58 (6.06)
6-31G(d)	4.10	103.31	79.24	149.54	100.49 (5.91)
6-311G	4.75	106.69	77.36	195.12	126.54 (6.62)
6-311G(d)	4.19	109.05	78.04	197.25	128.36 (6.59)
6-31G(d,p)	4.09	103.99	79.49	151.24	102.08 (5.89)
6-311G(d,p)	4.17	109.86	78.14	199.85	131.21 (6.58)
6-31+G(d)	4.52	120.86	74.90	170.70	111.24 (6.67)
6-311+G(d)	4.56	121.05	75.38	156.57	101.94 (6.61)
6-31+G(d,p)	4.51	121.52	75.35	173.48	113.54 (6.68)
6-311+G(d,p)	4.53	121.78	75.72	161.19	105.05 (6.64)
cc-pVDZ	3.88	107.00	79.79	196.54	131.06 (6.26)
cc-pVTZ	4.18	116.77	78.36	183.45	119.88 (6.51)
cc-pVQZ	4.59	118.49	72.95	127.30	71.64 (6.08)
aug-cc-pVDZ	4.62	122.43	71.78	142.85	92.90 (6.60)
aug-cc-pVTZ	4.61	122.63	71.60	141.17	92.36 (6.71)

En utilisant les géométries de ces anhydrides optimisées précédemment avec le niveau de calcul CAM-B3LYP/6-311+G(d,p); les différents résultats sont regroupés dans les Tableaux 3.7–3.10 et les Figures 3.6–3.10. Les différentes composantes du moment dipolaire totale  $\mu_{tot}$  et leurs contributions  $\mu_x$ ,  $\mu_y$ , et  $\mu_z$  sont présentées dans le Tableau 3.9. Ces calculs ont été faits au niveau DFT avec les fonctionnelles B3LYP, PBE0, CAM-B3LYP,  $\omega$ B97X-D, et M06-2X combinées avec les bases d'orbitales atomiques (6-31G, 6-31G(d), 6-311G, 6-311G(d), 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-31+G(d), 6-311+G(d), 6-31+G(d,p), 6-311+G(d,p), cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ, aug-cc-pVDZ, et aug-cc-pVTZ). Les résultats présentés dans le Tableau 3.8 pour l'ensemble des anhydrides étudiés dans ce travail montrent que nos valeurs du  $\mu$  sont variés de 4.33 à 6.19 D utilisant la base 6-311+G(d) et de 4.40 à 5.63 D utilisant la base aug-cc-pVDZ. Suivant les calculs, les contributions  $\mu_y$  et  $\mu_x$  dans le cas des anhydrides **GA** (5.47) et **DDSA** (5.22 D) sont majoritaires, respectivement. L'orientation du moment dipolaire suivant les axes des  $x$ ,  $y$ , et  $z$  sont représentée sur les Figures 3.4). Pour le **PSA**, les valeurs du  $\mu$  obtenues avec la base 6-311+G(d) sont en accord avec celles obtenues utilisant la base aug-cc-pVTZ. Tandis que, l'ajout des fonctions diffuses aux bases d'orbitales atomiques 6-311+G(d) et 6-311+G(d,p) augmente les valeurs du  $\mu$ . On note qu'un bon

accord a été remarqué entre les valeurs du  $\mu$  obtenues en utilisant les bases d'orbitales atomiques 6-311+G(d) et cc-pVQZ.

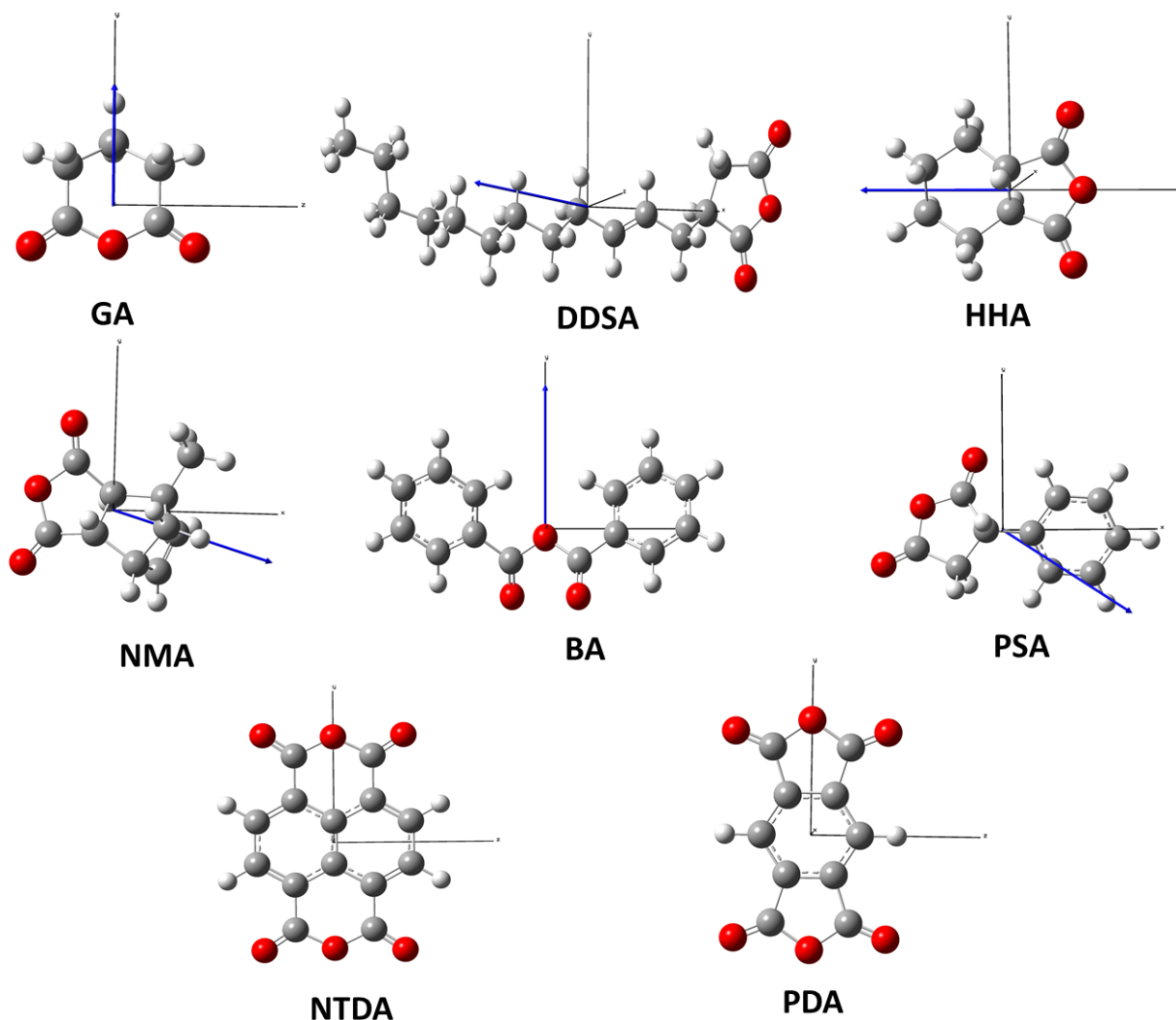
Les anhydrides **GA** et **DDSA** possèdent les valeurs du  $\mu$  les plus élevées (5.47 et 5.96 D) (Tableau 3.8), respectivement, obtenues avec le même niveau de calcul M06-2X/6-311+G(d). En effet, dans le cas de **DDSA** qui possède une chaîne conjuguée longue par rapport aux autres anhydrides étudiés dans ce travail, ce qui résulte des valeurs du  $\mu$  importante. Une étude théorique [69] utilisant la méthode de pondération de Boltzmann sur le polyisobutylene succinate anhydride montre que la longueur de la chaîne affecte les valeurs du  $\mu$ . Nos valeurs du  $\mu$  dans le cas de **GA** (5.33 D) utilisant le niveau de calcul B3LYP/6-311+G(d) sont très proche à celui obtenues par Lee et Kumle (5.31 D) dans le dioxane et à une température proche de 30 °C [67]. On remarque que la valeur la plus élevée du  $\mu$  égale à 6.19 D obtenue avec le niveau M06-2X/6-311+G(d).

En utilisant les différents niveaux de calcul avec la base aug-cc-pVDZ, et pour le **GA**, nous avons obtenu des valeurs du  $\mu$  entre (5.29 et 5.69 D). Des valeurs du  $\mu$  proches à nos résultats ont été reportées par Liptay *et al.* [70]. Lee *et al.* [60] ont montré aussi une valeur du  $\mu$  similaire (5.31 D) à nos valeurs. La fonctionnelle PBE0 donne des valeurs acceptables par rapport à celles de l'expérimentale [60,61,70]. Une étude théorique montre que la PBE0 donne des valeurs du  $\mu$  élevées pour des rhodanines [71]. Les valeurs expérimentales du  $\mu$  pour le **GA** (5.31 D) sont plus élevées que celles du glutarimide nonaromatique (2.58 D) [60]. Hernández-Paredes *et al.* [72] montrent dans leur étude du moment dipolaire du nitrate de glycine-sodium ( $\text{Na}(\text{NO}_3)\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ ) que l'effet de la base d'orbitales atomiques est important. Plusieurs bases d'orbitales atomiques ont été utilisées portant des fonctions diffuses et de polarisation en combinaison avec les méthodes HF, DFT, et de Möller-Plesset d'ordre deux (MP2). Dans notre étude, le calcul du moment dipolaire a été effectué utilisant plusieurs fonctionnelles. Les résultats montrent que la fonctionnelle M06-2X donne les valeurs les plus élevées. Par contre, les fonctionnelles XC  $\omega$ B97X-D, CAM-B3LYP, et B3LYP montrent les valeurs les plus faibles. Si on compare nos résultats du  $\mu$  pour l'**HHA** (5.37 D) utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP avec celle de l'expérimentale pour l'anhydride phtalique (5.65 D) [73]; une différence de 4.95% a été obtenue. Pour le même anhydride phtalique, une valeur de l'ordre de 5.98 D a été obtenue utilisant la méthode M06-2X [34]. Donc, un accord acceptable a été obtenu entre nos résultats et ceux obtenus théoriquement [34] et expérimentalement [73] pour des anhydrides similaires. Les anhydrides

**BA** et **PSA** présentent les valeurs du  $\mu$  les plus basses par rapport aux autres anhydrides. Dans le cas de **PDA** et **NTDA**, et en raison de la haute symétrie moléculaire de ces anhydrides, leur valeur du  $\mu$  est nulle [74,75]. D'après les résultats présentés ci-dessus, nous pouvons conclure que le **GA** est le composé avec le caractère polaire le plus fort. Les valeurs de  $\mu$  de ces anhydrides sont ordonnées comme suit:

$$\mu: \quad (\text{PDA, NTDA}) = 0 < \text{BA} < \text{PSA} < \text{HHA} < \text{NMA} < \text{DDSA} < \text{GA}$$

Dans un système moléculaire à fort moment dipolaire, qui résulte une redistribution de charge dans la molécule, et donc une possibilité de la présence d'un fort transfert de charge intramoléculaire. Dans notre système d'anhydrides, la forte valeur du moment dipolaire par rapport aux autres molécules signifie que la délocalisation de la charge électronique est plus grande dans ces anhydrides.



**Figure 3.4 :** Orientation du moment dipolaire des anhydrides étudiés.

Dans le cas de **GA** et **BA**, la magnitude du moment dipolaire (moment dipolaire totale  $\mu_{tot}$ ) est bien marquée sur l'axe des  $y$  (Figure 3.4), où la contribution des  $\mu_y$  est majoritaire. Ce qui signifié la possibilité d'un transfert de charge dans ce sens. Pour le **PSA** et **NMA**, la magnitude du moment dipolaire  $\mu_{tot}$  est bien marqué sur l'axe des  $x$  et  $z$  (Figure 3.4) (Tableau 3.8 et Tableau 3.9), où les contributions de  $\mu_x$  et  $\mu_z$  sont majoritaire. Ce qui signifié la possibilité d'un transfert de charge dans cette direction.

**Tableau 3.8** : Moment dipolaire  $\mu$  des anhydrides **GA**, **BA**, **DDSA**, **HHA**, **NMA**, **PSA**, **NTDA**, et **PDA** obtenus aux différents niveaux DFT avec les bases d'orbitales atomiques 6-311+G(d) et aug-cc-pVDZ.

		<b>GA</b>	<b>BA</b>	<b>DDSA</b>	<b>HHA</b>	<b>NMA</b>	<b>PSA</b>	<b>NTDA</b>	<b>PDA</b>
<b>B3LYP</b>	6-311+G(d)	5.33	4.34	5.16	5.01	5.01	4.52	0.00	0.00
	aug-cc-pVDZ	5.56	4.47	5.41	5.26	5.18	4.62	0.00	0.00
$\omega$ <b>B97X-D</b>	6-311+G(d)	5.50	4.36	5.30	5.16	5.13	4.65	0.00	0.00
	aug-cc-pVDZ	5.64	4.46	5.47	5.33	5.23	4.68	0.00	0.00
<b>CAM-B3LYP</b>	6-311+G(d)	5.47	4.34	5.27	5.13	5.12	4.64	0.00	0.00
	aug-cc-pVDZ	5.69	4.49	5.52	5.37	5.29	4.74	0.00	0.00
<b>PBE0</b>	6-311+G(d)	5.02	4.13	4.89	4.74	4.70	4.19	0.00	0.00
	aug-cc-pVDZ	5.29	4.30	5.17	5.02	4.92	4.34	0.00	0.00
<b>M06-2X</b>	6-311+G(d)	6.19	4.33	5.96	5.25	5.81	4.73	0.00	0.00
	aug-cc-pVDZ	5.63	4.40	5.49	5.35	5.24	4.70	0.00	0.00

Dans le cas de **DDSA**, la magnitude du moment dipolaire  $\mu_{tot}$  est bien marquée sur l'axe des  $x$  (Figure 3.4) (Tableau 3.8 et Tableau 3.9), où la contribution des  $\mu_x$  est majoritaire. Ce qui signifié la possibilité d'un transfert de charge dans cette direction. En effet, et dans le cas de **DDSA**, une faible contribution selon l'axe des  $y$  est clairement marquée ( $\mu_y$ ) (Figure 3.4) (Tableau 3.8 et Tableau 3.9). La contribution selon l'axe des  $z$  ( $\mu_z$ ) est majoritaire dans le cas d'**HHA** (Figure 3.4) (Tableau 3.8 et Tableau 3.9). Finalement, et pour les deux anhydrides **NTDA** et **PDA**, la magnitude du moment dipolaire est nulle ( $\mu_{tot} = 0$ ) à cause de la haute symétrie de ces anhydrides (Tableau 3.8 et Tableau 3.9).

**Tableau 3.9** : Les contributions  $\mu_x$ ,  $\mu_y$ , et  $\mu_z$  des anhydrides **GA**, **BA**, **DDSA**, **HHA**, **NMA**, **PSA**, **NTDA**, et **PDA** obtenues au niveau PBE0/6-311+G(d).

.	PSA	GA	BA	NTDA	PDA	DDSA	HHA	NMA
$\mu_x$	3.79	0.07	0.00	0.00	0.00	5.22	0.00	4.88
$\mu_y$	2.38	5.47	4.34	0.00	0.00	0.71	0.00	1.47
$\mu_z$	1.56	0.00	0.00	0.00	0.00	0.18	5.13	0.53
$\mu_{tot}$	4.74	5.47	4.34	0.00	0.00	5.27	5.13	5.12

### 3.4.2 Polarisabilité

La polarisabilité caractérise l'apparition de moments induits dans la molécule sous l'influence d'un champ électrique externe. Durant ce travail, nous avons pris en compte uniquement les propriétés statiques. Dans cette partie de la polarisabilité de nos anhydrides, les calculs ont été effectués avec la DFT utilisant les cinq fonctionnelles B3LYP, PBE0, CAM-B3LYP,  $\omega$ B97X-D, et M06-2X combinées avec les bases d'orbitales atomiques (6-31G, 6-31G(d), 6-311G, 6-311G(d), 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-31+G(d), 6-311+G(d), 6-31+G(d,p), 6-311+G(d,p), cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ, aug-cc-pVDZ, et aug-cc-pVTZ). Cela nous a permis d'étudier l'effet de la corrélation électronique et même de la base d'orbitales atomiques sur la polarisabilité de nos anhydrides. Les géométries optimales de ces anhydrides ont été obtenues au niveau DFT avec la fonctionnelle CAM-B3LYP combinée avec la base 6-311+G (d,p). Les résultats des calculs de polarisabilités  $\langle\alpha\rangle$  et  $\Delta\alpha$  de ces anhydrides sont présentés dans le tableau suivant.



**Tableau 3.10 :** Moment dipolaire  $\mu$ , polarisabilité moyenne  $\langle\alpha\rangle$ , anisotropie de la polarisabilité  $\Delta\alpha$  des anhydrides **GA**, **BA**, **DDSA**, et **HHA** obtenues aux différents niveaux DFT avec les bases d'orbitales atomiques 6-311+G(d) et aug-cc-pVDZ.

		GA			BA		
		$\mu$	$\langle\alpha\rangle$	$\Delta\alpha$	$\mu$	$\langle\alpha\rangle$	$\Delta\alpha$
B3LYP	6-311+G(d)	5.33 (7.23)	58.27 (79.65)	26.94 (38.78)	4.34 (6.11)	156.66 (226.56)	121.98 (130.14)
	aug-cc-pVDZ	5.56 (7.45)	67.41 (85.10)	29.03 (39.21)	4.47 (6.20)	179.60 (248.58)	116.91 (127.11)
$\omega$ B97X-D	6-311+G(d)	5.50 (7.49)	57.54 (74.12)	26.04 (35.15)	4.36 (6.01)	153.27 (219.54)	115.08 (123.29)
	aug-cc-pVDZ	5.64 (7.59)	66.29 (83.25)	27.95 (37.00)	4.46 (6.19)	175.80 (243.65)	109.06 (120.15)
CAM-B3LYP	6-311+G(d)	5.47 (7.30)	57.31 (74.69)	25.94 (36.32)	4.34 (6.10)	152.82 (220.54)	114.79 (126.50)
	aug-cc-pVDZ	5.69 (7.49)	66.25 (84.20)	27.39 (35.22)	4.49 (6.23)	175.49 (241.10)	109.70 (120.87)
PBE0	6-311+G(d)	5.02 (6.95)	60.17 (78.69)	28.85 (36.32)	4.13 (5.93)	162.12 (230.51)	132.38 (140.55)
	aug-cc-pVDZ	5.29 (7.19)	70.03 (87.13)	31.30 (40.12)	4.30 (6.06)	185.33 (254.87)	127.69 (136.65)
M06-2X	6-311+G(d)	6.19 (7.99)	54.09 (72.11)	22.72 (30.25)	4.33 (6.10)	151.54 (219.87)	112.28 (122.48)
	aug-cc-pVDZ	5.63 (7.59)	65.61 (83.63)	27.47 (36.96)	4.40 (6.27)	173.69 (248.10)	108.24 (117.32)
Exp		5.31 <sup>a</sup>			3.91 <sup>b</sup>		
		DDSA			HHA		
		$\mu$	$\langle\alpha\rangle$	$\Delta\alpha$	$\mu$	$\langle\alpha\rangle$	$\Delta\alpha$
B3LYP	6-311+G(d)	5.16 (6.36)	188.86 (253.14)	93.70 (72.49)	5.01 (6.48)	87.03 (121.11)	29.81 (25.01)
	aug-cc-pVDZ	5.41 (6.59)	210.89 (273.10)	104.62 (83.00)	5.26 (6.74)	97.97 (131.25)	33.89 (29.54)
$\omega$ B97X-D	6-311+G(d)	5.30 (6.54)	186.26 (249.45)	88.83 (66.35)	5.16 (6.63)	86.17 (120.15)	28.93 (24.86)
	aug-cc-pVDZ	5.47 (6.68)	207.21 (271.54)	99.67 (79.56)	5.33 (6.83)	96.57 (134.58)	32.96 (25.52)
CAM-B3LYP	6-311+G(d)	5.27 (6.48)	185.18 (247.12)	87.93 (67.01)	5.13 (6.64)	85.65 (124.56)	28.72 (22.10)
	aug-cc-pVDZ	5.52 (6.73)	206.56 (268.59)	98.88 (79.87)	5.37 (6.84)	96.32 (135.24)	32.73 (25.65)
PBE0	6-311+G(d)	4.89 (6.08)	195.28 (260.87)	102.87 (80.48)	4.74 (6.24)	89.68 (130.58)	31.80 (35.48)
	aug-cc-pVDZ	5.17 (6.35)	218.94 (280.14)	113.94 (83.98)	5.02 (6.53)	101.5 (120.69)	36.19 (28.69)
M06-2X	6-311+G(d)	5.96 (7.06)	176.60 (239.41)	78.91 (59.15)	5.25 (6.74)	85.53 (123.58)	29.41 (23.04)
	aug-cc-pVDZ	5.49 (7.43)	206.97 (269.58)	101.01 (83.50)	5.35 (6.84) 5.98 <sup>d</sup>	95.96 (134.65) 97.89 <sup>d</sup>	32.58 (25.15) 66.69 <sup>d</sup>
Exp					5.65 <sup>c</sup>	99.45 <sup>c</sup>	67.01 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Les valeurs expérimentales dans le dioxane à 30 °C [60]

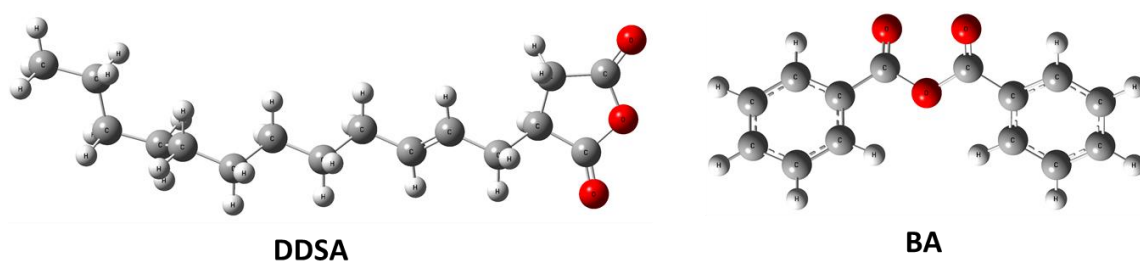
<sup>b</sup> Les valeurs expérimentales à 25 °C [61]

<sup>c</sup> Les valeurs expérimentales pour un anhydride similaire [73]

<sup>d</sup> Les valeurs théoriques pour un anhydride similaire [34]

Les résultats montrent que pour tous les anhydrides étudiés dans ce travail de thèse, leur polarisabilités  $\langle\alpha\rangle$  et  $\Delta\alpha$  sont supérieures à zéro. La fonctionnelle PBE0 donne les valeurs les plus élevées de  $\langle\alpha\rangle$  et  $\Delta\alpha$  (Tableau 3.10). Des études similaires récentes [71,76] sur les polarisabilités des rhodanines montrent que la fonctionnelle PBE0 donne les valeurs les plus élevées par rapport aux autres fonctionnelles utilisées qui sont B3LYP, CAM-B3LYP,  $\omega$ B97X-D, M06, M05-2X, et M06-2X. D'un autre côté, Hait *et al.* [77] ont montré que la fonctionnelle PBE0 donne des valeurs de  $\alpha$  plus précises pour les 132 espèces par rapport aux autres fonctionnelles utilisées. Pour nos anhydrides, la fonctionnelle M06-2X donne des valeurs de  $\langle\alpha\rangle$  légèrement plus petites par rapport aux autres fonctionnelles DFT. L'effet de la base d'orbitales atomiques sur les polarisabilités de l'anhydride **PSA** est présenté dans le Tableau 3.7. L'analyse des résultats du Tableau 3.10 montre que les polarisabilités obtenues avec les bases 6-311+G(d) et aug-cc-pVTZ sont légèrement différentes. La différence est d'environ de 18%. En effet, les valeurs de  $\langle\alpha\rangle$  sont variées de 109.86 à 122.63 u.a. allant de la base 6-31G jusqu'à aug-cc-pVTZ, respectivement. La différence est d'environ de 12%. D'un autre côté, l'ajout des fonctions diffuses diminue les valeurs de  $\Delta\alpha$  par rapport aux autres petites bases d'orbitales atomiques. La différence est de 8%. Hernandez-Paredes *et al.* [72] dans leur étude de la polarisabilité du nitrate de sodium et de la glycine ( $\text{Na}(\text{NO}_3)\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ ) montrent les mêmes variations de  $\langle\alpha\rangle$  lors du passage de la base 6-311+G à la base aug-cc-pVQZ. Un bon accord a été obtenu entre les bases aug-cc-pVDZ et aug-cc-pVTZ. Les mêmes conclusions ont été obtenues par une étude théorique similaire [78] des polarisabilités pour des chromophores organiques neutres et cationiques en solution. Aussi, les mêmes constatations ont été obtenues dans le cas de l'anhydride maléique dans notre étude des polarisabilités des dérivés d'anhydrides [34]. Utilisant le même niveau de calcul M06-2X/aug-cc-pVDZ, les valeurs de  $\Delta\alpha$  sont de 206.97 et 65.61 u.a. pour le **DDSA** et **GA**, respectivement.

Les valeurs de  $\langle\alpha\rangle$  les plus élevées et les plus petites obtenues avec le même niveau de calcul PBE0/6-311+G(d) pour le **NTDA** et **GA** sont de 168.83 et 60.17 a.u., respectivement. Si on prend en compte les tenseurs de  $\alpha$  au long de l'axe principale, on trouve que les contributions selon l'axe des  $x$  sont majoritaires pour le **BA** et **DDSA**. Ces valeurs ne sont pas surprenantes. En effet, ces deux anhydrides **BA** et **DDSA** sont alignés sur la direction de l'axe des  $x$  (Figure 3.5). Pour le **DDSA**, et d'après la structure de cet anhydride ; la longueur de la chaîne influe sur les valeurs de la polarisabilité  $\langle\alpha\rangle$  et  $\Delta\alpha$ . Une étude similaire a prouvé que la longueur de la chaîne affecte les valeurs de  $\alpha$  [69].



**Figure 3.5 :** L'alignement de **BA** et **DDSA** sur la direction de l'axe des  $x$ .

Dans notre étude récente [34] de la polarisabilité moyenne  $\langle \alpha \rangle$  et de l'anisotropie de la polarisabilité  $\Delta \alpha$  des dérivés d'anhydrides ; nous montrons que la contribution suivant l'axe des  $y$  est majoritaire dans le cas des deux anhydrides (anhydride phtalique et anhydride maléique). La valeur de  $\langle \alpha \rangle$  pour le **GA** obtenue avec le niveau B3LYP/aug-cc-pVDZ est de 67.41 u.a. Avec le même niveau de calcul B3LYP/aug-cc-pVDZ, et pour l'anhydride phtalique [34], la valeur de  $\langle \alpha \rangle$  est de l'ordre de 50.05 u.a, qui est proche à celui de **GA**.

**Tableau 3.11 :** Moment dipolaire  $\mu$ , polarisabilité moyenne  $\langle\alpha\rangle$ , anisotropie de la polarisabilité  $\Delta\alpha$  des anhydrides **PDA**, **NMA**, **NTDA**, et **PSA** obtenues aux différents niveaux DFT avec les bases d'orbitales atomiques 6-311+G(d) et aug-cc-pVDZ.

		PDA		NMA		
		$\langle\alpha\rangle$	$\Delta\alpha$	$\mu$	$\langle\alpha\rangle$	$\Delta\alpha$
B3LYP	6-311+G(d)	115.52 (172.31)	103.78 (146.32)	5.01 (6.35)	103.30 (147.30)	29.35 (42.13)
	aug-cc-pVDZ	133.39 (189.25)	104.39 (146.36)	5.18 (6.54)	116.06 (159.25)	32.74 (45.20)
$\omega$ B97X-D	6-311+G(d)	113.11 (169.24)	99.69 (141.25)	5.13 (6.50)	102.09 (147.10)	28.65 (40.89)
	aug-cc-pVDZ	130.63 (182.65)	99.33 (140.69)	5.23 (6.58)	114.23 (156.32)	31.77 (43.10)
CAM-B3LYP	6-311+G(d)	112.49 (168.65)	99.30 (140.00)	5.12 (-6.48)	101.50 (145.87)	28.48 (40.87)
	aug-cc-pVDZ	130.20 (181.58)	99.53 (139.65)	5.29 (6.65)	113.87 (158.21)	31.64 (43.00)
PBE0	6-311+G(d)	119.44 (174.69)	109.07 (150.24)	4.70 (5.26)	106.36 (149.54)	30.99 (42.87)
	aug-cc-pVDZ	138.22 (194.25)	110.82 (149.69)	4.92 (6.14)	120.09 (162.58)	34.88 (47.56)
M06-2X	6-311+G(d)	111.85 (166.89)	98.10 (147.69)	5.81 (7.12)	97.47 (139.45)	26.84 (40.01)
	aug-cc-pVDZ	127.98 (182.45)	97.02 (146.32)	5.24 (6.59)	113.47 (158.69)	31.30 (44.58)
		NTDA		PSA		
		$\langle\alpha\rangle$	$\Delta\alpha$	$\mu$	$\langle\alpha\rangle$	$\Delta\alpha$
B3LYP	6-311+G(d)	163.72 (172.32)	156.11 (146.32)	4.52 (5.84)	106.15 (154.87)	74.34 (85.84)
	aug-cc-pVDZ	185.34 (190.89)	154.33 (150.21)	4.62 (5.90)	122.43 (170.54)	71.78 (80.99)
$\omega$ B97X-D	6-311+G(d)	159.96 (164.21)	150.00 (141.35)	4.65 (5.96)	104.85 (155.01)	72.30 (81.19)
	aug-cc-pVDZ	181.18 (185.29)	146.88 (140.26)	4.68 (5.97)	120.72 (167.58)	69.08 (80.12)
CAM-B3LYP	6-311+G(d)	159.41 (164.29)	149.82 (144.01)	4.64 (5.95)	104.42 (155.89)	71.94 (82.01)
	aug-cc-pVDZ	180.80 (185.32)	147.56 (142.65)	4.74 (6.00)	120.39 (170.54)	69.24 (79.47)
PBE0	6-311+G(d)	168.83 (172.95)	162.89 (158.56)	4.19 (5.49)	109.05 (165.47)	78.04 (87.47)
	aug-cc-pVDZ	191.34 (195.68)	162.40 (158.01)	4.34 (5.90)	125.93 (176.47)	76.04 (87.56)
M06-2X	6-311+G(d)	158.34 (162.33)	150.00 (146.22)	4.73 (6.01)	104.17 (152.25)	71.80 (82.54)
	aug-cc-pVDZ	178.02 (182.54)	144.15 (140.21)	4.70 (5.95)	119.35 (168.45)	68.88 (79.36)

Pour l'**HHA**, la plus grande valeur de  $\langle\alpha\rangle$  est de 101.5 u.a et de 95.96 u.a. avec le niveau PBE0/aug-cc-pVDZ et M06-2X/aug-cc-pVDZ, respectivement. Une valeur de 97.89

u.a. a été trouvée dans une étude similaire [34] de la polarisabilité de l'anhydride phtalique. Si on compare nos valeurs de  $\alpha$  (95.96 u.a.) de l'anhydride **HHA** obtenues avec la fonctionnelle M06-2X et celle de l'expérimentale (99.45 u.a.), une différence de l'ordre de 3.5% a été obtenue. Les valeurs  $\alpha$  de tous les composés étudiés peuvent être arrangées comme suit :

$$\langle \alpha \rangle \quad \mathbf{GA} < \mathbf{HHA} < \mathbf{NMA} < \mathbf{PSA} < \mathbf{PDA} < \mathbf{BA} < \mathbf{NTDA} < \mathbf{DDSA}$$

$$\Delta \alpha \quad \mathbf{GA} < \mathbf{NMA} < \mathbf{HHA} < \mathbf{PSA} < \mathbf{PDA} < \mathbf{DDSA} < \mathbf{BA} < \mathbf{NTDA}$$

La présence du solvant affecte faiblement les valeurs de la polarisabilité  $\langle \alpha \rangle$  et  $\Delta \alpha$ , en comparaison avec les valeurs des hyperpolarisabilités  $\beta$ .

### 3.4.3 Hyperpolarisabilité

L'hyperpolarisabilité du premier ordre  $\beta$  est fortement dépendante de la structure de la molécule, où la symétrie moléculaire joue un rôle important pour la détermination de cette propriété. Dans notre travail de thèse, et utilisant les fonctionnelles B3LYP, PBE0, CAM-B3LYP,  $\omega$ B97X-D, et M06-2X combinées avec les bases d'orbitales atomiques 6-311+G(d) et aug-cc-pVDZ, les résultats montrent une large  $\beta_{\text{HRS}}$  pour le **BA**. Par contre, les plus faibles valeurs sont obtenues pour le **PDA** et **NTDA**. Les résultats sont répertoriés dans le Tableau 3.12, Tableau 3.13, et les Figures 3.7-3.9 pour l'hyperpolarisabilité  $\beta_{//}$ . Ces résultats montrent que les plus fortes et les plus faibles valeurs de  $\beta_{//}$  sont obtenues pour le **PSA** et **BA**, respectivement. Sauf le **PDA** et **NTDA**, où les valeurs de  $\beta_{//}$  sont nulles par symétrie ; une relation inverse a été obtenue entre  $\beta_{//}$  et  $\beta_{\text{HRS}}$  pour les anhydrides **DDSA**, **BA**, et **GA** utilisant les mêmes niveaux de calcul avec les bases d'orbitales atomiques 6-311+G(d) et aug-cc-pVDZ. Des études similaires montrent cette corrélation entre  $\beta_{//}$  et  $\beta_{\text{HRS}}$  pour des anhydrides similaires [34], et pour d'autres composés organiques [79,80]. Nos résultats présentés dans le Tableau 3.12 et le Tableau 3.13 montrent que les valeurs de  $\beta_{//}$  et  $\beta_{\text{HRS}}$  augmentent lors du passage de la base d'orbitales atomiques 6-311+G(d) à la base aug-cc-pVDZ. Plusieurs études montrent l'efficacité de l'attachement de l'anhydride succinique dans des systèmes organiques pour améliorer leurs hyperpolarisabilités. Dans ce cas, Garza *et al.* [81] montrent que l'anhydride succinique du fulgide dicyclopropyle méthylène-(2,5-diméthyle-3-furyléthylidène) a une large hyperpolarisabilité obtenue en utilisant des fonctionnelles hybrides et de fonctionnelles corrigées à longue portée.

**Tableau 3.12 :**  $\beta_{//}$ ,  $\beta_{HRS}$ , et DR des anhydrides **GA**, **BA**, **DDSA**, et **HHA** obtenues aux différents niveaux DFT avec les bases d'orbitales atomiques 6-311+G(d) et aug-cc-pVDZ.

		GA			BA		
		$\beta_{//}$	$\beta_{HRS}$	DR	$\beta_{//}$	$\beta_{HRS}$	DR
B3LYP	6-311+G(d)	146.56 (125.25)	93.84 (180.10)	6.75 (6.40)	-151.38 (-169.58)	195.00 (394.58)	2.00 (2.09)
	aug-cc-pVDZ	80.61 (71.54)	58.05 (115.22)	4.40 (4.42)	-130.20 (-148.45)	204.47 (394.20)	1.81 (2.01)
$\omega$ B97X-D	6-311+G(d)	136.14 (114.65)	87.03 (171.24)	6.8 (6.6)	-126.35 (-144.56)	112.64 (218.74)	2.37 (2.21)
	aug-cc-pVDZ	70.21 (59.65)	20.71 (43.56)	4.36 (4.22)	-106.58 (-124.36)	174.80 (345.85)	1.79 (1.89)
CAM-B3LYP	6-311+G(d)	132.83 (112.42)	84.98 (175.5)	6.75 (6.66)	-133.82 (-149.65)	173.28 (340.56)	1.99 (2.10)
	aug-cc-pVDZ	65.37 (54.65)	48.71 (91.86)	4.02 (4.00)	-116.32 (-134.63)	124.99 (241.47)	1.87 (1.94)
PBE0	6-311+G(d)	164.82 (136.10)	105.49 (109.21)	6.76 (6.52)	-148.47 (-165.52)	132.55 (259.47)	2.83 (2.59)
	aug-cc-pVDZ	93.57 (80.30)	67.68 (131.56)	4.35 (4.29)	-134.31 (-151.54)	212.42 (415.89)	1.81 (1.95)
M06-2X	6-311+G(d)	121.45 (102.54)	87.10 (174.56)	6.43 (6.39)	-145.21 (-161.54)	117.67 (229.47)	2.39 (2.18)
	aug-cc-pVDZ	73.53 (61.21)	51.80 (100.89)	4.68 (4.55)	-102.98 (-119.65)	168.26 (335.11)	1.79 (1.90)
		DDSA			HHA		
		$\beta_{//}$	$\beta_{HRS}$	DR	$\beta_{//}$	$\beta_{HRS}$	DR
B3LYP	6-311+G(d)	57.88 (47.11)	66.24 (131.58)	3.88 (3.70)	148.5 (128.15)	93.24 (133.54)	7.42 (7.40)
	aug-cc-pVDZ	-14.97 (-19.36)	67.83 (133.46)	2.64 (2.59)	75.96 (59.13)	53.88 (93.24)	4.58 (4.58)
$\omega$ B97X-D	6-311+G(d)	80.00 (69.54)	68.21 (134.65)	3.07 (3.00)	148.5 (128.01)	85.19 (123.59)	7.01 (7.25)
	aug-cc-pVDZ	16.01 (13.89)	52.36 (100.25)	1.57 (1.54)	71.25 (50.36)	49.92 (84.65)	4.62 (4.59)
CAM-B3LYP	6-311+G(d)	76.28 (65.48)	65.26 (128.65)	3.85 (3.44)	135.90 (115.26)	85.34 (124.31)	7.40 (7.38)
	aug-cc-pVDZ	8.26 (6.98)	49.72 (96.36)	2.38 (2.45)	64.02 (45.69)	46.66 (76.32)	4.24 (4.15)
PBE0	6-311+G(d)	23.92 (19.65)	75.15 (147.20)	3.25 (3.14)	166.45 (146.32)	104.23 (125.32)	7.47 (7.41)
	aug-cc-pVDZ	-69.74 (-74.74)	100.36 (195.20)	1.92 (1.89)	83.66 (63.01)	60.04 (99.56)	4.41 (4.40)
M06-2X	6-311+G(d)	102.58 (89.57)	71.62 (137.26)	3.95 (3.81)	116.57 (96.15)	73.60 (110.25)	7.20 (7.12)
	aug-cc-pVDZ	6.01 (5.02)	53.02 (120.21)	1.51 (1.49)	75.14 (54.20)	51.47 (101.45) 55.54 <sup>a</sup>	4.12 (4.01) 4.54 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Les valeurs théoriques pour un anhydride similaire [34]

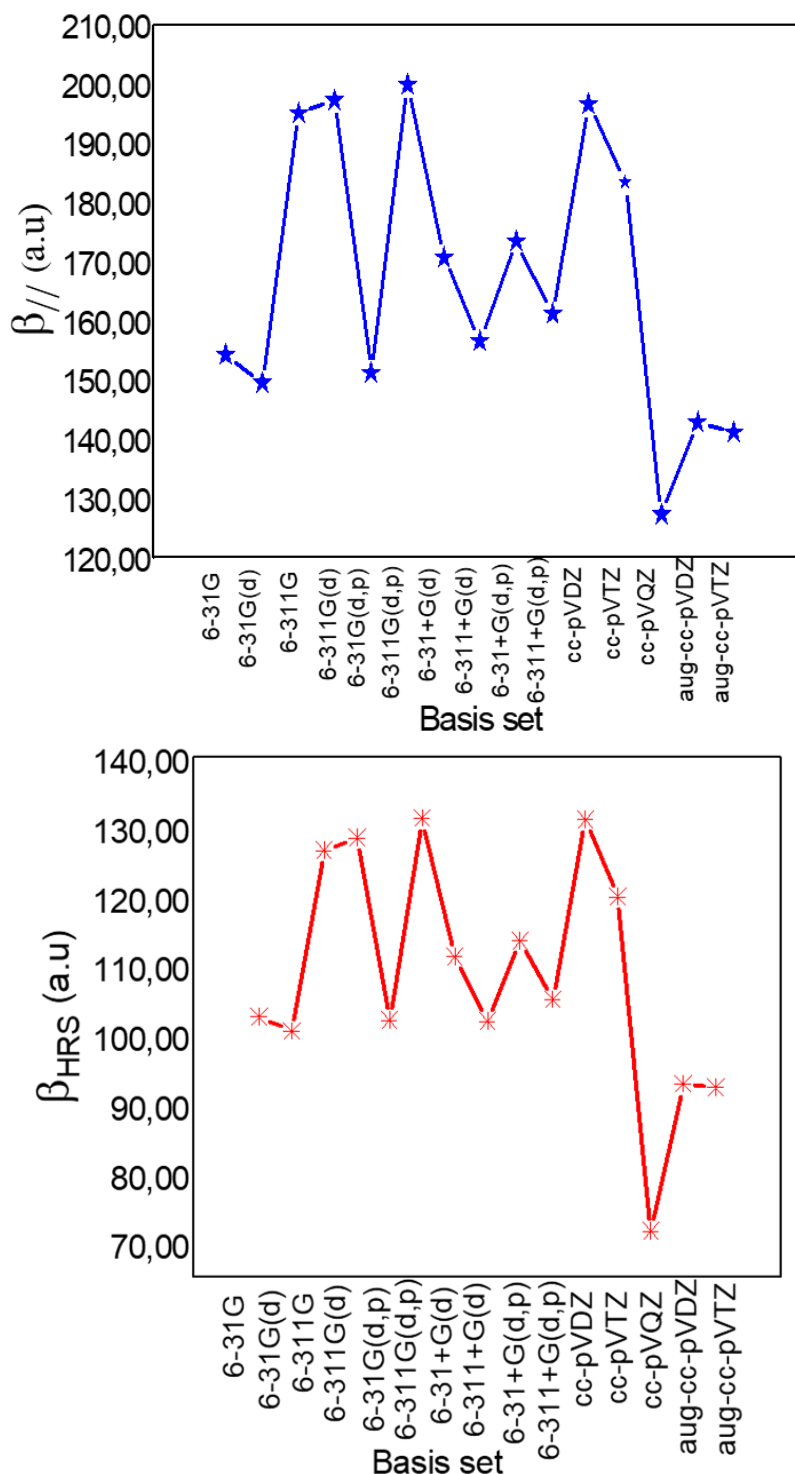
Dans cette partie, l'effet de la base d'orbitales atomiques est pris en compte. Les résultats montrent que les bases 6-311+G(d) et 6-311+G(d,p) donnent des valeurs acceptables par rapport aux 6-311G(d) et 6-311G(d,p). Allant de la base double zêta  $\zeta$  à la base triple zêta  $\zeta$  ; les valeurs de  $\beta_{//}$  et  $\beta_{\text{HRS}}$  sont diminuées. Dans une étude récente de l'anhydride bis[(E)-anthranyle-9-acrylique] [82] qui est similaire à notre anhydride **BA**; leur valeur de  $\beta$  obtenue est de 63.66 u.a. Autres résultats de  $\beta$  pour l'anhydride (2E)-3-phénylprop-2-énoïque [83] ont été rapportés. Les valeurs de  $\beta_{\text{HRS}}$  calculées pour l'**HHA** en utilisant les fonctionnelles DFT avec la même base d'orbitales atomiques aug-cc-pVDZ ne sont pas significativement différentes par rapport aux valeurs de  $\beta_{\text{HRS}}$  rapportées pour l'anhydride phtalique [34]. La différence est due à la conjugaison dans le cas de l'anhydride phtalique.

**Tableau 3.13 :**  $\beta_{//}$ ,  $\beta_{HRS}$ , et DR des anhydrides **PDA**, **NMA**, **NTDA**, et **PSA** obtenues aux différents niveaux DFT avec les bases d'orbitales atomiques 6-311+G(d) et aug-cc-pVDZ.

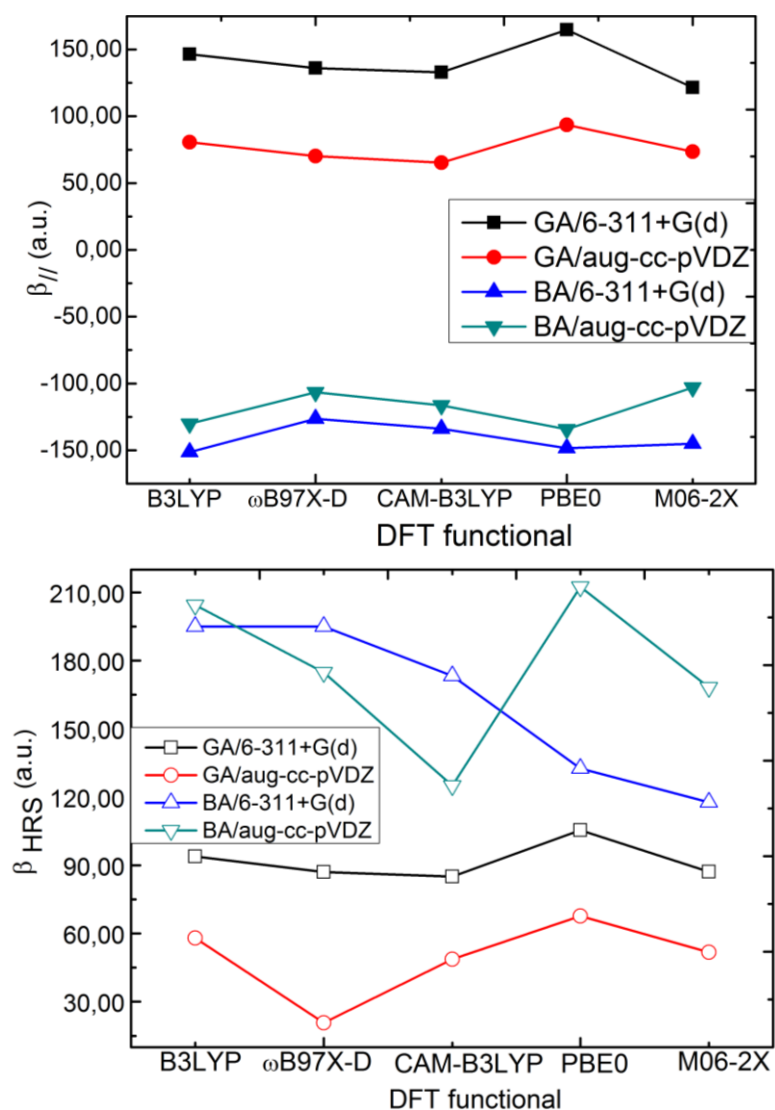
		PDA		NMA		
		$\beta_{HRS}$	DR	$\beta_{//}$	$\beta_{HRS}$	DR
B3LYP	6-311+G(d)	$7.60 \cdot 10^{-3}$ ( $7.93 \cdot 10^{-3}$ )	4.37 (4.30)	144.31 (123.58)	92.72 (180.54)	6.93 (6.61)
	aug-cc-pVDZ	$0.11 \cdot 10^{-3}$ ( $0.18 \cdot 10^{-3}$ )	2.82 (2.84)	131.69 (114.25)	86.63 (170.51)	7.41 (7.39)
$\omega$ B97X-D	6-311+G(d)	$7.50 \cdot 10^{-3}$ ( $8.58 \cdot 10^{-3}$ )	4.35 (4.30)	136.84 (117.18)	88.00 (176.35)	6.80 (6.58)
	aug-cc-pVDZ	$0.09 \cdot 10^{-3}$ ( $0.15 \cdot 10^{-3}$ )	2.02 (2.00)	124.70 (102.36)	81.61 (163.59)	7.53 (7.49)
CAM-B3LYP	6-311+G(d)	$6.60 \cdot 10^{-3}$ ( $7.63 \cdot 10^{-3}$ )	4.34 (4.29)	132.77 (115.63)	85.50 (173.45)	6.76 (6.69)
	aug-cc-pVDZ	$0.10 \cdot 10^{-3}$ ( $0.17 \cdot 10^{-3}$ )	2.07 (2.01)	115.00 (96.26)	76.19 (149.68)	7.22 (7.10)
PBE0	6-311+G(d)	$7.90 \cdot 10^{-3}$ ( $8.92 \cdot 10^{-3}$ )	4.32 (4.40)	164.55 (143.01)	104.00 (202.45)	7.36 (7.19)
	aug-cc-pVDZ	$0.30 \cdot 10^{-3}$ ( $0.38 \cdot 10^{-3}$ )	2.10 (2.29)	143.90 (121.58)	94.98 (182.65)	7.48 (7.30)
M06-2X	6-311+G(d)	$6.50 \cdot 10^{-3}$ ( $7.52 \cdot 10^{-3}$ )	4.33 (4.29)	124.75 (113.25)	81.25 (159.65)	6.42 (6.18)
	aug-cc-pVDZ	$0.08 \cdot 10^{-3}$ ( $0.10 \cdot 10^{-3}$ )	2.00 (2.10)	124.35 (113.00)	80.58 (159.42)	7.62 (7.49)
		PDA		PSA		
		$\beta_{HRS}$	DR	$\beta_{//}$	$\beta_{HRS}$	DR
B3LYP	6-311+G(d)	$0.13 \cdot 10^{-2}$ ( $0.18 \cdot 10^{-2}$ )	6.62 (6.60)	155.30 (134.58)	100.54 (202.58)	6.59 (6.44)
	aug-cc-pVDZ	$0.23 \cdot 10^{-3}$ ( $0.28 \cdot 10^{-3}$ )	6.76 (6.71)	142.85 (121.54)	92.90 (179.85)	7.24 (7.08)
$\omega$ B97X-D	6-311+G(d)	$0.11 \cdot 10^{-2}$ ( $0.13 \cdot 10^{-2}$ )	6.64 (6.60)	148.00 (127.85)	100.14 (198.01)	6.51 (6.42)
	aug-cc-pVDZ	$0.19 \cdot 10^{-3}$ ( $0.23 \cdot 10^{-3}$ )	6.26 (6.20)	140.12 (119.91)	94.42 (182.77)	7.33 (7.22)
CAM-B3LYP	6-311+G(d)	$0.12 \cdot 10^{-2}$ ( $0.17 \cdot 10^{-2}$ )	6.68 (6.61)	140.17 (120.54)	90.95 (180.54)	6.48 (6.51)
	aug-cc-pVDZ	$0.20 \cdot 10^{-3}$ ( $0.22 \cdot 10^{-3}$ )	6.65 (6.60)	126.96 (114.45)	84.16 (162.58)	7.09 (7.01)
PBE0	6-311+G(d)	$0.14 \cdot 10^{-2}$ ( $0.18 \cdot 10^{-2}$ )	6.37 (6.31)	197.32 (185.31)	128.35 (251.24)	6.59 (6.41)
	aug-cc-pVDZ	$0.21 \cdot 10^{-3}$ ( $0.23 \cdot 10^{-3}$ )	6.31 (6.29)	176.69 (165.28)	109.71 (215.78)	7.00 (7.10)
M06-2X	6-311+G(d)	$0.12 \cdot 10^{-2}$ ( $0.15 \cdot 10^{-2}$ )	6.63 (6.60)	121.64 (110.20)	83.56 (165.87)	6.35 (6.21)
	aug-cc-pVDZ	$0.18 \cdot 10^{-3}$ ( $0.21 \cdot 10^{-3}$ )	6.32 (6.29)	133.02 (122.98)	86.24 (170.48)	7.39 (7.20)



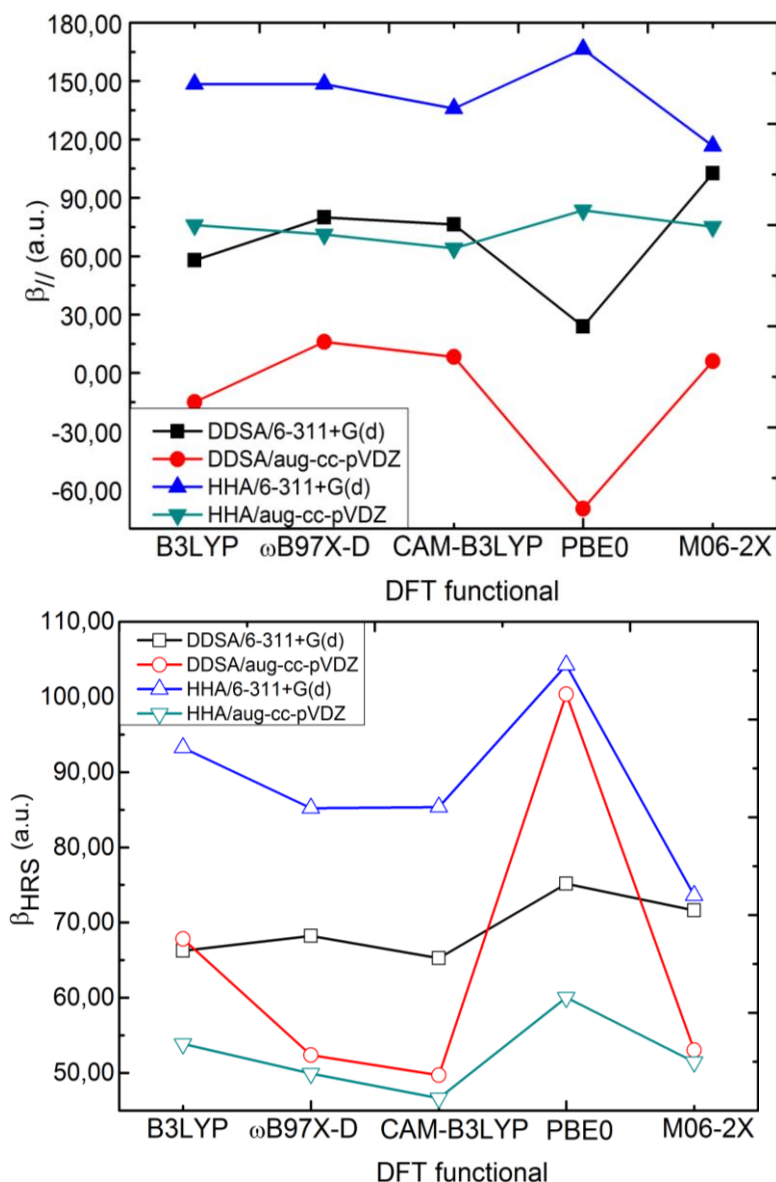
Pour le **DDSA**, la valeur de  $\beta_{\text{HRS}}$  calculée au niveau B3LYP/aug-cc-pVDZ est de 67.83 u.a. qui est proche à celle de l'anhydride phtalique (67.65 u.a.) utilisant le même niveau de calcul [34]. Une étude théorique [6] montre que l'anhydride maléique joue un rôle important pour l'augmentation des hyperpolarisabilités de structures multicouches de Langmuir-Blodgett.



**Figure 3.6 :** Effet de la base d'orbitales atomiques sur  $\beta_{//}$  et  $\beta_{\text{HRS}}$  de PSA déterminé au niveau PBE0.



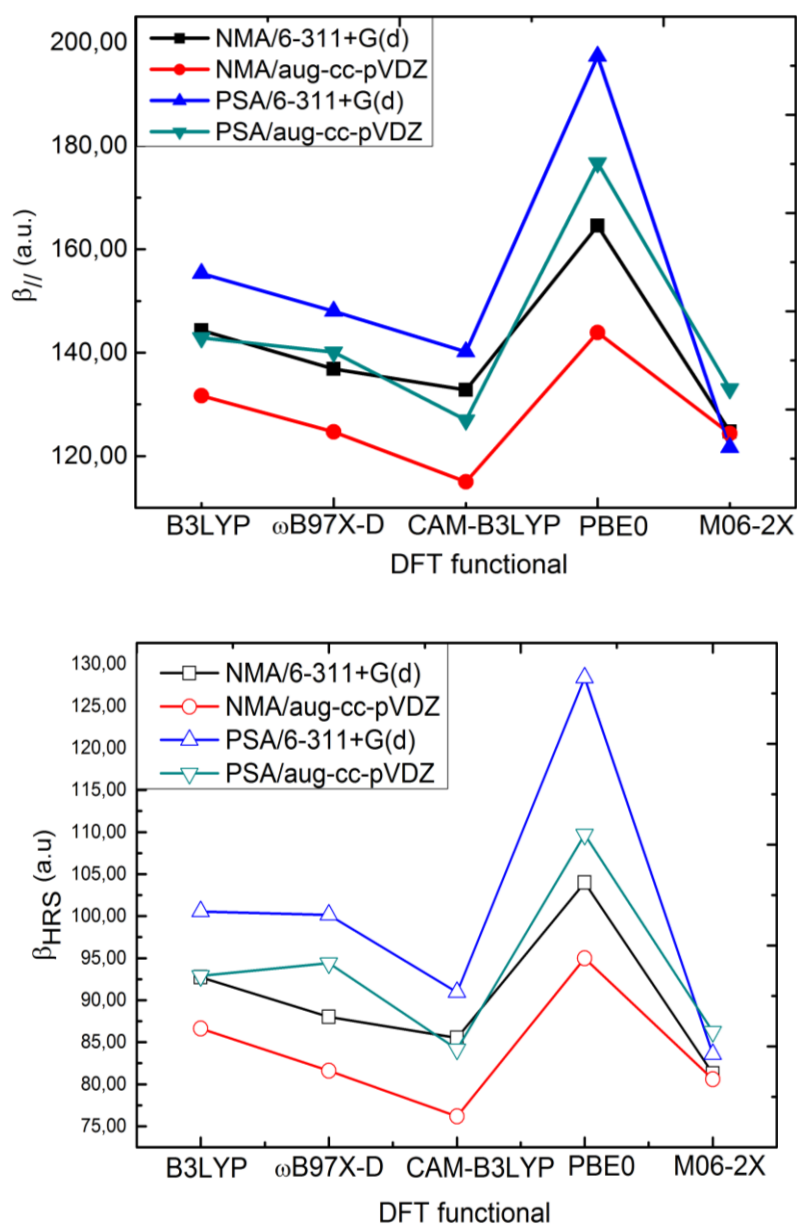
**Figure 3.7 :**  $\beta_{//}$  et  $\beta_{HRS}$  de **GA** et **BA** déterminées aux différents niveaux d'approximation en utilisant les bases d'orbitales atomiques 6-311+G(d) et aug-cc-pVDZ.



**Figure 3.8 :**  $\beta_{//}$  et  $\beta_{HRS}$  de **DDSA** et **HHA** déterminées aux différents niveaux d'approximation en utilisant les bases d'orbitales atomiques 6-311+G(d) et aug-cc-pVDZ.

Dans cette étude, nous prenons également en compte les effets du solvant sur les d'hyperpolarisabilité  $\beta_{HRS}$  de nos dérivés anhydrides (Tableau 3.12 et Tableau 3.13). Généralement, la première hyperpolarisabilité  $\beta$  est mesurée en solution, ce qui montre l'effet du solvant sur les valeurs des hyperpolarisabilités mesurées [84]. Les résultats répertoriés dans le Tableau 3.12 et le Tableau 3.13 montrent que  $\beta_{HRS}$  est fortement influencée par le solvant. Des fortes valeurs de  $\beta_{HRS}$  ont été obtenues dans le cas de la présence du solvant par

rapport au cas sans solvant. Les valeurs de  $\beta$  obtenues montrent que la présence du solvant peut être améliorée la première hyperpolarisabilité. En effet, l'introduction du solvant n'affecte pas les valeurs de DR. Les valeurs de DR donnent des informations sur la géométrie de la molécule, ou la partie de la molécule responsable de la réponse ONL [85]. Nous pouvons noter que nos anhydrides à haute hyperpolarisabilité peuvent posséder des GSH à phase non-colinéaire comme (l'anhydride 2-furyl méthacrylique) étudié par Lee *et al.* [86]. En effet, les résultats du GSH non colinéaire peuvent fournir des informations sur les indices de réfraction et les éléments du tenseur de la GSH [86].



**Figure 3.9 :**  $\beta_{||}$  et  $\beta_{HRS}$  de NMA et PSA déterminées aux différents niveaux d'approximation utilisant les bases d'orbitales atomiques 6-311+G(d) et aug-cc-pVDZ.

### 3.5 Analyse des orbitales moléculaires frontières

Dans l'étude des énergies et de la nature des orbitales moléculaires frontières, on trouve qu'il existe plusieurs facteurs influent sur ces énergies et sur la nature des orbitales frontières d'une manière générale et spécialement les orbitales moléculaires frontières HOMO (highest occupied molecular orbital) et l'orbitale LUMO (lowest unoccupied molecular

orbital) [82]. Parmi ces facteurs, on cite, la noncentrosymétrie, la conjugaison, et la présence des radicaux donneurs et attracteurs d'électrons. Lors du processus d'application d'un champ électrique sur un système moléculaire, les électrons situés sur la dernière orbitale occupée appelée l'HOMO transitent vers le premier niveau énergétique inoccupé appelé la LUMO. Cette transition demande une énergie externe apportée à la molécule par le champ électrique appliqué. En effet, la valeur de l'énergie du gap  $|E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}|$  est définie par la valeur absolue de différence entre l'énergie de orbitale HOMO et la plus basse vacante LUMO.

**Tableau 3.14** : Les valeurs de l' $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$ , et le gap  $|E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}|$  en eV et  $\beta_{\text{HRS}}$  en u.a. des anhydrides étudiés utilisant le niveau de calcul PBE0/6-311+G(d).

	$E_{\text{HOMO}}$	$E_{\text{LUMO}}$	gap $ E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}} $	$\beta_{\text{HRS}}$
<b>GA</b>	-5.59	-0.58	4.01	84.98
<b>DDSA</b>	-4.21	0.12	4.33	65.26
<b>HHA</b>	-4.79	-1.10	3.69	85.34
<b>NMA</b>	-3.95	-0.91	3.04	85.50
<b>BA</b>	-3.97	-2.74	1.23	173.28
<b>PSA</b>	-3.81	-1.17	2.64	90.95
<b>NTDA</b>	-5.39	-0.53	4.86 4.51 <sup>b</sup> 3.39 <sup>c</sup>	$0.12 \cdot 10^{-2}$
<b>PDA</b>	-5.57	-1.10	4.47 4.95 <sup>a</sup>	$6.60 \cdot 10^{-3}$

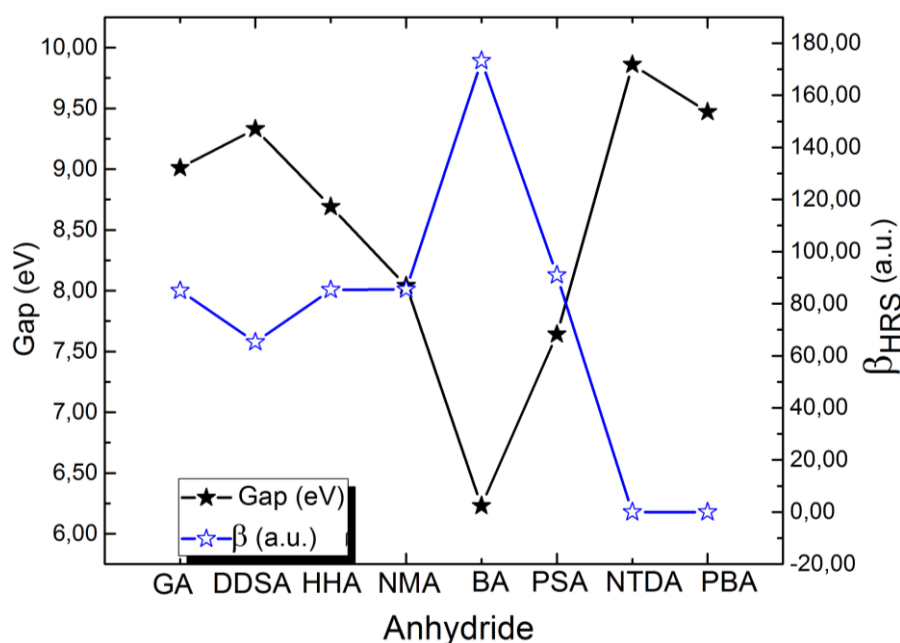
<sup>a</sup> Résultats PBE [85]

<sup>b</sup> Résultats B3LYP [87]

<sup>c</sup> Résultats B3LYP/LANL2DZ [88]

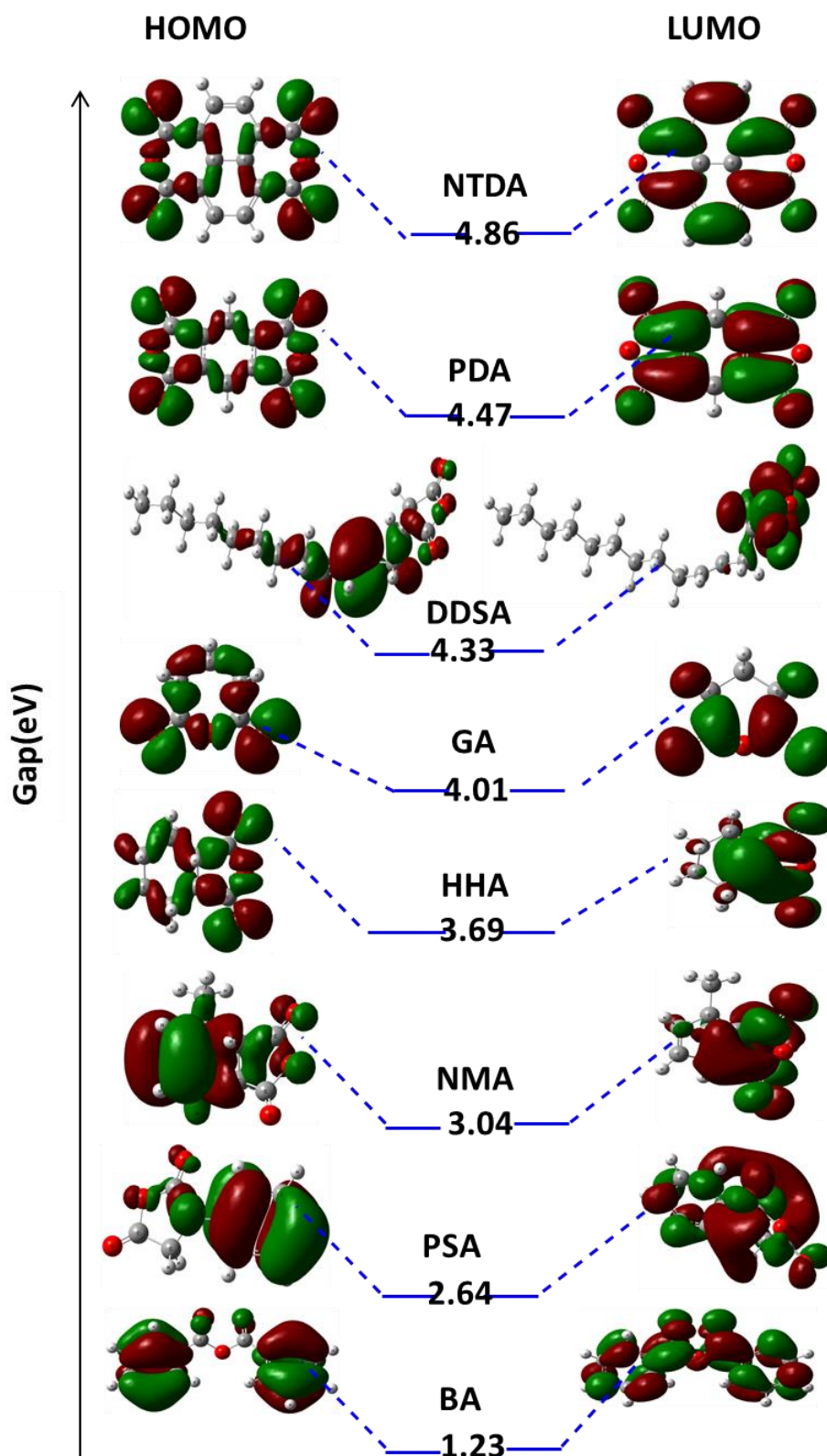
Dans cette partie du chapitre, les énergies  $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{HOMO}-1}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}+1}$ , leurs gaps énergétiques (gap  $|E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}|$ ), et gap  $|E_{\text{HOMO}-1} - E_{\text{LUMO}+1}|$ , ont été calculés à l'aide de la DFT utilisant la fonctionnelle PBE0 et la base d'orbitales atomiques 6-31+1G(d,p). Leurs isosurfaces ont été visualisées en utilisant le logiciel Gaussview [30] et Avogadro [31]. Les résultats montrent que l'écart énergétique gap  $|E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}|$  variait de 1.23 à 4.86 eV en utilisant la fonctionnelle PBE0 (Tableau 3.14, Tableau 3.15, et Figure 3.10), ce qui implique un transfert de charge se produit au sein de ces anhydrides. Les anhydrides **BA** et **PSA** montrent les valeurs les plus faibles du gap (1.23 et 2.64 eV) par rapport aux autres anhydrides étudiés. Les anhydrides à haute symétrie (**PDA** et **NTDA**) ont les plus fortes

valeurs du gap  $|E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}|$ , leurs valeurs sont rangées du 4.47 à 4.86 eV, respectivement. Des valeurs du gap similaires à celles du **PDA** utilisant la fonctionnelle PBE0 ont été rapportées par Park *et al.* [85] pour des anhydrides similaires. Nos valeurs du gap pour le **NTDA** sont proches à celles obtenues par Chan *et al.* [87] utilisant la fonctionnelle B3LYP, et des valeurs du gap  $|E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}|$  un peu proche sont rapportées par Tachikawa et Kawabata [88] utilisant le niveau de calcul B3LYP/LANL2DZ. La différence est due au choix de la méthode et la base d'orbitales atomiques [87,88]. Une étude combinée expérimentale et théorique de 2-thioxo-3-N,(4-méthylphényl) thiazolidine-4 one [76] montre la pertinence de la fonctionnelle PBE0 pour la prédiction des valeurs du gap  $|E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}|$ .



**Figure 3.10 :**  $\beta_{\text{HRS}}$  en u.a. et les écarts énergétiques d'HOMO et LUMO en eV des anhydrides étudiés en utilisant le niveau PBE0/6-311+G(d).

Dans le même contexte, et dans une autre étude théorique de quelques complexes organométalliques [80] et des matériaux ONL efficaces à base de poly(ortho-anisidine) et de polyaniline [82], la fonctionnelle PBE0 donne des meilleures valeurs du gap  $|E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}|$  en comparaison avec celle de l'expérimentale.



**Figure 3.11** : Les isosurfaces des HOMO et LUMO des anhydrides étudiés et leurs écarts énergétiques en eV estimés au niveau PBE0/6-311+G(d).

L'analyse des orbitales moléculaires frontières (OMF) montre que les LUMO et les LUMO+1 sont délocalisées sur la partie anhydride. Les orbitales frontières montrent un



caractère  $\pi$  localisées majoritairement sur l'orbitale atomique  $p_z$  des atomes d'oxygène et des carbones. Cette délocalisation est bien marquée dans le cas des anhydrides **PSA**, **NMA**, **HHA**, **GA**, et **DDSA**.

**Tableau 3.15** : Les valeurs de l' $E_{\text{HOMO}-1}$ ,  $E_{\text{LUMO}+1}$ , et le  $\text{gap}|E_{\text{HOMO}-1}-E_{\text{LUMO}+1}|$  en eV et  $\beta_{\text{HRS}}$  en u.a. des anhydrides étudiés utilisant le niveau PBE0/6-311+G(d).

	$E_{\text{HOMO}-1}$	$E_{\text{LUMO}+1}$	$\text{gap} E_{\text{HOMO}-1}-E_{\text{LUMO}+1} $	$\beta_{\text{HRS}}$
<b>GA</b>	-10.30	0.11	10.42	84.98
<b>DDSA</b>	-10.31	-0.61	10.92	65.26
<b>HHA</b>	-10.17	0.53	10.71	85.34
<b>NMA</b>	-6.40	-0.79	5.60	85.50
<b>BA</b>	-8.98	-0.43	8.54	173.28
<b>PSA</b>	-8.92	0.28	8.63	90.95
<b>PDA</b>	-10.68	-1.98	8.69 4.95 <sup>a</sup>	$6.60 \cdot 10^{-3}$
<b>NTDA</b>	-7.17	-3.39	3.78 4.51 <sup>b</sup> 3.39 <sup>c</sup>	$0.12 \cdot 10^{-2}$

<sup>a</sup> Résultats PBE [85]

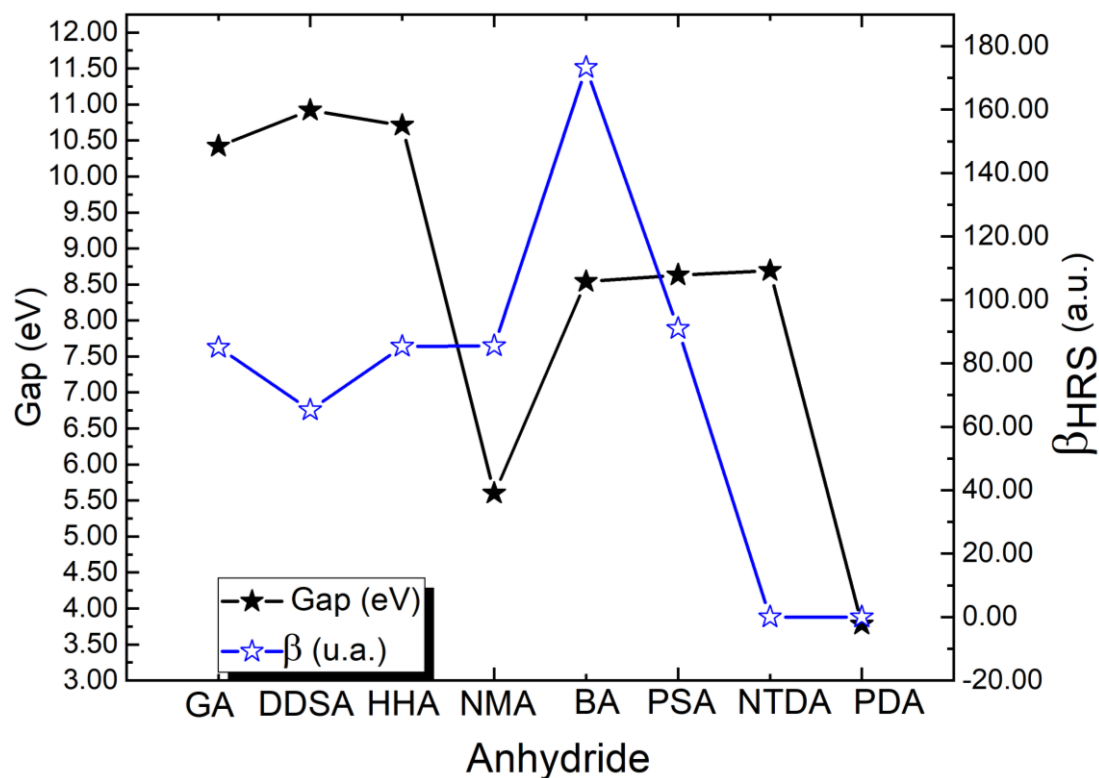
<sup>b</sup> Résultats B3LYP [87]

<sup>c</sup> Résultats B3LYP/LANL2DZ [88]

Par contre, les HOMOs et les HOMO-1 sont délocalisées sur l'ensemble des anhydrides. Dans le cas de **PDA** et **NTDA**, qui apportent le noyau de benzène et de naphthalène avec un système d'électrons  $\pi$ -délocalisé, respectivement. L'HOMO et l'HOMO-1 sont principalement localisées dans les atomes d'oxygène et sur la liaison  $\sigma_{\text{C-C}}$  de la fonction d'anhydride. Alors que la LUMO et la LUMO+1 sont délocalisées sur la liaison  $\pi_{\text{C-C}}$  de la fonction d'anhydride (Figure 3.13, et Figure 3.14). Les mêmes constatations sont rapportées par Park *et al.* [85] dans leur étude des fragments moléculaires de l'anhydride **PDA** et l'oxydianiline sur des surfaces de Cu(111) et dans des structures topologiques similaires [89]. On note que la densité électronique de ces orbitales frontières est répartie sur l'entité cyclique.

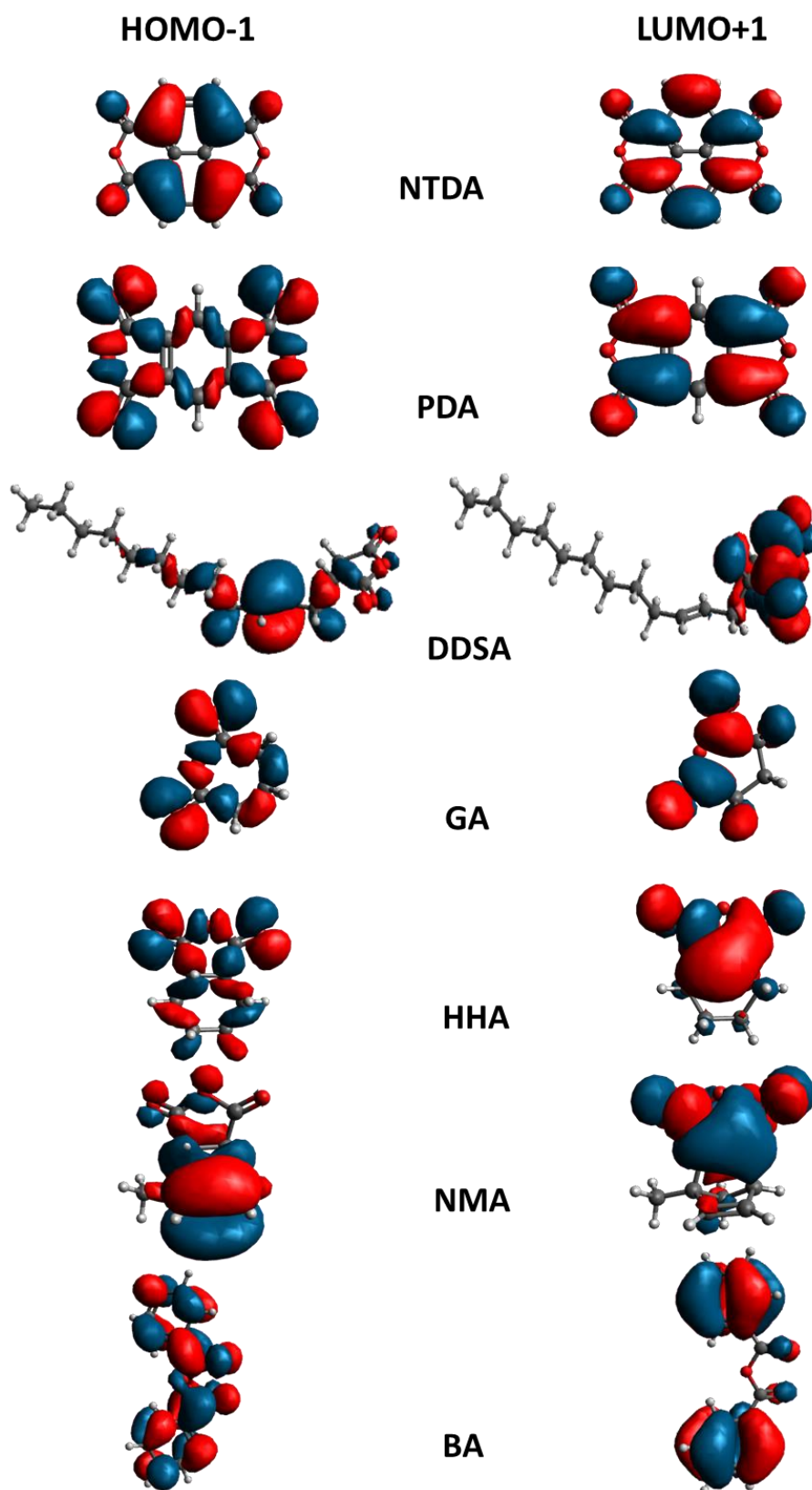
Les résultats présentés dans le Tableau 3.13 et la Figure 3.10 montrent que l'amplitude de  $\beta_{\text{HRS}}$  augmente avec la diminution du  $\text{gap}|E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}|$ . Des valeurs élevées de  $\beta_{\text{HRS}}$  ont été obtenues pour de petits  $\text{gap}|E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}|$ . Cette évaluation a été montrée dans plusieurs travaux théoriques et expérimentaux [85,90]. Dans le cas des orbitales HOMO-1 et

LUMO+1, la relation inverse entre le gap  $|E_{\text{HOMO}-1} - E_{\text{LUMO}+1}|$  et  $\beta_{\text{HRS}}$  n'est pas vérifiée pour le **NMA**, **BA**, et **PDA** (Tableau 3.14 et Figure 3.11).



**Figure 3.12 :**  $\beta_{\text{HRS}}$  en u.a. et les écarts énergétiques d'HOMO-1 et de LUMO+1 en eV des anhydrides étudiés obtenues au niveau PBE0/6-311+G(d).

Dans notre cas d'anhydrides étudiés dans ce travail, les orbitales LUMO et LUMO+1 présentant des valeurs similaires des énergies pour le **GA**, **DDSA**, **HHA**, **NMA**, **PSA**, et **PDA**. D'où on peut dire que ces niveaux peuvent être considérés comme deux niveaux dégénérés. Utilisant la méthode HF et de Møller-Plesset d'ordre deux MP2, Jaeger *et al.* [91] ont montré que le rapprochement des énergies des orbitales HOMOs et HOMO-1 avec une différence de 0 à 1.93 eV dans les thionylphosphazènes et les carbophosphazènes signifie que ces orbitales sont dégénérées. Aussi, et d'après une autre étude théorique, Hergué *et al.* [92] ont trouvé des gaps énergétiques  $\text{gap}|E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}|$  des orbitales frontières de mêmes valeurs.



**Figure 3.13** : Les isosurfaces d'HOMO-1 et de LUMO+1 des anhydrides étudiés obtenues au niveau PBE0/6-311+G(d).

## Conclusion

Ce travail théorique, nous a permis d'étudier en détail, sur la base de la DFT, les propriétés structurales, électroniques, optiques linéaires, et optiques nonlinéaires des anhydrides cycliques et linéaires. Cela nous amène tout d'abord à une étude structurale de ces anhydrides qui ont des paramètres expérimentaux. Les résultats de cette étude confirment le bon accord avec autres études théoriques et expérimentales. Les paramètres optimisés au niveau CAM-B3LYP montrent que cette fonctionnelle donne des structures qualitativement similaires à celui mesurés par les rayons-X. Les résultats structuraux obtenus se sont faits sur des anhydrides isolés, où l'influence de l'environnement est importante comme le montrent des études d'effet de solvant sur les géométries des molécules.

L'utilisation des fonctionnelles B3LYP, PBE0, CAM-B3LYP,  $\omega$ B97X-D, et M06-2X combinées avec plusieurs types d'orbitales atomiques, nous a permis d'étudier l'effet de la corrélation électronique et même de la base d'orbitales atomiques sur le moment dipolaire, la polarisabilité, et les hyperpolarisabilités à l'état isolé et aussi en présence du solvant. Après avoir les quantités des grandeurs du moment dipolaire, la polarisabilité moyenne, l'anisotropie de la polarisabilité, et la première hyperpolarisabilité, on a remarqué que quelques anhydrides montrent des valeurs plus élevées de ces propriétés, et quelques anhydrides ont des valeurs faibles ou même nulles.

L'examen des valeurs du moment dipolaire montre qu'avec certains anhydrides, la contribution  $\mu_y$  est majoritaire. Dans d'autres anhydrides, la contribution  $\mu_x$  est majoritaire. Dans ce cas, les deux méthodes CAM-B3LYP et M06-2X donnent les valeurs les plus importantes pour l'anhydride dodécénylsuccinique **DDSA** et l'anhydride glutarique **GA**, respectivement. Ces valeurs augmentent avec l'extension de la base d'orbitales atomiques. Au cours de ces calculs, nous avons remarqué que les plus grandes valeurs de la polarisabilité moyenne étaient pour les anhydrides dianhydride naphthalène tétracarboxilique **NTDA** et l'anhydride phénylsuccinique **PSA**. Les valeurs les plus élevées de l'anisotropie de la polarisabilité étaient pour le dianhydride naphthalène tétracarboxilique **NTDA** et l'anhydride benzoïque **BA**. De plus, les résultats montrent que la longueur de la chaîne a affectée ces polarisabilités pour l'anhydride dodécénylsuccinique **DDSA**. Ici, la fonctionnelle PBE0 donne les meilleurs résultats de la polarisabilité par rapport aux d'autres résultats pour des anhydrides similaires.

Durant ce chapitre, nous nous sommes intéressés aussi aux propriétés optiques nonlinéaires qui sont l'hyperpolarisabilité  $\beta_{\text{HRS}}$ , l'hyperpolarisabilité  $\beta_{//}$ , et le rapport de dépolarisation DR. Les résultats montrent que l'anhydride benzoïque **BA** avait la valeur la plus élevée de  $\beta_{\text{HRS}}$ . Par contre, le dianhydride pyroméllitique **PDA** et dianhydride naphthalène tétracarboxilique **NTDA** ont les valeurs de  $\beta_{\text{HRS}}$  les plus faibles. Alors que la valeur la plus forte de  $\beta_{//}$  était attachée à l'anhydride phénylsuccinique **PSA**. Une relation inverse a été remarquée entre les valeurs de  $\beta_{\text{HRS}}$  et de  $\beta_{//}$  pour les anhydrides dodécénylsuccinique **PSA**, l'anhydride benzoïque **BA**, et l'anhydride glutarique **GA**. Les deux fonctionnelles PBE0 et M06-2X donnent les valeurs de  $\beta_{\text{HRS}}$  et de  $\beta_{//}$  les plus élevées. On note que les résultats sont améliorés lorsque nous tenons compte la base d'orbitales atomiques étendue de Dunning aug-cc-pVDZ. Les résultats obtenus avec les fonctionnelles utilisées montrent que la présence du solvant n'affecte pas significativement les valeurs de la polarisabilité moyenne  $\langle\alpha\rangle$  et l'anisotropie de la polarisabilité  $\Delta\alpha$ . Alors que les valeurs des hyperpolarisabilités  $\beta$  sont affectées par la présence du solvant.

Les résultats ONL indiquent que les anhydrides étudiés dans ce travail de thèse représentent des systèmes prometteurs pour de nombreuses applications en ONL telles qu'en photonique et en optoélectronique.

L'analyse des orbitales moléculaires frontières montre que les LUMOs sont délocalisées sur le fragment anhydride. Par contre, les HOMOs sont délocalisées sur l'ensemble des anhydrides. Le dianhydride pyroméllitique **PDA** et le dianhydride naphthalène tétracarboxilique **NTDA**, qui apportent le noyau de benzène et de naphthalène avec un système d'électrons  $\pi$ -délocalisé, respectivement, l'HOMO est principalement localisée dans les atomes d'oxygène et sur la liaison  $\sigma_{\text{C-C}}$  de la fonction anhydride. Alors que la LUMO est délocalisée sur la liaison  $\pi_{\text{C-C}}$  du fragment anhydride. L'examen des orbitales moléculaires frontières nous a permis de consolider les résultats obtenus pour ce type d'anhydrides, et prédire la possibilité de transfert de charge, et de la connaissance de la nature des orbitales atomiques contribuer à cette transition.

L'analyse des orbitales moléculaires frontières les plus hautes occupées HOMOs et les plus basses vacantes LUMOs, montre que l'effet de la symétrie moléculaire est reflété dans la répartition de la densité électronique des orbitales moléculaires HOMO et LUMO dans le cas des anhydrides cycliques **NTDA**, **PDA**, **GA**, et **BA**. Pour les autres anhydrides étudiés **PSA**, **NMA**, **DDSA**, et **HHA**, l'hyperpolarisabilité est directement liée au gap énergétique HOMO-LUMO, où cette propriété est inversement proportionnelle au gap énergétique.

## Références

- [1] K.F. Wong, C.A. Eckert, Dipole moments of some cyclic anhydrides, *J. Chem. Eng. Data*, 16 (1971) 56–57.
- [2] J.L. Alonso, M.R. Pastrana, J. Pelaez, A. Arauzo, Ring-bending potential function and electric dipole moment of maleic anhydride, *Spectrochimica Acta A*, 39 (1983) 215–222.
- [3] M.A.G. Rau, N. Anantanarayanan, The dipole moment and structure of some cyclic anhydrides: Phthalic, succinic and citraconic anhydrides, *Proc. Indian Acad. Sci. (Math. Sci.)*, 5 (1937) 185–192.
- [4] S. Vaccani, A. Bauder, Hs.H. Günthard, Microwave spectrum, dipole moment and conformation of formic anhydride, *Chem. Phys. Lett*, 35 (1975) 457–460.
- [5] F.O. Peter, C.P. Smyth, The Dipole Moments and Structures of Diketene and of Certain Acid Anhydrides and Related Oxygen and Sulfur Compounds, *J. Am. Chem. Soc.* 64 (1942) 768–771.
- [6] S. Schrader, V. Zauls, B. Dietzel, C. Fluerau, D. Prescher, J. Reiche, H. Motschmann, L. Brehme, Linear and nonlinear optical properties of Langmuir–Blodgett. multilayers from chromophore-containing maleic acid anhydride polymers, *Mater. Sci. Eng. C* 8–9 (1999) 527–537.
- [7] J. Zyss, D.S. Chemla, *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*. Academic Press: Orlando, FL, (1987).
- [8] J.B. Nagy, O.B. Nagy, A. Bruylants, The Role of Charge–Transfer Complexes in the Reaction of Tertiary Amines with Tetrachlorophthalic Anhydride, *Bull. Sor. Chim. Belg.* 82 (1973) 539–559.
- [9] E. Bergmann, S. Jacob, A New Synthesis of Acenaphthene, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 2760–2761.
- [10] B.A. Arbuzov, L.A. Grozina, A.N. Vereshchagin, Dipole moments, molar Kerr coefficients, and structures of certain substituted bicyclo[2, 2, 2] octenes and their epoxy derivatives, *Russ. Chem. Bull*, 18 (1969) 489–494.
- [11] B.A. Arbuzov, L.K. Novikova, A.N. Vereshchagin, S.G. Vul'fson, Polarity, polarizability, and conformation of two dibromotetrahydrophthalic anhydrides, *Russ. Chem. Bull.* 26 (1977) 2192–2193.
- [12] P. Bour, C.N. Tam, M. Shaharuzzaman, J.S. Chickos, T.A. Keiderling, Vibrational Optical Activity Study of trans–Succinic–d<sub>2</sub> Anhydride, *J. Phys. Chem*, 100 (1996) 15041–15048.

- [13] M. Pauley, H.W. Guan, C.H. Wang, Determination of first hyperpolarizability of nonlinear optical chromophores by second harmonic scattering using an external reference, *J. Chem. Phys.*, 104 (1996) 7821–7829.
- [14] M.G. Kuzyk, C.V. Dirk, *Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Optical Materials*, (1998).
- [15] Y.S. Mary, K. Raju, C.Y. Panicker, A.A. Al-Saadi, T. Thieman, Molecular conformational analysis, vibrational spectra, NBO analysis and first hyperpolarizability of (2E)-3-(3-chlorophenyl)prop-2-enoic anhydride based on density functional theory calculations, *Spectrochim. Acta A: Mol. Bio.* 131 (2014) 471–483.
- [16] R.J.W. Le Fèvre, A. Sundaram, 787. Molecular polarisability: the conformations of ten cyclic dibasic acid anhydrides indicated by their dipole moments, molar Kerr constants, etc, *J. Chem. Soc.*, (1962) 4009–4019.
- [17] J.C. Jameson, P.W. Fowler, An ab initio study of the molecular electric polarizabilities of N<sub>2</sub>, HCN, acetylene, and diacetylene, *J. Chem. Phys.*, 85 (1986) 3432.
- [18] M. Urban, I. Cernusak, V. Kello, J. Noga, *Methods Comput. Chem.*, 1 (1987) 117.
- [19] G. Maroulis, A.J. Thakkar, Polarizabilities and hyperpolarizabilities of F<sub>2</sub>, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 366.
- [20] V. Kello, J. Noga, A.J. Sadlej, A study of the performance of high-level correlated methods: The energy, dipole moment, and polarizability functions of CO, *Chem. Phys. Lett.* 152 (1988) 387.
- [21] P.J. Stephens, F. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch, Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 11623–11627.
- [22] C. Adamo, V. Barone, Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 6158.
- [23] T. Yanai, D.P. Tew, N.C. Handy, A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb–attenuating method (CAM–B3LYP), *Chem. Phys. Lett.* 393 (2004) 51–57.
- [24] D.J. Chai, M. Head–Gordon, Systematic optimization of long–range corrected hybrid density functionals. *J. Chem. Phys.* 128 (2008) 084106.
- [25] Y. Zhao, D.G. Truhlar, Density Functional for Spectroscopy: No Long–Range Self–Interaction Error, Good Performance for Rydberg and Charge–Transfer States, and Better Performance on Average than B3LYP for Ground States, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 13126–13130.

- [26] R.C. Binning, L.A. Curtiss, Compact contracted basis sets for third-row atoms: Ga–Kr, *J. Comput. Chem.* 11 (1990) 1206–1216.
- [27] R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger, A. Pople, Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 650.
- [28] A.D. McLean, G.S. Chandler, Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z=11–18, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 5639.
- [29] M.J. Frisch, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, Gaussian, Inc. Wallingford CT (2009).
- [30] R. Dennington, T.A. Keith, J.M. Millam, GaussView Version 5, (2009).
- [31] M.D. Hanwell, D.E. Curtis, D.C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G.R. Hutchison, Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform, *J. Cheminformatics*, 4 (2012) 17.
- [32] D. M. Bishop, P. Norman, Calculations of dynamic hyperpolarizabilities for small and medium-sized molecules, in *Handbook of advanced electronic and photonic materials and devices*, Elsevier, 9 (2001) 1–62.
- [33] D. Hadji, A. Rahmouni, Molecular structure, linear and nonlinear optical properties of some cyclic phosphazenes: A theoretical investigation, *J. Mol. Struct.* 1106 (2016) 343–351.
- [34] D. Hadji, B. Champagne, First Principles Investigation of the Polarizability and FirstHyperpolarizability of Anhydride Derivatives, *Chemistry Africa*, 2 (2019) 443–453.
- [35] R. Bersohn, Y.H. Pao, H.L. Frisch, Double-quantum light scattering by molecules, *J. Chem. Phys.* 45 (1966) 3184.
- [36] K. Kishikawa, S. Furusawa, T. Yamaki, S. Kohmoto, M. Yamamoto, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 1597.



- [37] M.W. Chojnacka, A.J. Lough, R.S. Wylie, R.A. Gossage, Piperonylic anhydride: Isolation and conformational analysis by X-ray crystallography and density functional theory calculations, 991 (2011) 158–161.
- [38] C.S. McCammon, J. Trotter, The structure of p-bromobenzoic anhydride, *Acta Cryst.* 17 (1964) 1333.
- [39] M. Calleri, G. Ferrais, D. Viterbo, *Atti Accad. Sci. Torino* 100 (1966) 145.
- [40] G. Huelgas, L. Quintero, C. Anaya de Parrodi, S. Bernès, *Acta Cryst.* E62 (2006).
- [41] S.R. Bryn, P.Y. Siew, Crystal structure and solid-state behavior of aspirin anhydride crystals, *J. Pharma. Sci.* 70 (1981) 280–283.
- [42] M.L. Głowka, I. Iwanicka, I. Król, Crystal structure of m-nitrobenzoic anhydride, *J. Crystallogr. Spec. Res.* 20 (1990) 519–523.
- [43] J.K. Maurin, Structure of pN, N-Dimethylaminobenzoic Anhydride, *Polish J. Chem.* 68 (1994) 1795.
- [44] A.J. Blake, R.S. Grimditch, M. Schröder, 5, 5'-Di (anthracenecarboxylic) Anhydride, *Acta Cryst.* C51 (1995) 1472–1474.
- [45] D.E. Lynch, R. Hayer, S. Bagga, S. Parsons, Two crystal polymorphs of 3-(dimethylamino) benzoic anhydride, *Aust. J. Chem.* 53 (2000) 593–596.
- [46] G.-F. Liu, Y.-W. Luo, D.-B. Qin, N-Phenylanthranilic anhydride, *Acta Cryst.* E65 (2009) o1043.
- [47] P. Stefanowics, M. jaremko, L. jaremko, T. Lis, Oxacyclohexane-2,6-dione (glutaric anhydride), *Acta Cryst.* 63 (2007) 3431.
- [48] G. Bocelli, M.F. Grenier-Loustalot, Structure of 3-phenyl-1-oxacyclohexane-2,6-dione, *Acta Cryst.* B38 (1982) 2070–2072.
- [49] F.J. Koer, A.J. de Kok, C. Romers, The conformation of non-aromatic ring compounds 73†: The molecular and crystal structure of  $\beta$ -chloroglutaric anhydride‡, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 91 (1972) 691–699.
- [50] M. Ehreberg, The crystal structure of succinic anhydride, *Acta Cryst.* 19 (1965) 698–703.
- [51] J.H. Chiang, S.H. Bauer, Molecular structure of cyclohexene, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 1898–1901.
- [52] R.E. Marsh, E. Ubell, H.E. Wilcox, The crystal structure of maleic anhydride, *Acta Cryst.* 15 (1962) 35–41.

- [53] W.H. Watson, P.R. Kashyap, Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene-2,3-dicarboxylic anhydride (1),  $C_9H_6O_3$ , and bicyclo[2.2.1]hept-2-ene-2,3-dicarboxylic anhydride (2),  $C_9H_8O_3$ , Acta Cryst. (1985). C41 (1985) 1226–1229.
- [54] D.L. Evans, W.T. Robinson, The charge-transfer complex phenanthrene-pyromellitic acid dianhydride (PMDA), Acta Crystallogr. Sect. B33 1977 2891–2893.
- [55] M. Cossu, C. Bachmann, T.Y. N'Guessan, R. Viani, J. Lapasset, J.P. Aycard, H. Bodot, Push-pull intermolecular nucleophile-electrophile interactions of carbonyl groups from crystallographic data and MNDO calculations, J. Org. Chem. 52 (1987) 5313–5319.
- [56] F.H. Herbstei, X-ray Diffraction Study of the Crystal Structure of the  $\pi$ -Molecular Compound Pyrene...Pyromellitic Dianhydride at 19 K, Acta Cryst. B50 (1994) 174–181.
- [57] L. Born and G. Heywang, Crystal structure of 1,4,5,8-naphthalene-tetracarboxylic-dianhydride (NTDA), Z. Kristall. 190 (1990) 147–152.
- [58] K. Homma, K. Fukuyama, Y. Katsube, Kimura, T. Hamasaki, 2,7-Dihydroxy-5-methyl-(3,4-D) (2',3'-dihydro-2',3',3'-trimethylfurano)-naphthalic-1,8-anhydride. solute Configuration), Agric. Biol. Chem. 44 (1980) 1333.
- [59] L.P. Grigor'eva, L.A. Chetkina, Naphthalene-1,8-dicarboxylic Acid Anhydride, Kristallografiya 20 (1975) 1289.
- [60] C.M. Lee, W.D. Kumle, The dipole moment and structure of the imide group. IV. Aromatic imides: phthalimide and naphthalimide, comparison of dipole moments of imides and anhydrides, J. Org. Chem. 27 (1962) 2055–2059.
- [61] O. Exner, V. Jehlička, Dipole moments and conformation of carboxylic acid anhydrides, Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 35 (1970) 1514–1521
- [62] A. Ben Fredj, S. Ben Rejeb, N. Jaôdane, Z. Ben Lakhdar, Conformational analysis of *cis*- $\Delta^1$ ,  $-\Delta^2$ ,  $-\Delta^3$  and  $-\Delta^4$ -tetrahydrophthalic anhydrides by semiempirical and ab initio molecular orbital calculations, J. Mol. Struct. (Theochem). (2000) 219-235.
- [63] A. Ben Fredj, M. Bagieu-Beucher, S. Ben Rejeb, Z. Ben Lakhdar, Crystal Structure of 3,4,5,6-Tetrahydrophthalic Anhydride at 150 K. 87 (2004) 1527–1535.
- [64] A. Ben Fredj, S. Ben Rejeb, Intéractions intermoléculaires et gauchissement de la structure cristalline de l'anhydride *cis*-1,2,3,6-tetrahydrophthalique, J. Soc. Chim. Tunisie, IV (1999) 575.
- [65] T. Potonski, Chiroptical Properties and Molecular Geometry of Substituted Succinic Anhydrides and Imides, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 (1988) 629–637.

- [66] M. Ehrenberg, The crystal structure of succinic anhydride, *Acta Crystallogr.* 19 (1965) 698.
- [67] L. Born, G. Heywang, The crystal structure of the radical anion salt of naphthalene tetracarboxylic dianhydride (NTDA) and 5,6-dihydro-4a, 6a-phenanthroline dionium (DPD): a new charge transfer complex. *Z. Kristall.* 197 (1991) 223–233.
- [68] M. Marinescu, A. Emandi, G. Marton, L. Cinteza, C. Constantinescu, Structural studies and optical nonlinear response of some pyrazole-5-ones, *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* 7 (2015) 846–854.
- [69] N.V. Minh, M. Call, C. Kowall, J.K. Johnson, Effect of Chain Length on the Dipole Moment of Polyisobutylene Succinate Anhydride, *Ind. Eng. Chem. Res.* 61 (2022) 2359–2365.
- [70] W. Liptay, V.L. McClellan, V.W.H. Freeman, Tables of Experimental Dipole Moments, San Francisco–London, *Angewandte Chemie* 77 (1963) 276–276.
- [71] 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. Sulphur. Chem.* 41 (2020) 310–325.
- [72] J. Hernandez-Paredes, D. Glossman-Mitnik, A. Duarte-Moller, N. Flores-Holguín, Theoretical calculations of molecular dipole moment, polarizability, and first hyperpolarizability of glycine-sodium nitrate, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 905 (2009) 76–80.
- [73] B.A. Arbuzov, L.K. Novikova, A.N. Vereshchagin, Polarizability anisotropy of maleic and phthalic anhydrides, *Russ. Chem. Bull.* 26 (1977) 1996–1997.
- [74] N. Bloembergen, R.K. Chang, S.S. Jha, C.H. Lee, Optical Second-Harmonic Generation in Reflection from Media with Inversion Symmetry, *Phys. Rev.* 174 (1968) 813–822.
- [75] H. Sun, P. Ren, J.R. Fried, The COMPASS force field: parameterization and validation for phosphazenes, *Computational and theoretical polymer Science*, 8 (1998) 229–246.
- [76] T. Bensafi, D. Hadji, A. Yahiaoui, K. Argoub, A. Hachemaoui, A. Kenane, B. Baroudi, K. Toubal, A. Djafri, A.M. Benkouider, Synthesis, characterization and DFT calculations of linear and NLO properties of novel (Z)-5-benzylidene-3-N(4-methylphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one, *J. Sulfur Chem.* 42 (2021) 645–663.
- [77] D. Hait, M. Head-Gordon, How accurate are static polarizability predictions from density functional theory? An assessment over 132 species at equilibrium geometry, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 19800–19810.

- [78] E. Benassi, F. Egidi, V. Barone, A General Strategy for Computing Non-Linear Optical Properties of Large Neutral and Cationic Organic Chromophores in Solution, *J. Phys. Chem. B* 119 (2015) 3155–3173.
- [79] 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.
- [80] 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.
- [81] A.J. Garza, O.I. Osman, N.A. Wazzan, S.B. Khan, G.E. Scuseria, A.M. Asiri, Photochromic and nonlinear optical properties of fulgides: a density functional theory study, *Comput. Theor. Chem.* 1022 (2013) 82–85.
- [82] Y.S. Mary, C.Y. Panicker, T. Thiemann, M. Al-Azani, A. Al-Saadi, C.V. Alsenoy, K. Raju, J.A. War, S.K. Srivastava, Molecular conformational analysis, vibrational spectra, NBO, NLO analysis and molecular docking study of bis[(E)-Anthranyl-9-acrylic]anhydride based on density functional theory calculations, 151 (2015) 350 359.
- [83] Y.S. Mary, C.V. Alsenoy, C.Y. Panicker, A.A. Al-Saadi, T. Thiemann, C.V. Alsenoy, Molecular conformational analysis, vibrational spectra, NBO analysis and first hyperpolarizability of (2 E)-3-phenylprop-2-enoic anhydride based on density functional theory calculations, *Spectroc. Acta A* 128 (2014) 638 646.
- [84] J. Campo, F. Desmet, W. Wenseleers, E. Goovaerts, Highly sensitive setup for tunable wavelength hyper-Rayleigh scattering with parallel detection and calibration data for various solvents, *Opt. Express* 17 (2009) 4587–4604.
- [85] J.H. Park, J.H. Lee, A. Soon, Organics on oxidic metal surfaces: a first-principles DFT study of PMDA and ODA fragments on the pristine and mildly oxidized surfaces of Cu(111), *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 21893–21902.
- [86] A.J. Lee, D.J. Spence, J.A. Piper, H.M. Pask, A wavelength-versatile, continuous-wave, self-Raman solid state laser operating in the visible, *Opt. Express* 18. (2010) 20013.
- [87] C.K. Chan, E.G. Kim, J.L. Bredas, A. Kahn, Molecular n-type doping of 1,4,5,8-naphthalene tetracarboxylic dianhydride by pyronin B studied using direct and nverse photoelectron spectroscopies, *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006) 831–837.

- [88] H. Tachikawa, H. Kawabata, A density functional theory study on the degradation mechanism of thin film of organic semiconductor by water molecules, *Thin Solid Films* 516 (2008) 3287–3293.
- [89] S.A. Siddiqui, In silico design of organic p–n junction diodes using quantum chemical calculations, *J. Comput. Electron.* 19 (2020) 80–90.
- [90] D. Hadji, Phosphates branching effect on the structure, linear and NLO properties of linear phosphazenes, *Mater. Chem. Phys.* 262 (2021) 124280.
- [91] R. Jaeger, M. Debowski, I. Manners, G.J. Vancs, Study of the Molecular Geometry, Electronic Structure, and Thermal Stability of Phosphazene and Heterophosphazene Rings with ab Initio Molecular Orbital Calculations, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 1153–1159.
- [92] N. Hergué, P. Frère, J. Roncali, Efficient synthesis of 3,6–dialkoxythieno[3,2–b]thiophenes as precursors of electrogenerated conjugated polymers, *Org. Biomol. Chem.* 9 (2011) 588–595.

## Conclusion générale

Au cours de ce travail de thèse, nous avons effectué une étude théorique des propriétés structurales, électroniques, et des propriétés optiques linéaires et d'optiques nonlinéaires (le moment dipolaire  $\mu$ , la polarisabilité  $\alpha$  et l'hyperpolarisabilité du premier ordre  $\beta$ ) pour une série des anhydrides cycliques et des anhydrides linéaires. Ces propriétés optiques linéaires et d'optique nonlinéaire constituent l'intérêt principal dans ce travail de thèse. Cette étude a été faite utilisant plusieurs niveaux de calculs DFT combinées avec différents types de base d'orbitales atomiques.

Dans un premier temps, nous avons effectué une analyse structurale détaillée de ces anhydrides. Les résultats montrent que les paramètres géométriques étudiés (distances, angles de valence, et angles dièdres) de nos calculs sont en accord avec des résultats théoriques et expérimentaux. La partie la plus importante dans ce travail de thèse est consacrée sur le calcul et l'analyse en détail des propriétés optiques linéaires et d'optiques nonlinéaires de ces anhydrides. Les résultats montrent que la prédiction des moments dipolaires, de la polarisabilité, et de l'hyperpolarisabilité du premier ordre utilisant la DFT avec plusieurs fonctionnelles sont en accord avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux.

Ces calculs théoriques aux niveaux moléculaires constituent un outil précieux pour connaître l'évolution des propriétés moléculaires, et permettent ainsi d'optimiser le choix des molécules, avant de les synthétiser. Pour nos anhydrides, les résultats de l'hyperpolarisabilité du premier ordre  $\beta$  s'avèrent que l'anhydride benzoïque **BA** avait une valeur plus élevée de  $\beta_{HRS}$ . Par contre, le dianhydride pyroméllitique **PDA** et le dianhydride naphthalène tétracarboxilique **NTDA** ont les valeurs les plus faibles. Les valeurs les plus fortes de  $\beta_{//}$  étaient attachées à l'anhydride phénylsuccinique **PSA**. Une relation inverse a été remarqué entre  $\beta_{HRS}$  et  $\beta_{//}$  pour l'anhydride dodécénylsuccinique **DDSA**, l'anhydride benzoïque **BA**, et l'anhydride glutarique **GA**. Les deux fonctionnelles PBE0 et M06-2X donnent les valeurs les plus élevées. Les résultats obtenus avec les fonctionnelles utilisées montrent que la présence du solvant affecte faiblement les valeurs de la polarisabilité moyenne  $\langle\alpha\rangle$  et l'anisotropie de la polarisabilité  $\Delta\alpha$ , en comparaison avec les valeurs des hyperpolarisabilités  $\beta$ . Les résultats de nos anhydrides montrent que les anhydrides **BA** et **GA** semblent être des candidats potentiels pour maximiser l'hyperpolarisabilité d'un système, et donc, peuvent servir efficacement de composante dans des matériaux pour des applications optiques nonlinéaires.

L'analyse des orbitales moléculaires frontières montre que les LUMOs sont délocalisées sur le fragment anhydride. Par contre, les HOMOs sont délocalisées sur l'ensemble des anhydrides. Une relation inverse a été obtenue entre les valeurs du gap HOMO–LUMO et les valeurs des hyperpolarisabilités  $\beta_{\text{HRS}}$ .

## Annexes

**Tableau S1** : Les coordonnées de la structure optimisée de **GA** obtenues au niveau CAM-B3LYP/6-311+G(d,p).

---

Atom Type	Coordinates (Angstroms)		
	X	Y	Z
C	-1.22727400	-0.48165000	-0.00016200
C	1.22727400	-0.48165100	0.00007500
O	-0.00000200	-1.10124400	-0.00057800
O	2.19417100	-1.17414500	0.00045100
O	-2.19417600	-1.17413800	-0.00046100
C	1.30132800	1.02269300	0.00023900
H	1.92052300	1.26974400	-0.86403900
H	1.91949500	1.26968900	0.86526900
C	0.00000200	1.83820400	-0.00061000
H	-0.00021300	2.49663200	-0.86901900
H	0.00021900	2.49897100	0.86601700
C	-1.30132400	1.02269400	0.00088800
H	-1.91874000	1.26919700	0.86660400
H	-1.92126600	1.27024200	-0.86270300

---



**Tableau S2** : Les coordonnées de la structure optimisée de **DDSA** obtenues au niveau CAM-B3LYP/6-311+G(d,p).

Atom Type	Coordinates (Angstroms)		
	X	Y	Z
O	6.59944400	0.99569800	0.64963200
C	4.77562400	1.03697800	-0.85984000
C	4.43604300	0.07221400	0.28075300
H	4.02066800	1.79502700	-1.06760500
H	4.97103400	0.50926600	-1.79979100
H	3.71736200	0.54455800	0.96162100
C	6.07052300	1.69992200	-0.42861200
C	5.74403800	-0.02029100	1.05919200
O	6.62449700	2.64609400	-0.88652300
O	6.05637600	-0.79478500	1.90626200
C	3.89206600	-1.31336200	-0.10990100
H	3.85572200	-1.93399000	0.78856000
H	4.61297100	-1.78951700	-0.78810800
C	2.53678400	-1.25166600	-0.75855200
H	2.47636500	-0.72324100	-1.71109100
C	1.42938000	-1.79686700	-0.25718700
H	1.49424000	-2.32970400	0.69311800
C	-0.98112000	-1.04519800	-0.00227300
H	-1.02538000	-1.54740900	0.97263400
H	-0.65000800	-0.01968300	0.20154800
C	-2.37948900	-1.02170100	-0.62750200
H	-2.70136500	-2.05053100	-0.83547200
H	-2.33227500	-0.51968700	-1.60284500
C	-3.42909000	-0.32911600	0.24795800
H	-3.10283800	0.69711300	0.46182500
H	-3.48104300	-0.83554700	1.22071900
C	-4.82596800	-0.29539700	-0.38098400
H	-4.77359600	0.21276900	-1.35291600
H	-5.15167400	-1.32138300	-0.59706900
C	-5.87673300	0.39516700	0.49480200
H	-5.54934100	1.42009900	0.71362100
H	-5.93145800	-0.11495900	1.46559000
C	-7.27251900	0.43384600	-0.13572200
H	-7.21884100	0.94451700	-1.10648900
H	-7.60120100	-0.59072900	-0.35500500
C	-8.32407200	1.12420200	0.73941500
H	-7.99697100	2.14833800	0.95816400
H	-8.37930600	0.61400100	1.70916500
C	-9.71490500	1.15874100	0.10203300
H	-10.44141600	1.65742900	0.74972300
H	-9.70275900	1.69468100	-0.85239500
H	-10.08849800	0.14882500	-0.09478600
C	0.06699700	-1.74385000	-0.88656800
H	-0.27440700	-2.76784700	-1.09153400
H	0.12610900	-1.24016900	-1.85821500

**Tableau S3** : Les coordonnées de la structure optimisée d'**HHA** obtenues au niveau CAM-B3LYP/6-311+G(d,p).

Atom Type	Coordinates (Angstroms)		
	X	Y	Z
C	0.42628800	1.06497300	1.36207800
C	-0.42628800	-1.06497300	1.36207800
O	0.00000000	0.00000000	2.15105100
O	-0.98445100	-2.00103200	1.82670800
O	0.98445100	2.00103200	1.82670800
C	-0.73799800	-1.32716200	-1.24677600
H	-0.71537600	-2.41851500	-1.24730500
H	-1.79136000	-1.03058000	-1.20774100
C	-0.06397000	-0.76577500	-2.50954700
H	-0.61602400	-1.08416200	-3.39710000
H	0.93475300	-1.20916900	-2.59878700
C	0.06397000	0.76577500	-2.50954700
H	-0.93475300	1.20916900	-2.59878700
H	0.61602400	1.08416200	-3.39710000
C	0.73799800	1.32716200	-1.24677600
H	0.71537600	2.41851500	-1.24730500
H	1.79136000	1.03058000	-1.20774100
C	0.00000000	0.76208600	-0.05028300
H	-1.04832500	1.09302000	-0.09975900
C	0.00000000	-0.76208600	-0.05028300
H	1.04832500	-1.09302000	-0.09975900

**Tableau S4** : Les coordonnées de la structure optimisée de **NMA** obtenues au niveau CAM-B3LYP/6-311+G(d,p).

Atom Type	Coordinates (Angstroms)		
	X	Y	Z
C	1.52965800	0.42287000	-0.05350600
C	1.91070500	-0.66237500	-1.07283100
C	1.40051800	-1.82260500	-0.66711700
C	0.72000800	-1.60107200	0.67398900
H	2.39745600	-0.45471100	-2.01897700
H	1.40577300	-2.76130000	-1.20544000
H	0.59136200	-2.47569700	1.30782300
O	-2.28981000	0.58502600	-0.13236500
C	-1.93604200	-0.77674300	-0.00175200
C	-1.15372700	1.42242800	-0.07290400
O	-2.69635000	-1.64436000	-0.25410100
O	-1.24847400	2.58939400	0.08904000
C	2.28647500	1.72972500	-0.09350200
H	2.16934800	2.22542800	-1.06002900
H	1.92204500	2.41883300	0.67020000
H	3.35359700	1.56700800	0.07350700
C	-0.01821400	0.47019700	-0.30883800
H	-0.16496900	0.21830600	-1.36531800
C	-0.53452500	-0.70537000	0.52920200
H	-0.71015800	-0.32136600	1.54208400
C	1.63010200	-0.45816200	1.21982400
H	1.24911300	0.01851700	2.12640400
H	2.65374900	-0.78886600	1.39376900

**Tableau S5** : Les coordonnées de la structure optimisée de **BA** obtenues au niveau CAM-B3LYP/6-311+G(d,p).

Atom Type	Coordinates (Angstroms)		
	X	Y	Z
C	-4.76041300	-0.00748400	-0.35736100
C	-3.57565900	-0.68543300	-0.58877200
C	-2.37015200	-0.15919300	-0.12755500
C	-2.35785500	1.04800300	0.56756600
C	-3.54701800	1.72305500	0.79828900
C	-4.74635700	1.19730900	0.33608800
H	-5.69727000	-0.41791200	-0.71611200
H	-3.56502100	-1.62693600	-1.12402300
H	-1.42042000	1.45190000	0.92663800
H	-3.53803900	2.66112600	1.34134800
H	-5.67468500	1.72754600	0.51794800
C	2.37015200	-0.15919600	0.12755000
C	3.57565500	-0.68543200	0.58878300
C	4.76041100	-0.00748300	0.35737900
C	4.74636000	1.19730500	-0.33607800
C	3.54702600	1.72304700	-0.79829400
C	2.35786100	1.04799600	-0.56757900
H	3.56501200	-1.62693100	1.12403900
H	5.69726400	-0.41790800	0.71614100
H	5.67469000	1.72754200	-0.51793200
H	3.53805000	2.66111500	-1.34136000
H	1.42042900	1.45189000	-0.92666200
C	-1.13454500	-0.93164100	-0.39730900
C	1.13454300	-0.93164300	0.39729700
O	-1.08181200	-1.99024800	-0.94130000
O	1.08180500	-1.99024200	0.94130300
O	0.00000000	-0.24534800	-0.00000800

**Tableau S6** : Les coordonnées de la structure optimisée de **PSA** obtenues au niveau CAM-B3LYP/6-311+G(d,p).

Atom Type	Coordinates (Angstroms)		
	X	Y	Z
O	-2.58795300	0.76261600	-0.34079900
C	-1.43834500	-1.19631000	0.29881500
C	-0.53128800	0.00487100	0.58874100
H	-1.53857100	-1.91100100	1.11504900
H	-1.11435800	-1.74946000	-0.58811300
H	-0.62299500	0.24896100	1.65736200
C	-1.27438700	1.15465100	-0.10728500
C	-2.77887800	-0.58105800	-0.03853000
O	-0.89899500	2.24636700	-0.39074700
O	-3.85443500	-1.08600900	-0.08969700
C	1.77913100	1.01513500	0.40268700
C	0.94961700	-0.10604300	0.26314000
C	1.52672500	-1.31952800	-0.12185600
C	2.89517500	-1.41013500	-0.37943300
C	3.70748400	-0.28798200	-0.25177400
C	3.14320800	0.92476300	0.14251900
H	1.35373800	1.96594900	0.69950100
H	0.92283600	-2.21522800	-0.21489600
H	3.32146100	-2.36267700	-0.67692100
H	4.77146900	-0.35692000	-0.45301400
H	3.76684100	1.80640200	0.24884000

**Tableau S7** : Les coordonnées de la structure optimisée de **NTDA** obtenues au niveau CAM-B3LYP/6-311+G(d,p).

Atom Type	Coordinates (Angstroms)		
	X	Y	Z
C	0.00005600	1.39357400	1.22954900
C	0.00004700	0.70402400	0.00000000
C	0.00011100	1.39357400	-1.22954900
C	0.00002900	0.70267500	2.41684400
C	-0.00004700	-0.70402400	0.00000000
C	-0.00005600	-1.39357400	1.22954900
C	-0.00002900	-0.70267500	2.41684400
C	-0.00011100	-1.39357400	-1.22954900
C	-0.00005600	-0.70267500	-2.41684400
C	0.00005600	0.70267500	-2.41684400
H	0.00011500	1.25459800	-3.34851400
H	-0.00011500	-1.25459800	-3.34851400
H	0.00004300	1.25460000	3.34851300
H	-0.00004300	-1.25460000	3.34851300
O	0.00007500	3.49710400	0.00000100
C	0.00031100	2.87507200	-1.23024500
C	0.00005500	2.87507300	1.23024400
O	0.00021400	3.55217000	2.20821500
O	0.00023200	3.55217300	-2.20821400
O	-0.00007500	-3.49710400	0.00000100
C	-0.00005500	-2.87507300	1.23024400
C	-0.00031100	-2.87507200	-1.23024500
O	-0.00023200	-3.55217300	-2.20821400
O	-0.00021400	-3.55217000	2.20821500

**Tableau S8** : Les coordonnées de la structure optimisée de **PDA** obtenues au niveau CAM–B3LYP/6–311+G(d,p).

Atom Type	Coordinates (Angstroms)		
	X	Y	Z
C	0.00012600	1.16215700	0.69337300
C	0.00012600	1.16215700	-0.69337300
C	0.00025300	0.00000000	-1.44456300
C	0.00045800	-1.16215800	-0.69337300
C	0.00045800	-1.16215800	0.69337300
C	0.00025300	0.00000000	1.44456300
C	-0.00006100	2.58002400	1.14136500
H	0.00022900	0.00000000	-2.52758200
H	0.00022900	0.00000000	2.52758200
O	-0.00017500	3.03181700	2.23437500
O	-0.00020700	3.36592900	0.00000000
C	0.00064700	-2.58002400	-1.14136500
C	0.00064700	-2.58002400	1.14136500
O	-0.00063900	-3.03181600	2.23437500
O	-0.00063900	-3.03181600	-2.23437500
O	-0.00035600	-3.36592800	0.00000000
C	-0.00006100	2.58002400	-1.14136500
O	-0.00017500	3.03181700	-2.23437500

### Le détail du calcul du $\beta_{\text{HRS}}$ :

Les expressions complets du  $\beta_{\text{HRS}}$  sont montré dans la Ref. [1]:

$$\sqrt{\langle \beta_{\text{HRS}}^2 \rangle} = \sqrt{\langle \beta_{\text{ZZZ}}^2 \rangle + \langle \beta_{\text{ZXX}}^2 \rangle}$$

Nous calculons les moyennes d'orientation  $\langle \beta_{\text{ZZZ}}^2 \rangle$  et  $\langle \beta_{\text{ZXX}}^2 \rangle$  des composants du tenseur  $\beta$

Pour  $\langle \beta_{\text{ZZZ}}^2 \rangle$ :

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

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

Et pour  $\langle \beta_{xzz}^2 \rangle$ :

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

Après, nous détaillons chaque somme séparément:

Pour la somme du  $\langle \beta_{zzz}^2 \rangle$ :

$$\frac{1}{7} \sum_{\zeta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta}^2 = \frac{1}{7} [\beta_{xxx}^2 + \beta_{yy}^2 + \beta_{zzz}^2]$$

$$\frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta}^2 = \frac{4}{35} [\beta_{xxy}^2 + \beta_{xxz}^2 + \beta_{yyx}^2 + \beta_{yyz}^2 + \beta_{zxx}^2 + \beta_{zzy}^2]$$

$$\begin{aligned} \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\eta\eta} \\ = \frac{2}{35} [\beta_{xxx} \beta_{xyy} + \beta_{xxx} \beta_{xzz} + \beta_{yyy} \beta_{yzz} + \beta_{yyy} \beta_{yxx} + \beta_{zzz} \beta_{zxx} + \beta_{zzz} \beta_{zyy}] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\eta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\zeta\eta} \\ = \frac{4}{35} [\beta_{xyy} \beta_{yyx} + \beta_{yxx} \beta_{xxy} + \beta_{zxx} \beta_{xxz} + \beta_{zyy} \beta_{yyz} + \beta_{yzz} \beta_{zzy} + \beta_{xzz} \beta_{xzz}] \\ = \frac{4}{35} [\beta_{xyy}^2 + \beta_{yxx}^2 + \beta_{zxx}^2 + \beta_{zyy}^2 + \beta_{yzz}^2 + \beta_{xzz}^2] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\eta\eta\zeta} \\ = \frac{4}{35} [\beta_{xxx} \beta_{yyx} + \beta_{xxx} \beta_{zxx} + \beta_{yyy} \beta_{xxy} + \beta_{yyy} \beta_{zzy} + \beta_{zzz} \beta_{xzz} + \beta_{zzz} \beta_{yyz}] \end{aligned}$$

$$\frac{1}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\eta\zeta\zeta}^2 = \frac{1}{35} [\beta_{xyy}^2 + \beta_{xzz}^2 + \beta_{yxx}^2 + \beta_{yzz}^2 + \beta_{zxx}^2 + \beta_{zyy}^2]$$



$$\begin{aligned}
& \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\eta\varepsilon\varepsilon} \\
&= \frac{4}{105} [\beta_{xxy}\beta_{yzz} + \beta_{xxz}\beta_{zyy} + \beta_{yyx}\beta_{xzz} + \beta_{yyz}\beta_{zxx} + \beta_{zzx}\beta_{xyy} + \beta_{zzy}\beta_{yxx}] \\
&= \frac{4}{105} [2\beta_{xxy}\beta_{yzz} + 2\beta_{xxz}\beta_{zyy} + 2\beta_{yyx}\beta_{xzz}] \\
&= \frac{8}{105} [\beta_{xxy}\beta_{yzz} + \beta_{xxz}\beta_{zyy} + \beta_{yyx}\beta_{xzz}] \\
& \frac{1}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\eta\zeta\zeta} \beta_{\eta\varepsilon\varepsilon} = \frac{2}{105} [\beta_{xyy}\beta_{xzz} + \beta_{yxx}\beta_{yzz} + \beta_{zxx}\beta_{zyy}] \\
& \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\varepsilon\varepsilon\eta} \\
&= \frac{4}{105} [\beta_{xxy}\beta_{zzy} + \beta_{xxz}\beta_{yyz} + \beta_{yyx}\beta_{zzx} + \beta_{yyz}\beta_{xxz} + \beta_{zzx}\beta_{yyx} + \beta_{zzy}\beta_{xxy}] \\
&= \frac{8}{105} [\beta_{xxy}\beta_{zzy} + \beta_{xxz}\beta_{yyz} + \beta_{yyx}\beta_{zzx}] \\
& \frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\varepsilon}^2 = \frac{2}{105} [\beta_{xyz}^2 + \beta_{xzy}^2 + \beta_{yxz}^2 + \beta_{yzx}^2 + \beta_{zxy}^2 + \beta_{zyx}^2] = \frac{12}{105} \beta_{xyz}^2 \\
& \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\varepsilon} \beta_{\eta\varepsilon\zeta} = \frac{24}{105} \beta_{xyz}^2
\end{aligned}$$

Et la même chose pour le deuxième somme du  $\langle \beta_{xzz}^2 \rangle$ .

## Références

- [1] R. Bersohn, Y.H. Pao, H.L. Frisch, Double quantum light scattering by molecules, J. Chem. Phys. 45 (1966) 3184.

## ملخص

خلال هذا العمل، تم إجراء الحسابات النظرية لهندسة الجزيئات والهياكل الإلكترونية لمجموعة من الأنهيدريدات الخطية والحلقية (أنهيدريد الغلوتاريك، أنهيدريد البنزويك، أنهيدريد الودوسينيل سكسينيك، أنهيدريد هيكساهيدروفنتاليك، أنهيدريد الميثيلناديك، ديانهيدريد بيروميليتيك، أنهيدريد فينيلسوكسينيك، النفثالين رباعي الكربوكسيل ديانهيدريد) باستخدام نظرية دالية الكثافة تم إيجاد البنية الجزيئية الأكثر استقرار ودراسة الهندسة البنوية لمختلف الأنهيدريدات المدروسة. وتم مقارنة مختلف النتائج المحصل عليها بأخرى تجريبية، وقد ثبت أنه تم الحصول على اتفاقات مؤكدة باستخدام هذه الطريقة النظرية. من أجل دراسة الخواص البصرية (العزم ثنائي القطب، الاستقطابية) والخصائص البصرية للاختلاف مثل ما فوق الاستقطابية من الدرجة الأولى، اخترنا مجموعة الوظائف (B3LYP, PBE0, M06-2X, CAM-B3LYP,  $\omega$ B97X-D) جنبا إلى جنب مع مجموعات الأساسات. هذه الدراسة أثبتت أن الخصائص المدروسة تتأثر بشكل كبير بتغير مجموعات الأساس. كما تمت دراسة تأثير اختيار الطرق المستعملة على الخواص البصرية. النتائج التي تم الحصول عليها من الوظيفة التقليدية تتوافق بشكل جيد مع تلك التي تم الحصول عليها من خلال الدراسات سواء نظرية كانت أو تجريبية. بعض الأنهيدريدات المدروسة تمتلك قيم معدومة لكل من العزم ثنائي القطب وفرط الاستقطاب الأول وهذا يرجع إلى التماثل الهندسي لهذه المركبات. بعد ذلك، قمنا بفحص المدارات الجزيئية الحدودية، والتي من خلالها تبين أن جزء الأنهيدريد هو المسؤول عن الخصائص البصرية غير الخطية. تم الحصول على علاقة عكسية بين قيم فجوة HOMO-LUMO وقيم فرط الاستقطاب الأول. وقد كشفت هذه الدراسة أن مشتقات الأنهيدريد هذه لها قيم كبيرة لخصائص البصرية للاختلاف من الدرجة الأولى.

## Résumé

Dans ce travail, nous avons théoriquement étudié la structure électronique et les propriétés optiques linéaires et nonlinéaires de l'anhydride glutarique, l'anhydride benzoïque, l'anhydride dodécénylsuccinique, l'anhydride hexahydrophthalique, le méthyle anhydride nadique, le dianhydride pyroméllitique, l'anhydride phénylsuccinique, et le dianhydride naphthalène tétracarboxilique). L'étude a été menée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Dans un premier temps, nous avons traité une étude structurale, les différents résultats obtenus ont été comparés avec des résultats théoriques et expérimentaux. Un excellent accord a été obtenu entre les résultats calculés et ceux issus de l'expérimentale. Afin d'étudier les propriétés optiques linéaires (moment dipolaire, polarisabilités) et les propriétés optiques nonlinéaires, nous avons choisis plusieurs fonctionnelles DFT comme la fonctionnelle B3LYP, CAM-B3LYP, PBE0,  $\omega$ B97X-D, et M06-2X combinées avec plusieurs bases d'orbitales atomiques. L'étude montre l'importance du choix des bases d'orbitales atomiques sur les différentes propriétés étudiées. Une relation inverse a été obtenue entre les valeurs du gap HOMO-LUMO et les valeurs des hyperpolarisabilités. Quelques anhydrides possèdent des moments dipolaires presque nuls et les premières hyperpolarisabilités nulles en raison de la haute symétrie. L'étude a révélé que ces anhydrides possèdent une réponse ONL importante.

## Résumé (Anglais)

In this work, we have theoretically studied the electronic structure, linear and nonlinear optical properties of glutaric anhydride, benzoic anhydride, dodecenylsuccinic anhydride, hexahydrophthalic anhydride, methyl nadic anhydride, pyromellitic dianhydride, phenylsuccinic anhydride, naphthalene tetracarboxylic dianhydride. The calculation was carried out within the density functional theory. Initially we treated a structural study; the various results obtained were compared with theoretical and experimental results. Excellent agreement was found between the calculated results and those obtained from the experimental one. In order to study the linear (dipole moment, polarizability) and nonlinear optical properties such as the first order hyperpolarizability, we have chosen several DFT functionals (B3LYP, CAM-B3LYP, PBE0,  $\omega$ B97X-D, and M06-2X) combined with several basis sets. The effect of basis set is important on the different properties. Next, we examined the frontier molecular orbitals and their energy gaps. An inverse relationship was obtained between the values of the HOMO-LUMO gap and the first hyperpolarizability. Some anhydrides possess nearly zero dipole moments and zero first hyperpolarizability due to their high symmetry. The study revealed that these anhydrides have remarkably large nonlinear optical responses.



## Data Article

# Linear and nonlinear optical properties of anhydride derivatives: A theoretical investigation

Yahiaoui Bekki<sup>a</sup>, Djebar Hadji<sup>b,c,\*</sup>, Abdelkrim Guendouzi<sup>c,d</sup>, Brahim Houari<sup>c,d</sup>, Mohammed Elkeurti<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire d'études physico-chimiques, Département de physique, Université de Saïda – Dr. Moulay Tahar, Algeria

<sup>b</sup> Laboratoire de Modélisation et de Méthodes de Calcul, Université de Saïda – Dr. Moulay Tahar, Algeria

<sup>c</sup> Département de chimie, Faculté des sciences, Université de Saïda – Dr. Moulay Tahar, Algeria

<sup>d</sup> Laboratoire de Chimie: Synthèse, Propriétés et Applications, Université de Saïda – Dr. Moulay Tahar, Saïda, Algeria



## ARTICLE INFO

## Keywords:

Anhydride  
Polarizability  
Hyperpolarizability  
Gap

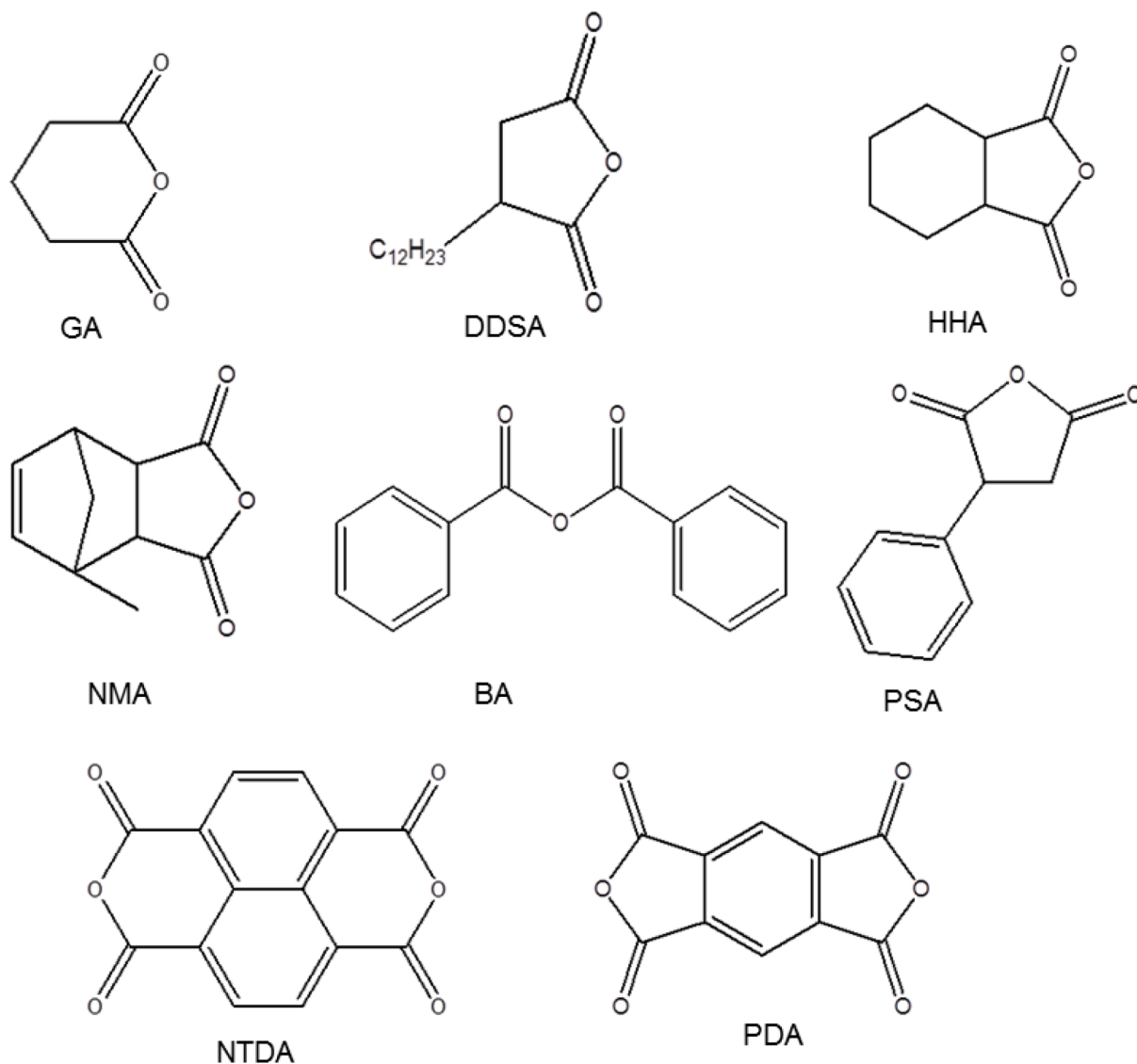
## ABSTRACT

We focused in this work on studying the linear and nonlinear optical properties (NLO) of eight anhydride derivatives (glutaric anhydride (GA), dodecyl succinic anhydride (DDSA), hexahydrophthalic anhydride (HHA), nadic-methyl anhydride (NMA), benzoic anhydride (BA), phenylsuccinic anhydride (PSA), naphthalentetracarboxylic dianhydride (NTDA), and pyromellitic dianhydride (PDA)). The optimized geometries of these molecules have been performed using density functional theory (DFT) at the B3LYP/6-311+G (d,p) level. DFT calculations have been performed to evaluate the effect of the basis sets and the electron correlation on the dipole moment, polarizability (average polarizability  $\alpha$  and anisotropy polarizability  $\Delta\alpha$ ), and first-order hyperpolarizability (EFISHG  $\beta_{1j}(- - 2\omega; \omega, \omega)$  and HRS first hyperpolarization  $\beta_{HRS}(- - 2\omega; \omega, \omega)$ ), and the depolarization ratio (DR) of the studied anhydrides. High  $\beta_{HRS}$  has been obtained for the BA and PSA. The  $E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}$ , energy gaps, HOMO, and LUMO isosurfaces of these anhydrides were calculated and analysed. An inverse correlation between the predicted  $\beta$  values and the HOMO-LUMO energy gaps has been obtained.

## 1. Rationale

Anhydrides are a class of organic compounds that are great importance in many industrial and medical fields [1], as they are involved in the manufacture of unsaturated polyester and alkyd resins [2]. A thermoplastic material containing anhydrides may be reinforced by incorporating glass or carbon fibers therein [3,4]. Anhydrides have also applications in textile materials [5], in dyeing synthetic polymers [6], and in solar energy collectors [7]. These compounds can be used in molecular biology as fluorescent tags [8], for potential photosensitizing biological activity [9], and in liquid-crystal display [10]. Anhydrides are widely used as lubricant additives in oils [11], intermediates in organic chemistry [12], wood-preservation agents [13], and reactive sizing agents [14]. The organic NLO materials are based on the  $\pi$ -conjugated system extended over a long of the molecule [15–20]. The substitution of electron donor and electron attractor groups amplifies the asymmetric polarizability and lead to an increased optical nonlinearity. Based on the concepts of organic molecular engineering; several organic materials with good NLO properties have been found in recent years [21]. Anhydride derivatives are compatible with NLO applications. It can be used as organic NLO materials with high

\* Corresponding author at: Laboratoire de Modélisation et de Méthodes de Calcul, Université de Saïda – Dr. Moulay Tahar, Algeria.  
E-mail address: [hadji120780@yahoo.fr](mailto:hadji120780@yahoo.fr) (D. Hadji).



**Scheme 1.** Structures of the studied anhydrides.

delocalization [22]. In the same task, the NTDA is used for the epitaxial growth of organic-semiconductor thin films [23]. Anhydrides have been used in the preparation of polyimides presenting a high second harmonic generation (SHG) [24]. These compounds are not display SHG activity if they have a centre of symmetry and if the requirements of symmetry prevent many materials from being SHG active. Therefore, methods to introduce non-centrosymmetry must be planned when designing and synthesizing new NLO materials [25]. Kinoshita et al. [26] showed that the methacrylic anhydride crystal is an excellent organic crystal for SHG applications, and stable at room temperature. The advantages of anhydrides which are low cost and their synthesis topologies are easy [27] that help in the preparation of polyimide with high SHG [28]. This type of compounds participates in the formation of a variety of organic  $\pi$ -conjugated systems, like polymeric systems [29,30], to enhance two-photon absorption in nanocomposite compounds [21], polyaromatic systems [32], dendritic [33], and molecular crystal systems [26–34].

Our aims in this study are to calculate and analyse the polarizability and first-order hyperpolarizability in the gas and solvent phase of a series containing eight anhydrides named (GA, DDSA, HHA, NMA, BA, PSA, NTDA, and PDA) (Scheme 1). We performed theoretical methods using DFT and time-dependant DFT (TDDFT). Several DFT levels are used (B3LYP,  $\omega$ B97X–D, CAM–B3LYP, PBE0, and M06–2X functionals). The effect of the basis set on the dipole moment, mean polarizability, polarizability anisotropy, EFISHG first hyperpolarizability, and HRS first hyperpolarizability of these anhydrides has been taken into account using several basis sets. We try to find amongst of these anhydrides which carries the highest hyperpolarizability compared to other anhydrides. The results are compared with experimental values, and with other theoretical values of these compounds and for similar anhydrides. The low-lying singlets excited states  $S_n$  of these compounds have been studied with TD-DFT at PBE0 functional. Wavelengths, excitation energies,

oscillator strengths, character of major molecular orbital contributions, and the gaps of HOMO-LUMO orbitals of the first three excited states are calculated and analysed. We also sought to study the frontier molecular orbitals (FMOs) energy, the location, and the nature of the isosurfaces of these orbitals. Since the NLO properties are very sensitive to the energy gap, we have made also DFT calculation to calculate the energy gap for these compounds, and we try to find the relation between the first hyperpolarizability and the energy gaps of these anhydrides. In addition to FMO studies, we go for natural transition orbital (NTO) analysis which will provide a clearer picture of the hole/particle locations upon excitation.

## 2. Procedure

The optimized geometries of all studied anhydrides were performed using the CAM-B3LYP/6-311+G(d,p) level (Fig. S1 in supporting information). All electrical properties Eq. (1)- (8) are calculated in the gas and solvent phase at different DFT levels (B3LYP [35],  $\omega$ B97X-D [36], CAM-B3LYP [37], PBE0 [38], and M06-2X [39]) using several basis sets (6-31 G, 6-31G(d), 6-311 G, 6-311G (d), 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-31+G(d), 6-311+G(d), 6-31+G(d,p), 6-311+G(d,p), cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ, aug-cc-pVDZ, and aug-cc-pVTZ) to assess the basis set effect on the dipole moment  $\mu$ , mean polarizability  $\alpha$ , polarizability anisotropy  $\Delta\alpha$ , the electric field-induced second harmonic generation (EFISHG) first hyperpolarizability  $\beta_{//}$ , hyper-Rayleigh scattering (HRS) first hyperpolarizability  $\beta_{HRS}$ , and the depolarization ratios DR. Gaussian 09 [40] has been used to do the calculations. The total dipole moments are defined as follows:

$$\mu = \sqrt{(\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)} \quad (1)$$

Two properties have been calculated for polarizability; the mean polarizability  $\Delta\alpha$  and the polarizability anisotropy  $\alpha$ . The  $\alpha$  was calculated from  $\alpha$  components as:

$$\alpha = \frac{1}{3} \sum_{i=x,y,z} \alpha_{ii} \quad (2)$$

and the  $|\Delta\alpha|$  as:

$$\Delta\alpha = \sqrt{\frac{1}{2} [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{xx} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2]} \quad (3)$$

The EFISHG gives information on the projection of the vector part of  $\beta$  on the  $\mu$  vector. The central quantity is  $\beta_{//}$ , which is the vector component of the projected  $\beta$  along the dipole moment axis (multiplied by a factor of 3/5).

$$\beta_{//}(-2\omega; \omega, \omega) = \frac{1}{5} \sum_i \frac{\mu_i}{|\vec{\mu}|} \sum_j (\beta_{ijj} + \beta_{jij} + \beta_{jji}) = \frac{3}{5} \sum_i \frac{\mu_i \beta_i}{|\vec{\mu}|} \quad (4)$$

Here,  $|\vec{\mu}|$  is the norm of the dipole moment,  $\mu_i$  and  $\beta_i$  are the  $i$ th components of the  $\mu$  and  $\beta$  vectors, respectively. In HRS, we can obtain  $\beta$  for polar molecules, non-polar, and ionic molecules. Different independent  $\beta$  tensor components can be obtained using the HRS method, which is not possible by the EFISHG. Using this method, the  $\beta_{HRS}$  and its depolarization ratios  $DR$  were evaluated. Indeed, the  $\beta_{HRS}$  is related to the HRS intensity for non-polarized incident light and observation of plane-polarized scattered light made perpendicularly to the propagation plane:

$$\beta_{HRS} = \beta_{HRS}^2 = \beta_{ZZZ}^2 + \beta_{ZXX}^2 \quad (5)$$

and

$$DR = \frac{I_{VV}^{2\omega}}{I_{HV}^{2\omega}} = \frac{\beta_{ZZZ}^2}{\beta_{ZXX}^2} \quad (6)$$

Where the  $\beta_{ZZZ}^2$  and  $\beta_{ZXX}^2$  are orientational averages of the  $\beta$  tensor components describing the HRS intensities when the incident light is vertically or horizontally-polarized, respectively. These HRS invariants were calculated without assuming Kleinman's conditions. The T convention was used for defining the  $\beta$  quantities. For more details, the full  $\beta_{ZZZ}^2$  and  $\beta_{ZXX}^2$  expressions can be found in the supporting information and in the Ref. [41]

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

$$\begin{aligned}
\beta_{xzz}^2 = & \frac{1}{35} \sum_{\zeta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta}^2 + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\eta\eta} - \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\eta\eta\zeta} + \frac{8}{105} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta}^2 \\
& + \frac{3}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\eta}^2 - \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\eta\zeta\zeta} + \frac{1}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\eta} \beta_{\zeta\eta\eta} \\
& - \frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \epsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\eta\epsilon\epsilon} + \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \epsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\epsilon}^2 - \frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \epsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\epsilon} \beta_{\eta\zeta\epsilon}
\end{aligned} \tag{8}$$

### 3. Data, value and validation

#### 3.1. Dipole moment

The choice of the basis set and the presence of electronic correlation are crucial for the calculation of the dipole moment, linear, and NLO properties. These two factors are important to obtain the most accurate  $\mu$  values. In our study, and for the PSA, we performed several basis sets using the PBE0 level of theory. We used three atomic orbital types. The Pople basis sets have ranged from the 6–31 G to 6–311+G(d,p), valence double- $\zeta$  and valence triple- $\zeta$ , and the aug-cc-pVDZ to aug-cc-pVTZ basis set. Our obtained results are shown in the Table 1. These results confirm the important role of the basis set on  $\mu$  values. The 6–311+G(d) basis set gives result in accord with the obtained values with the aug-cc-pVTZ basis set. Whereas, the addition of the diffuse functions increases the  $\mu$  values. Indeed, an increase of 2% has been obtained. A good agreement between the obtained  $\mu$  values using the 6–311+G(d) and cc-pVQZ basis sets.

The  $\mu$  values obtained for the studied anhydrides vary between 4.13 and 6.19 D. It can be seen that the basis set extension (the 6–31 G to aug-cc-pVDZ) leads to a decrease in  $\mu$  values. The variation reached 11%. In dioxane and at 30 °C, Lee and Kumle [42] showed a similar  $\mu$  value (5.31 D) for the GA. Our obtained  $\mu$  values are 5.63, 5.29, 5.69, 5.64, and 5.56 D using the M06–2X, PBE0, CAM–B3LYP,  $\omega$ B97X–D, and B3LYP functionals, respectively, using the same aug-cc-pVDZ basis set. The PBE0 functional gives acceptable  $\mu$  values compared to the experimental ones [42]. Indeed, the experimental  $\mu$  value for the GA (5.31 D) is higher than the nonaromatic glutarimide (2.58 D) [42]. Hernández–Paredes et al. [43] showed that the basis set affects the  $\mu$  values of the glycine–sodium nitrate (Na (NO<sub>3</sub>) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>). The authors used several basis sets including polarized and diffuse functions at HF, DFT, and Møller–Plesset perturbation theory method (MP2). In our study, the  $\mu$  calculations were carried out by the different DFT functionals for these anhydride derivatives. The results show that the M06–2X functional gives high  $\mu$  values, while the  $\omega$ B97X–D, CAM–B3LYP, and B3LYP XC functionals always display smaller  $\mu$  values.

Besides PDA and NTDA for which the dipole moment  $\mu$  is null by symmetry, the BA and PSA showed the smallest  $\mu$  values compared to other anhydrides. Indeed, the PBE0 functional gives the smallest  $\mu$  values, within acceptable agreement with the experiment [44]. Using the M06–2X/6–311+G(d,p) level, the  $\mu$  results show that the DDSA and GA carry strong  $\mu$  values varied from 5.91 to 6.19 D, respectively. Theoretical paper [45] showed the suitability of the M06–2X functional for the  $\mu$  calculation. Hadji and Champagne [46] showed in their study for similar anhydrides, that a good correlation has been obtained between the theoretical  $\mu$  values and the experimental ones for the phthalic anhydride [47]. The authors in this study showed that the  $\omega$ B97X–D functional gives a good correlation compared with the B3LYP, CAM–B3LYP, PBE0, and M06–2X functionals [46]. If we compare our obtained  $\mu$  values for the HHA using the CAM–B3LYP level (5.37 D) with the experimental values (5.65 D) for phthalic anhydride [47], a difference of 4.95% has been obtained. The obtained theoretical  $\mu$  value for the phthalic anhydride [46] is 5.98 D using the M06–2X functional. So, a good agreement has been obtained between our values and the obtained theoretical and experimental results of similar anhydrides. The PDA

**Table 1**

Dipole moment  $\mu$ , mean polarizability  $\alpha$ , polarizability anisotropy  $\Delta\alpha$ , EFISHG first hyperpolarizability  $\beta_{||}$ , HRS first hyperpolarizability  $\beta_{HRS}$  and the depolarization ratios DR (in parentheses) of the PSA compound as obtained at the PBE0 level using several basis sets.

	$\mu$	$\alpha$	$\Delta\alpha$	$\beta_{  }$	$\beta_{HRS}$ (DR)
6–31G	4.71	100.58	79.35	154.25	102.58 (6.06)
6–31G(d)	4.10	103.31	79.24	149.54	100.49 (5.91)
6–311G	4.75	106.69	77.36	195.12	126.54 (6.62)
6–311G(d)	4.19	109.05	78.04	197.25	128.36 (6.59)
6–31G(d,p)	4.09	103.99	79.49	151.24	102.08 (5.89)
6–311G(d,p)	4.17	109.86	78.14	199.85	131.21 (6.58)
6–31+G(d)	4.52	120.86	74.90	170.70	111.24 (6.67)
6–311+G(d)	4.56	121.05	75.38	156.57	101.94 (6.61)
6–31+G(d,p)	4.51	121.52	75.35	173.48	113.54 (6.68)
6–311+G(d,p)	4.53	121.78	75.72	161.19	105.05 (6.64)
cc-pVDZ	3.88	107.00	79.79	196.54	131.06 (6.26)
cc-pVTZ	4.18	116.77	78.36	183.45	119.88 (6.51)
cc-pVQZ	4.59	118.49	72.95	127.30	71.64 (6.08)
aug-cc-pVDZ	4.62	122.43	71.78	142.85	92.90 (6.60)
aug-cc-pVTZ	4.61	122.63	71.60	141.17	92.36 (6.71)

**Table 2**

B3LYP,  $\omega$ B97X-D, CAM-B3LYP, PBE0, and M06-2X calculations in methanol solvent using IEFPCM model (in parentheses) and without solvent of the dipole moment  $\mu$ , mean polarizability  $\alpha$ , polarizability anisotropy  $\Delta\alpha$ , EFISHG first hyperpolarizability  $\beta_{||}$ , HRS first hyperpolarizability  $\beta_{HRS}$  and the depolarization ratios DR for the 8 anhydride derivatives. Both 6-311+G(d) and aug-cc-pVDZ basis sets were used. All results are given in a.u. and were obtained using the ground state geometry optimized at the B3LYP level.

		GA						BA					
		$\mu$	$\langle\alpha\rangle$	$\Delta\alpha$	$\beta_{  }$	$\beta_{HRS}$	DR	$\mu$	$\langle\alpha\rangle$	$\Delta\alpha$	$\beta_{  }$	$\beta_{HRS}$	DR
B3LYP	6-311+G(d)	5.33 (7.23)	58.27 (79.65)	26.94 (38.78)	146.56 (125.25)	93.84 (180.10)	6.75 (6.40)	4.34(6.11)	156.66 (226.56)	121.98 (130.14)	-151.38 (-169.58)	195.00(394.58)	2.00 (2.09)
	aug-cc-pVDZ	5.56 (7.45)	67.41 (85.10)	29.03 (39.21)	80.61 (71.54)	58.05 (115.22)	4.40 (4.42)	4.47(6.20)	179.60 (248.58)	116.91 (127.11)	-130.20 (-148.45)	204.47(394.20)	1.81 (2.01)
$\omega$ B97X-D	6-311+G(d)	5.50 (7.49)	57.54 (74.12)	26.04 (35.15)	136.14 (114.65)	87.03 (171.24)	6.8 (6.6)	4.36(6.01)	153.27 (219.54)	115.08 (123.29)	-126.35 (-144.56)	112.64(218.74)	2.37 (2.21)
	aug-cc-pVDZ	5.64 (7.59)	66.29 (83.25)	27.95 (37.00)	70.21 (59.65)	20.71 (43.56)	4.36 (4.22)	4.46(6.19)	175.80 (243.65)	109.06 (120.15)	-106.58 (-124.36)	174.80(345.85)	1.79 (1.89)
CAM-B3LYP	6-311+G(d)	5.47 (7.30)	57.31 (74.69)	25.94 (36.32)	132.83 (112.42)	84.98 (175.5)	6.75 (6.66)	4.34(6.10)	152.82 (220.54)	114.79 (126.50)	-133.82 (-149.65)	173.28(340.56)	1.99 (2.10)
	aug-cc-pVDZ	5.69 (7.49)	66.25 (84.20)	27.39 (35.22)	65.37 (54.65)	48.71 (91.86)	4.02 (4.00)	4.49(6.23)	175.49 (241.10)	109.70 (120.87)	-116.32 (-134.63)	124.99(241.47)	1.87 (1.94)
PBE0	6-311+G(d)	5.02 (6.95)	60.17 (78.69)	28.85 (36.32)	164.82 (136.10)	105.49 (109.21)	6.76 (6.52)	4.13(5.93)	162.12 (230.51)	132.38 (140.55)	-148.47 (-165.52)	132.55(259.47)	2.83 (2.59)
	aug-cc-pVDZ	5.29 (7.19)	70.03 (87.13)	31.30 (40.12)	93.57 (80.30)	67.68 (131.56)	4.35 (4.29)	4.30(6.06)	185.33 (254.87)	127.69 (136.65)	-134.31 (-151.54)	212.42(415.89)	1.81 (1.95)
M06-2X	6-311+G(d)	6.19 (7.99)	54.09 (72.11)	22.72 (30.25)	121.45 (102.54)	87.10 (174.56)	6.43 (6.39)	4.33(6.10)	151.54 (219.87)	112.28 (122.48)	-145.21-161.54)	117.67(229.47)	2.39 (2.18)
	aug-cc-pVDZ	5.63 (7.59)	65.61 (83.63)	27.47 (36.96)	73.53 (61.21)	51.80 (100.89)	4.68 (4.55)	4.40(6.27)	173.69 (248.10)	108.24 (117.32)	-102.98 (-119.65)	168.26(335.11)	1.79 (1.90)
Exp		5.31 <sup>a</sup>						3.91 <sup>b</sup>					
	DDSA							HHA					
B3LYP	6-311+G(d)	5.16 (6.36)	188.86 (253.14)	93.70 (72.49)	57.88 (47.11)	66.24 (131.58)	3.88 (3.70)	5.01 (6.48)	87.03(121.11)	29.81(25.01)	148.5(128.15)	93.24(133.54)	7.42 (7.40)
	aug-cc-pVDZ	5.41 (6.59)	210.89 (273.10)	104.62 (83.00)	-14.97 (-19.36)	67.83 (133.46)	2.64 (2.59)	5.26 (6.74)	97.97(131.25)	33.89(29.54)	75.96(59.13)	53.88(93.24)	4.58 (4.58)
$\omega$ B97X-D	6-311+G(d)	5.30 (6.54)	186.26 (249.45)	88.83 (66.35)	80.00 (69.54)	68.21 (134.65)	3.07 (3.00)	5.16 (6.63)	86.17(120.15)	28.93(24.86)	148.5(128.01)	85.19123.59)	7.01 (7.25)
	aug-cc-pVDZ	5.47 (6.68)	207.21 (271.54)	99.67 (79.56)	16.01 (13.89)	52.36 (100.25)	1.57 (1.54)	5.33 (6.83)	96.57(134.58)	32.96(25.52)	71.25(50.36)	49.92(84.65)	4.62 (4.59)
CAM-B3LYP	6-311+G(d)	5.27 (6.48)	185.18 (247.12)	87.93 (67.01)	76.28 (65.48)	65.26 (128.65)	3.85 (3.44)	5.13 (6.64)	85.65(124.56)	28.72(22.10)	135.90(115.26)	85.34(124.31)	7.40 (7.38)
	aug-cc-pVDZ	5.52 (6.73)	206.56 (268.59)	98.88 (79.87)	8.26(6.98)	49.72 (96.36)	2.38 (2.45)	5.37 (6.84)	96.32(135.24)	32.73(25.65)	64.02(45.69)	46.66(76.32)	4.24 (4.15)
PBE0	6-311+G(d)	4.89 (6.08)	195.28 (260.87)	102.87 (80.48)	23.92 (19.65)	75.15 (147.20)	3.25 (3.14)	4.74 (6.24)	89.68(130.58)	31.80(35.48)	166.45(146.32)	104.23(125.32)	7.47 (7.41)
	aug-cc-pVDZ	5.17 (6.35)	218.94 (280.14)	113.94 (83.98)	-69.74 (-74.74)	100.36 (195.20)	1.92 (1.89)	5.02 (6.53)	101.5(120.69)	36.19(28.69)	83.66(63.01)	60.04(99.56)	4.41 (4.40)
M06-2X	6-311+G(d)	5.96 (7.06)	176.60 (239.41)	78.91 (59.15)	102.58 (89.57)	71.62 (137.26)	3.95 (3.81)	5.25 (6.74)	85.53(123.58)	29.41(23.04)	116.57(96.15)	73.60(110.25)	7.20 (7.12)
	aug-cc-pVDZ	5.49 (7.43)	206.97 (269.58)	101.01 (83.50)	6.01(5.02)	53.02 (120.21)	1.51 (1.49)	5.35 (6.84)	95.96(134.65)	32.58(25.15)	75.14(54.20)	51.47(101.45)	4.12 (4.01)
Exp								5.98 <sup>c</sup>					4.54 <sup>d</sup>
	PDA							5.650	99.45	67.01			
						DR		NMA					DR
							$\mu$						

(continued on next page)

Table 2 (continued)

		GA					BA								
		$\mu$	$\langle\alpha\rangle$	$\Delta\alpha$	$\beta_{//}$	$\beta_{HRS}$	DR	$\mu$	$\langle\alpha\rangle$	$\Delta\alpha$	$\beta_{//}$	$\beta_{HRS}$	DR		
B3LYP	6-311+G(d)	115.52 (172.31)	$\langle\alpha\rangle$	103.78(146.32)	$\beta_{HRS}$	$7.60 \cdot 10^{-3}$ (7.93 $10^{-3}$ )	4.37 (4.30)	5.01(6.35)	$\langle\alpha\rangle$	103.30(147.30)	$\Delta\alpha$	29.35 (42.13)	144.31(123.58)	92.72(180.54)	6.93 (6.61)
	aug-cc-pVDZ	133.39 (189.25)	$\Delta\alpha$	104.39(146.36)	$\beta_{//}$	$0.11 \cdot 10^{-3}$ (0.18 $10^{-3}$ )	2.82 (2.84)	5.18(6.54)	$\langle\alpha\rangle$	116.06(159.25)	$\Delta\alpha$	32.74 (45.20)	131.69(114.25)	86.63(170.51)	7.41 (7.39)
$\omega$ B97X-D	6-311+G(d)	113.11 (169.24)	$\langle\alpha\rangle$	99.69(141.25)	$\beta_{//}$	$7.50 \cdot 10^{-3}$ (8.58 $10^{-3}$ )	4.35 (4.30)	5.13(6.50)	$\langle\alpha\rangle$	102.09(147.10)	$\Delta\alpha$	28.65 (40.89)	136.84(117.18)	88.00(176.35)	6.80 (6.58)
	aug-cc-pVDZ	130.63 (182.65)	$\Delta\alpha$	99.33(140.69)	$\beta_{//}$	$0.09 \cdot 10^{-3}$ (0.15 $10^{-3}$ )	2.02 (2.00)	5.23(6.58)	$\langle\alpha\rangle$	114.23(156.32)	$\Delta\alpha$	31.77 (43.10)	124.70(102.36)	81.61(163.59)	7.53 (7.49)
CAM-B3LYP	6-311+G(d)	112.49 (168.65)	$\langle\alpha\rangle$	99.30(140.00)	$\beta_{//}$	$6.60 \cdot 10^{-3}$ (7.63 $10^{-3}$ )	4.34 (4.29)	5.12(-6.48)	$\langle\alpha\rangle$	101.50(145.87)	$\Delta\alpha$	28.48 (40.87)	132.77(115.63)	85.50(173.45)	6.76 (6.69)
	aug-cc-pVDZ	130.20 (181.58)	$\Delta\alpha$	99.53(139.65)	$\beta_{//}$	$0.10 \cdot 10^{-3}$ (0.17 $10^{-3}$ )	2.07 (2.01)	5.29(6.65)	$\langle\alpha\rangle$	113.87(158.21)	$\Delta\alpha$	31.64 (43.00)	115.00(96.26)	76.19(149.68)	7.22 (7.10)
PBE0	6-311+G(d)	119.44 (174.69)	$\langle\alpha\rangle$	109.07(150.24)	$\beta_{//}$	$7.90 \cdot 10^{-3}$ (8.92 $10^{-3}$ )	4.32 (4.40)	4.70(5.26)	$\langle\alpha\rangle$	106.36(149.54)	$\Delta\alpha$	30.99 (42.87)	164.55(143.01)	104.00(202.45)	7.36 (7.19)
	aug-cc-pVDZ	138.22 (194.25)	$\Delta\alpha$	110.82(149.69)	$\beta_{//}$	$0.30 \cdot 10^{-3}$ (0.38 $10^{-3}$ )	2.10 (2.29)	4.92(6.14)	$\langle\alpha\rangle$	120.09(162.58)	$\Delta\alpha$	34.88 (47.56)	143.90(121.58)	94.98(182.65)	7.48 (7.30)
M06-2X	6-311+G(d)	111.85 (166.89)	$\langle\alpha\rangle$	98.10(147.69)	$\beta_{//}$	$6.50 \cdot 10^{-3}$ (7.52 $10^{-3}$ )	4.33 (4.29)	5.81(7.12)	$\langle\alpha\rangle$	97.47(139.45)	$\Delta\alpha$	26.84 (40.01)	124.75(113.25)	81.25(159.65)	6.42 (6.18)
	aug-cc-pVDZ	127.98 (182.45)	$\Delta\alpha$	97.02(146.32)	$\beta_{//}$	$0.08 \cdot 10^{-3}$ (0.10 $10^{-3}$ )	2.00 (2.10)	5.24(6.59)	$\langle\alpha\rangle$	113.47(158.69)	$\Delta\alpha$	31.30 (44.58)	124.35(113.00)	80.58(159.42)	7.62 (7.49)
		NTDA					PSA								
		$\alpha$	$\Delta\alpha$	$\beta_{HRS}$	$\beta_{//}$	$\beta_{HRS}$	DR	$\mu$	$\alpha$	$\Delta\alpha$	$\beta_{//}$	$\beta_{HRS}$	DR		
6	6-311+G(d)	163.72 (172.32)	$\Delta\alpha$	156.11(146.32)	$\beta_{//}$	$0.13 \cdot 10^{-2}$ (0.18 $10^{-2}$ )	6.62 (6.60)	4.52(5.84)	$\alpha$	106.15(154.87)	$\Delta\alpha$	74.34 (85.84)	155.30(134.58)	100.54(202.58)	6.59 (6.44)
	aug-cc-pVDZ	185.34 (190.89)	$\Delta\alpha$	154.33(150.21)	$\beta_{//}$	$0.23 \cdot 10^{-3}$ (0.28 $10^{-3}$ )	6.76 (6.71)	4.62(5.90)	$\alpha$	122.43(170.54)	$\Delta\alpha$	71.78 (80.99)	142.85(121.54)	92.90(179.85)	7.24 (7.08)
$\omega$ B97X-D	6-311+G(d)	159.96 (164.21)	$\Delta\alpha$	150.00(141.35)	$\beta_{//}$	$0.11 \cdot 10^{-2}$ (0.13 $10^{-2}$ )	6.64 (6.60)	4.65(5.96)	$\alpha$	104.85(155.01)	$\Delta\alpha$	72.30 (81.19)	148.00(127.85)	100.14(198.01)	6.51 (6.42)
	aug-cc-pVDZ	181.18 (185.29)	$\Delta\alpha$	146.88(140.26)	$\beta_{//}$	$0.19 \cdot 10^{-3}$ (0.23 $10^{-3}$ )	6.26 (6.20)	4.68(5.97)	$\alpha$	120.72(167.58)	$\Delta\alpha$	69.08 (80.12)	140.12(119.91)	94.42(182.77)	7.33 (7.22)
CAM-B3LYP	6-311+G(d)	159.41 (164.29)	$\Delta\alpha$	149.82(144.01)	$\beta_{//}$	$0.12 \cdot 10^{-2}$ (0.17 $10^{-2}$ )	6.68 (6.61)	4.64(5.95)	$\alpha$	104.42(155.89)	$\Delta\alpha$	71.94 (82.01)	140.17(120.54)	90.95(180.54)	6.48 (6.51)
	aug-cc-pVDZ	180.80 (185.32)	$\Delta\alpha$	147.56(142.65)	$\beta_{//}$	$0.20 \cdot 10^{-3}$ (0.22 $10^{-3}$ )	6.65 (6.60)	4.74(6.00)	$\alpha$	120.39(170.54)	$\Delta\alpha$	69.24 (79.47)	126.96(114.45)	84.16(162.58)	7.09 (7.01)
PBE0	6-311+G(d)	168.83 (172.95)	$\Delta\alpha$	162.89(158.56)	$\beta_{//}$	$0.14 \cdot 10^{-2}$ (0.18 $10^{-2}$ )	6.37 (6.31)	4.19(5.49)	$\alpha$	109.05(165.47)	$\Delta\alpha$	78.04 (87.47)	197.32(185.31)	128.35(251.24)	6.59 (6.41)
	aug-cc-pVDZ	191.34 (195.68)	$\Delta\alpha$	162.40(158.01)	$\beta_{//}$	$0.21 \cdot 10^{-3}$ (0.23 $10^{-3}$ )	6.31 (6.29)	4.34(5.90)	$\alpha$	125.93(176.47)	$\Delta\alpha$	76.04 (87.56)	176.69(165.28)	109.71(215.78)	7.00 (7.10)
M06-2X	6-311+G(d)	158.34 (162.33)	$\Delta\alpha$	150.00(146.22)	$\beta_{//}$	$0.12 \cdot 10^{-2}$ (0.15 $10^{-2}$ )	6.63 (6.60)	4.73(6.01)	$\alpha$	104.17(152.25)	$\Delta\alpha$	71.80 (82.54)	121.64(110.20)	83.56(165.87)	6.35 (6.21)
	aug-cc-pVDZ	178.02 (182.54)	$\Delta\alpha$	144.15(140.21)	$\beta_{//}$	$0.18 \cdot 10^{-3}$ (0.21 $10^{-3}$ )	6.32 (6.29)	4.70(5.95)	$\alpha$	119.35(168.45)	$\Delta\alpha$	68.88 (79.36)	133.02(122.98)	86.24(170.48)	7.39 (7.20)

<sup>a</sup> experimental value in dioxane solvent at 30 °C [42].

<sup>b</sup> experimental value at 25 °C [44].

<sup>c</sup> experimental value for similar anhydride [47].

<sup>d</sup> theoretical value for similar anhydride [46].



and NTDA have zero  $\mu$ , which corresponds to the high symmetry of these anhydrides. We can conclude from the above results that the GA is the compound with the strongest polar character, where the  $\mu$  values are ordered as follows:

$$\mu : (\text{PDA, NTDA}) = 0 < \text{BA} < \text{PSA} < \text{HHA} < \text{NMA} < \text{DDSA} < \text{GA}$$

### 3.2. Polarizability

In this part, we analysed the calculated results of  $\langle\alpha\rangle$  and  $\Delta\alpha$  obtained at several DFT levels used in the present study. The calculated  $\langle\alpha\rangle$  have non-zero values of all the studied molecules. The largest  $\langle\alpha\rangle$  and  $\Delta\alpha$  values have been obtained by the PBE0 functional (Table 2). Other related studies [48–50] have shown that the PBE0 functional provides better results for  $\langle\alpha\rangle$ . Hait et al. [49] found that the PBE0 gave  $\langle\alpha\rangle$  values with good precision in over 132 species. The M06–2X functional appears to provide slightly smaller  $\langle\alpha\rangle$  values compared to other DFT functionals. The effect of the basis sets on the  $\alpha$  values of the PSA anhydride is provided in Table 1.

The obtained  $\alpha$  values using the 6–31 G basis set is still quite far from the aug–cc–pVTZ results, with deviations of 18%. Indeed, the  $\langle\alpha\rangle$  values are varied from 109.86 to 122.63 a.u. by going from the 6–311+G(d,p) to aug–cc–pVTZ basis sets. The difference is about 12%. On the other hand, the addition of the diffuse functions decreases the  $\Delta\alpha$  values with respect to other small basis sets (8%). Hernández–Paredes et al. [43] in their study of the polarizability for the glycine–sodium nitrate ( $\text{Na}(\text{NO}_3)\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ ), found the same changes in the  $\alpha$  values when passing from the 6–311+G to aug–cc–pVQZ basis set. At the same time, a good agreement has been obtained between the aug–cc–pVDZ and aug–cc–pVTZ basis sets. The same conclusions have been obtained by a similar study [51]. The results presented in the Table 1 showed that the highest  $\langle\alpha\rangle$  value calculated by the 6–311+G(d,p) is 121.78 a.u., while the aug–cc–pVTZ basis set gives 122.63 a.u. The same assessment has been obtained in the case of the maleic anhydride in our recent study [46]. Using the same M06–2X/aug–cc–pVDZ level, the  $\langle\alpha\rangle$  values are 206.97 and 65.61 a.u. for the DDSA and GA, respectively. The highest and the smallest  $\langle\alpha\rangle$  values obtained using the same PBE0/6–311+G(d) level for the NTDA and GA are 162.40 and 28.85 a.u., respectively. If we take into account the  $\alpha$  tensors along the principal axis, we found that the largest  $\alpha$  components are present on the x axis of BA and DDSA. These values are not surprising; indeed, these anhydrides are expanding in the x direction. In our recent study [46], we found that the largest  $\alpha$  component is along the y axis in the case of phthalic and maleic anhydrides. Our  $\alpha$  results obtained using the B3LYP/aug–cc–pVDZ level is 58.05 a.u. for the GA. Using the same level, the  $\alpha$  value for the phthalic anhydride is 50.05 a.u. [46], which is similar to GA value. If we compare our obtained  $\alpha$  values for the HHA using the M06–2X level (95.96 a.u.) with the experimental ones (99.45 a.u.) [47], a difference of 3.5% has been obtained. This difference yields a good agreement. The  $\alpha$  values of all studied compounds can be arranged as follows:

$$\langle\alpha\rangle : \text{GA} < \text{HHA} < \text{NMA} < \text{PSA} < \text{PDA} < \text{BA} < \text{NTDA} < \text{DDSA}$$

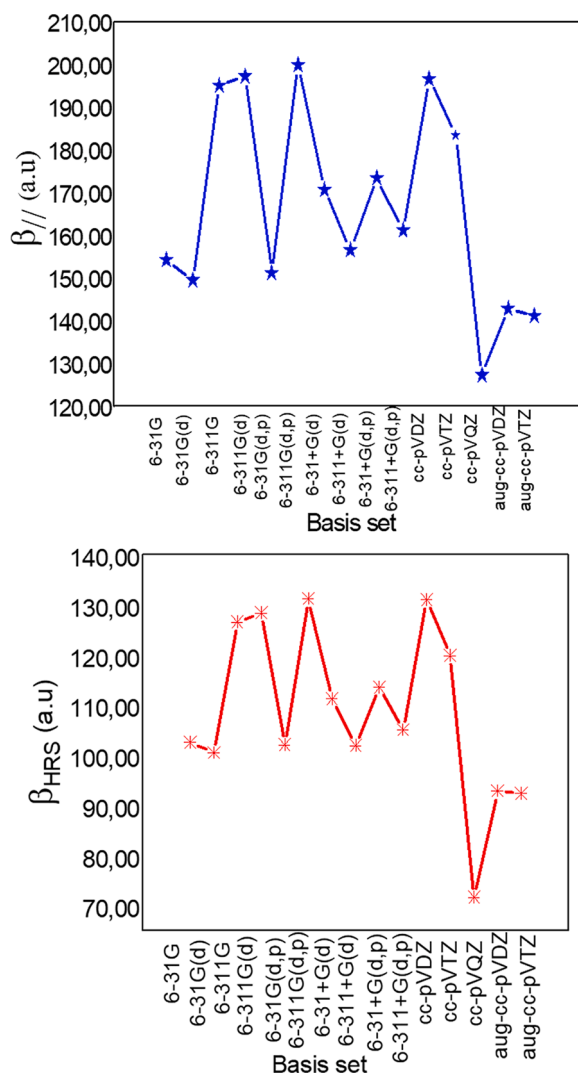
$$\Delta\alpha : \text{GA} < \text{NMA} < \text{HHA} < \text{PSA} < \text{PDA} < \text{DDSA} < \text{BA} < \text{NTDA}$$

The polarizability  $\alpha$  and  $\Delta\alpha$  are less affected by the presence of the methanol solvent (Table 2) compared to the first hyperpolarizabilities  $\beta$ . Indeed, high  $\alpha$  values have been obtained in methanol solvent using IEFPCM model.

### 3.3. First hyperpolarizability

The first hyperpolarizabilities  $\beta$  are strongly dependant on the structure of the molecule, where molecular symmetry plays a key role for the determination of these properties. Using the five DFT levels (B3LYP,  $\omega$ B97X–D, CAM–B3LYP, PBE0, and M06–2X) at the 6–311+G(d) and aug–cc–pVDZ basis sets, the results show that the largest  $\beta_{\text{HRS}}$  value was given by BA. Whereas the lowest has been obtained for the PDA and NTDA (Table 2 and Figs. 1–4). For the  $\beta_{ij}$ , the results show that the largest and the lowest  $\beta_{ij}$  values were given by PSA and BA, respectively. Besides BDA and NTDA for which the  $\beta_{ij}$  is zero by symmetry. An inverse relationship has been obtained between the  $\beta_{ij}$  and  $\beta_{\text{HRS}}$  for the DDSA, BA, and GA using the same levels at the 6–311+G(d) and aug–cc–pVDZ basis sets. Similar studies show the same correlation between the  $\beta_{ij}$  and  $\beta_{\text{HRS}}$  for similar anhydrides [46] and for other compounds [52–54]. Our results presented in Table 2, showed that the  $\beta_{ij}$  and  $\beta_{\text{HRS}}$  values increase when passing from the 6–31G(d) to cc–pVDZ basis set. Several studies show the suitability of attached succinic anhydride in organic compounds to enhance their hyperpolarizability. In this case, Garza et al. [55] showed that the fulgide dicyclopropyl methylene-(2,5-dimethyl-3-furylethylidene)-succinic anhydride gets large hyperpolarizability calculated using hybrid and range-separated functionals. Also, the photochromic material E- $\alpha$ (2,5-dimethyl-3-furyl)ethylidene(adamantylidene)succinic anhydride leads to a one step fabrication of a NLO grating showed by Kardinahl and Franke [56].

The presence of the diffuse functions affects the  $\beta$  values. Indeed, the 6–311+G(d) and 6–311+G(d,p) basis sets give acceptable values compared to the 6–311G(d) and 6–311G(d,p) with reference to the aug–cc–pVTZ basis set. When going from a valence double- $\zeta$  to a triple- $\zeta$  basis sets, the  $\beta_{ij}$  and  $\beta_{\text{HRS}}$  values are decreased. In a recent study of the bis[(E)-anthranyl-9-acrylic]anhydride [57] which is similar to our studied BA anhydride; their obtained  $\beta$  value is 63.66 a.u. which is close to that obtained for BA. Another report [58] of the  $\beta$  values for the (2E)-3-phenylprop-2-enoic anhydride has been reported. The calculated  $\beta_{\text{HRS}}$  values of the HHA using the DFT levels at the same aug–cc–pVDZ basis set is comparable with the reported values of the phthalic anhydride [46], which are not differ much. The difference is due to the conjugation in the case of phthalic anhydride. For the DDSA, the  $\beta_{\text{HRS}}$  value calculated at the B3LYP/aug–cc–pVDZ level (67.83 a.u.) is close to the reported value of the phthalic anhydride (67.65 a.u.) obtained using the same level [46]. The reported work [59] showed that maleic anhydride plays a very important role in increasing the hyperpolarizabilities in

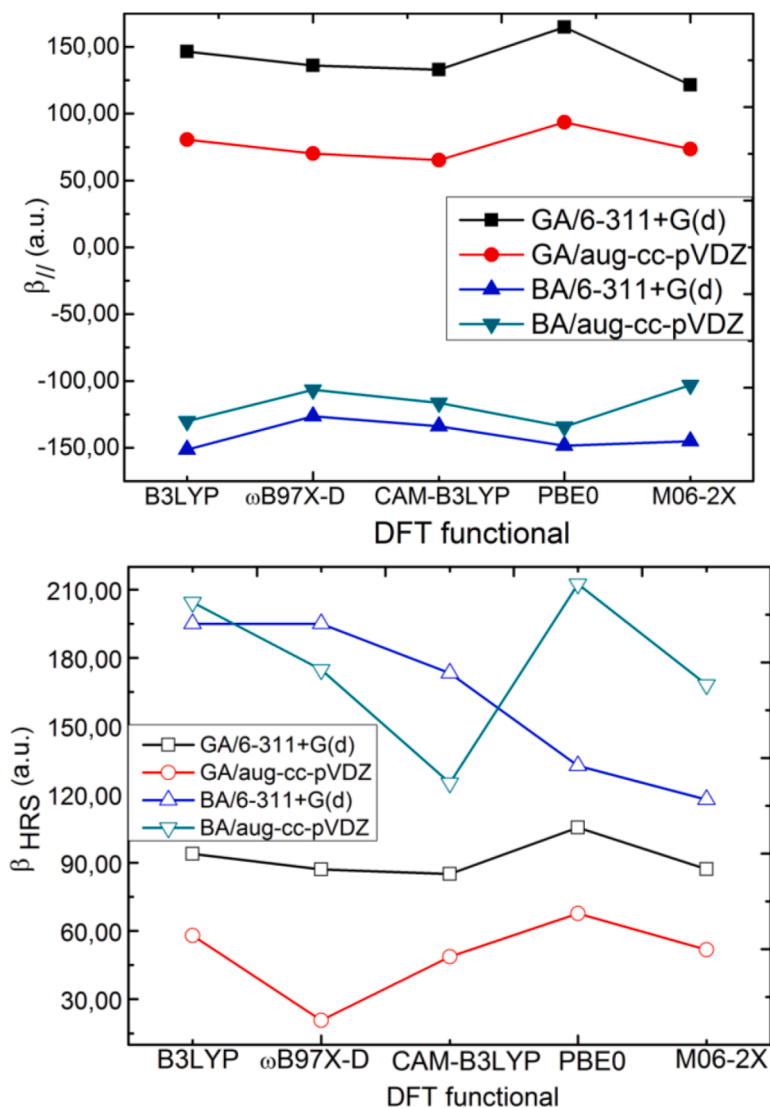


**Fig. 1.** Basis sets effects on the static  $\beta_{//}$  (upper panel) and  $\beta_{HRS}$  (lower panel) of PSA determined at the PBE0 level.

Langmuir–Blodgett multilayers. In this study, we take into account also the solvent effects on the HRS first hyperpolarizability calculations of our anhydride derivatives (Table 2). Generally, the first hyperpolarizability  $\beta$  is measured in solution which raises the possibility of solvent influencing the measured hyperpolarizability of the solute [60]. The results presented in Table 2 showed that the  $\beta_{HRS}$  is strongly influenced by the surrounding methanol solvent. High  $\beta_{HRS}$  values have been obtained in the case of the presence of the solvent compared to the case without solvent. The obtained  $\beta$  showed that the solvent can be tuned the first hyperpolarizability. The introduction of the solvent does not affect the *DR* values. Such results have important implications for NLO materials applications. We can note that our anhydrides with high hyperpolarizability can get noncollinear phase-matched SHG like the 2-furyl methacrylic anhydride studied by Lee et al. [25]. Indeed, the results of the noncollinear SHG can provide information about refractive indices and elements of the SHG tensor.

### 3.4. TD-DFT study

On optimized geometries, the low-lying singlets excited states  $S_n$  of the studied anhydride compounds have been studied with TD-DFT method using the PBE0 functional. Wavelengths ( $\lambda$ ), excitation energies ( $\Delta E$ ), oscillator strengths ( $f_{os}$ ), character of major molecular orbital contributions, and the gaps of HOMO-LUMO orbitals of the first three excited states are given in Table 3. To study the charge transfer character of  $S_0$ - $S_n$  absorptions, natural orbital transitions (NTO) analysis was performed (Table 4). NTO analysis show that all excited states  $S_n$  correspond to a single transition (> 85%), this result is obvious since all  $S_0$ - $S_n$  absorptions reported in Table 3 are contributed by a single transition between occupied and unoccupied Kohn–Sham orbitals. The first absorptions  $S_0$ - $S_1$  were calculated at 466 nm (NTDA), 454 nm (PDA), 339 nm (BA), 295 nm (DDSA), 284 nm (PSA), 286 nm (NMA), 275 nm (GA), and 268 nm (HHA) (sorted in descending order). For all compounds,  $S_0$ - $S_1$  absorptions correspond principally to HOMO→LUMO transitions (>



**Fig. 2.**  $\beta_{II}$  (Upper panel) and  $\beta_{HRS}$  (lower panel) of GA and BA determined at different levels of approximation using the 6-311+G(d) and aug-cc-pVDZ basis sets.

86%). BA has the most intense  $S_0-S_1$  absorption ( $f = 0.026$ ) while for GA, HHA, NTDA, and PDA,  $S_0-S_1$  absorptions are weak ( $f \leq 0.0004$ ). As shown in Table 4,  $S_0-S_1$  of BA occurs from anhydride group to the two phenyl fragments. For DDSA,  $S_0-S_1$  absorption corresponds principally to a charge transfer from dodecyl side-chain moiety to the oxolane ring. The replacement of the side chain  $C_{12}H_{23}$  of GA by a phenyl group to obtain PSA does not modify the charge transfer character of  $S_0-S_1$ , indeed in PSA, hole-electron transition occurs from the side chain (phenyl ring) to the oxolane ring. For the two dianhydride compounds, the first absorption  $S_0-S_1$  occurs from naphthalene to the two dihydropyran fragments in NTDA and occurs from phenyl moiety to the two dihydrofuran fragments in PDA.  $S_0-S_1$  absorptions of HHA and NMA have a similar transition electron delocalized in oxolane and in the two oxo groups, while the transition holes correspond to the cyclohexane fragment in HHA and to nadic-methyl fragment in NMA. Except PDA and NTDA, the crucial transition energies of the studied anhydrides show that  $\Delta E$  is inversely proportional to the  $\beta_{HRS}$  values. The  $\Delta E$  values of BA is 3.66 eV obtained using the PBE0/6-311+G(d) calculation, which is the lowest  $\Delta E$  value for these anhydride derivatives, while the first hyperpolarizability  $\beta_{HRS}$  value of the same compound (BA) becomes the largest using the same calculation level. Also, and except PDA and NTDA that have very high symmetry, high hyperpolarizability values have been obtained for low HOMO-LUMO energy gap values. In the case of BA, the gap energy is (3.55, 3.81, and 3.82 eV) for the (first, second, and third excited states), respectively, obtained at the PBE0/6-311+G(d) level, which has the highest of  $\beta_{HRS}$  value (132.55 a.u.) at the same level. Anhydrides with the highest value of the gap carry the lowest  $\beta_{HRS}$  values like GA, NMA, and PSA. And so, an inverse relationship was obtained. This ascertained has been demonstrated by several recent studies. This TDDFT calculation shows that a larger oscillator strength  $f_{os}$  with a lower transition energy will lead to a larger HRS first hyperpolarizabilities  $\beta_{HRS}$ .

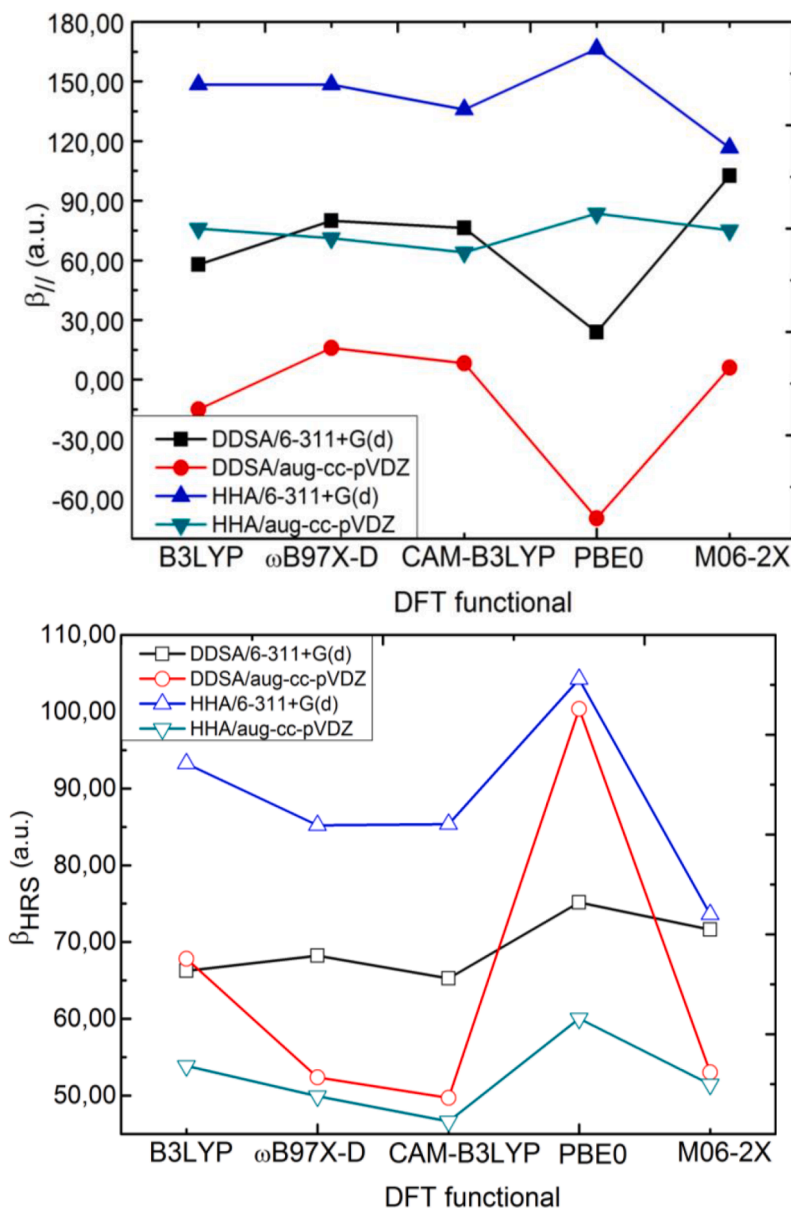
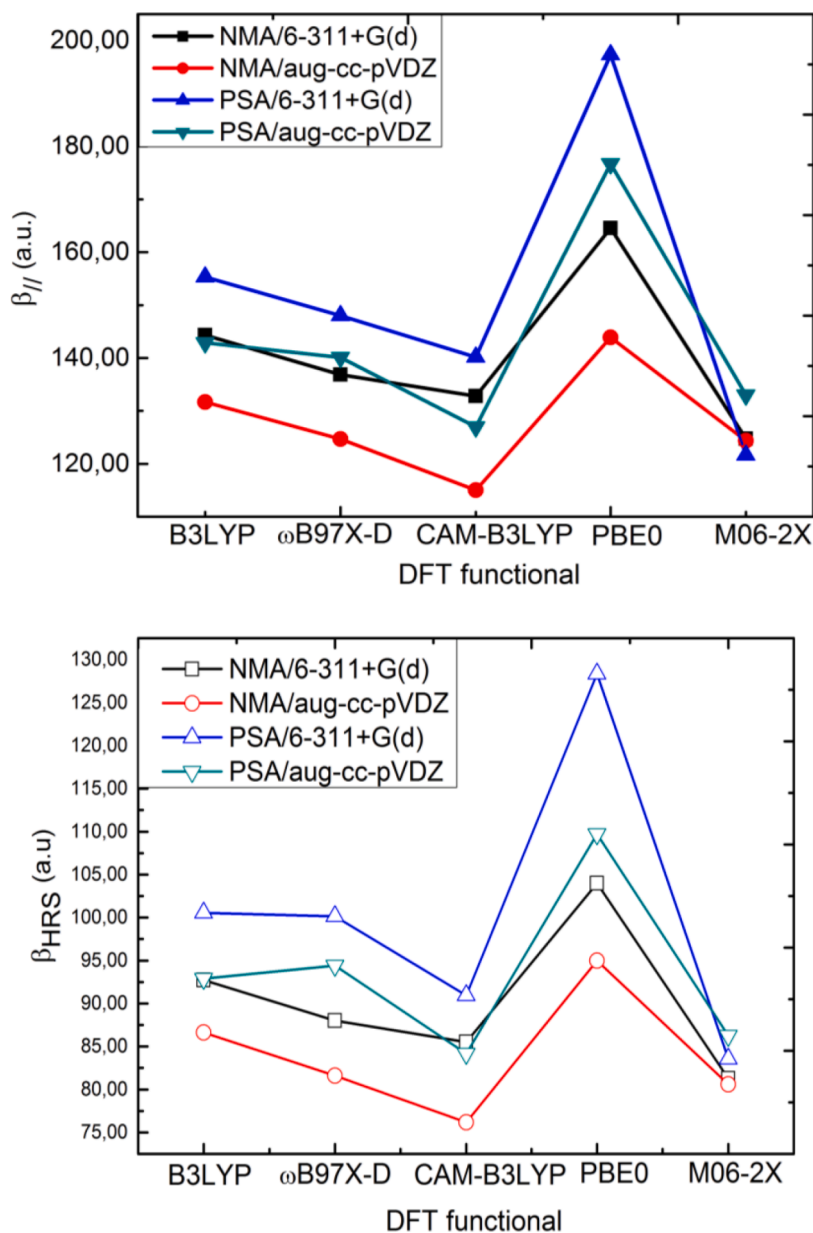


Fig. 3.  $\beta_{||}$  (upper panel) and  $\beta_{HRS}$  (lower panel) of DDSA and HHA determined at different levels of approximation using the 6-311+G(d) and aug-cc-pVDZ basis sets.

### 3.5. Frontier molecular orbitals (FMOs)

In this part, the  $E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}$ , their energy gaps, and their isosurfaces (Fig. 6) of these anhydrides (Table 5 and Fig. 5) have been presented and analysed.

The results showed that the gap  $|E_{HOMO} - E_{LUMO}|$  varied from 1.23 to 4.86 eV using the PBE0 functional (Table 5 and Fig. 5), which implies the eventual charge transfer interaction-taking place within these compounds. The BA and PSA give the low gap values varied from 1.23 to 2.64 eV, respectively, compared to other anhydrides studied in this study. Anhydrides with high symmetry (PDA and NTDA) showed the high energy gap values, their values are ranged from 4.47 to 4.86 eV, respectively. Park et al. [61] showed similar gap value (4.95 eV) to our obtained value (4.47 eV) for the PDA using the PBE0 functional. Our obtained gap value for the NTDA is close to the one obtained by Chan et al. [62] using the B3LYP level and a little close to their showed by Tachikawa and Kawabata [63] using the B3LYP/LANL2DZ level. This difference is due to the choice of the method and the basis set in these studies [62,64]. Combined theoretical and experimental study of the 2-thioxo-3-N,(4-methylphenyl) thiazolidine-4 one show the suitability of the PBE0 level to predict the gap  $|E_{HOMO} - E_{LUMO}|$  [48]. In the same task, and in other theoretical paper [54], the PBE0 gives gap values with good agreement to the experimental one.



**Fig. 4.**  $\beta_{IJ}$  (upper panel) and  $\beta_{HRS}$  (lower panel) of NMA and PSA determined at different levels of approximation using the 6-311+G(d) and aug-cc-pVDZ basis sets.

The analysis of the FMOs isosurfaces shows that the LUMOs are delocalized in the anhydride ring in the case of NMA, HAA, GA, and DDSA. Whereas, the HOMOs are delocalized over the entire anhydrides. In the case of PDA and NTDA, that bringing benzene and naphthalene core with a delocalized  $\pi$ -electron system, respectively, and two anhydride rings, the HOMO is mainly localized in the oxygen atoms and on the C-C  $\sigma$ -bond of the anhydride functional group. Whereas, the LUMO is delocalized over the C-C  $\pi$ -bond of the anhydride functional group (Fig. 6). The same way is reported by Park et al. [61] in their study of the molecular fragments of PDA and oxydianiline on pristine and mildly oxidized surfaces of Cu(111) and in similar topological structures [65]. The results presented in Table 5 and Fig. 5 show that the amplitude of the  $\beta_{HRS}$  parameter increases with the decrease of the HOMO-LUMO energy gap. High  $\beta_{HRS}$  values have been obtained for small gaps. This assessment has been shown in several papers [61–68].

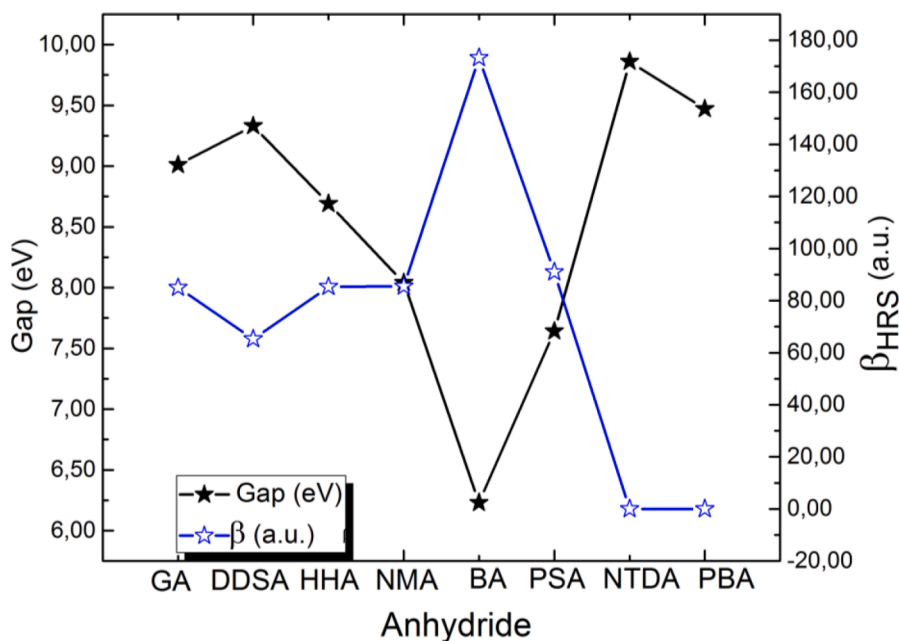


Fig. 5.  $\beta_{\text{HRS}}$  in a.u. and the energy gaps of HOMO and LUMO in eV of the studied anhydrides using the PBE0/6-311+G(d) level.

#### 4. Conclusion


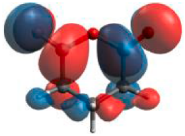
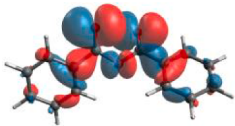
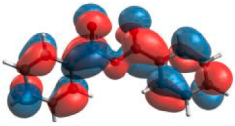

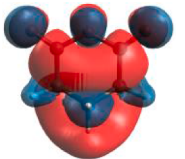
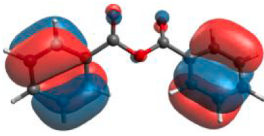
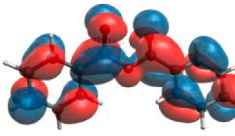
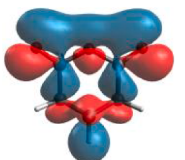

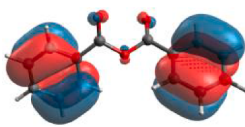
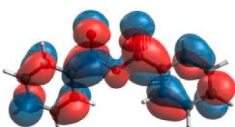
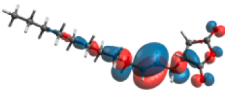
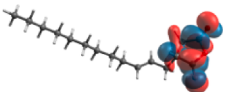
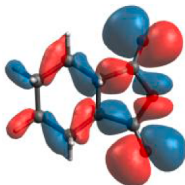
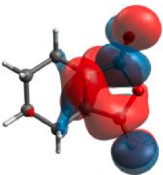
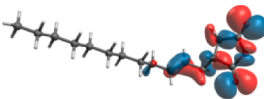
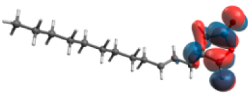
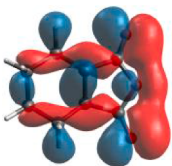
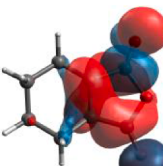
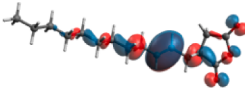
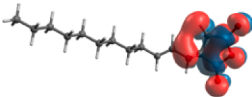
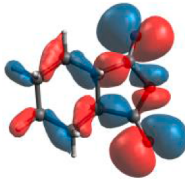
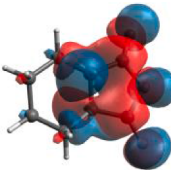
In summary, using the five DFT levels (B3LYP,  $\omega$ B97X-D, CAM-B3LYP, PBE0, and M06-2X) at different basis sets, a theoretical investigation is made of the linear, NLO properties as well as the FMO analysis of eight anhydrides (GA, DDSA, HHA, NMA, BA, PSA, NTDA, and PDA). The main results include the following: (1°) the predicted dipole moment, polarizability and first hyperpolarizability of these anhydrides are in reasonable agreement with the experimental and theoretical results of these anhydrides, and for similar anhydrides. (2°) The PBE0 level gives acceptable  $\mu$  values compared to the experimental ones for the GA, and gives gap values with good agreement to the experimental one for the PDA and NTDA. (3°) Good agreement has been obtained between the experimental and the calculated polarizability value of the HHA using the M06-2X level. (4°) The polarizability results showed that the mean polar-

Table 3

Wavelengths ( $\lambda$ , nm), excitation energies ( $\Delta E$ , eV), oscillator strengths ( $f_{\text{os}}$ ), character of major molecular orbital contributions and the gaps of HOMO-LUMO orbitals in eV of the first three excited states for the 8 anhydride derivatives calculated using TDFT method at the PBE0/6-311+G(d) level.

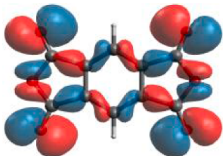
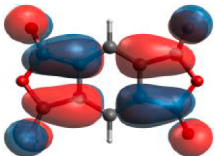
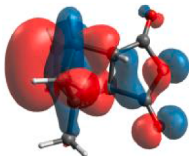
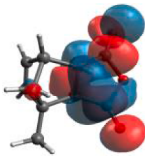
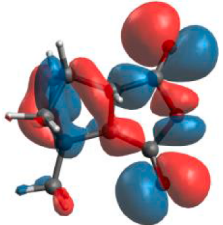
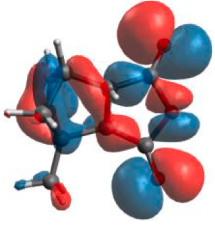
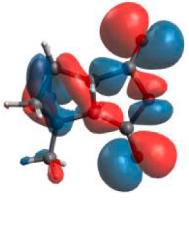
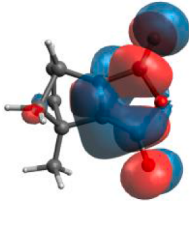
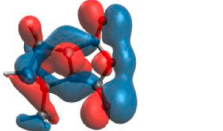
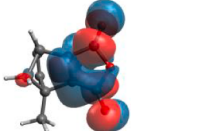
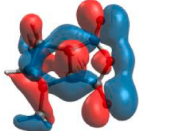
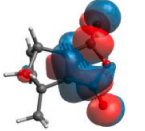
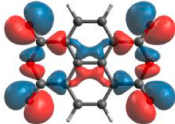
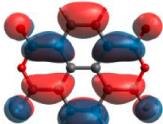
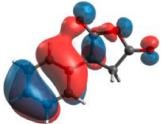
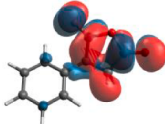
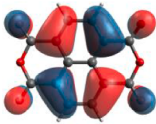
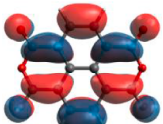
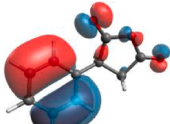
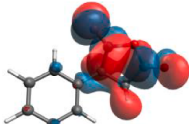
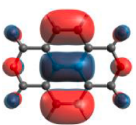
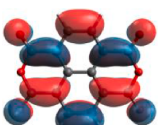
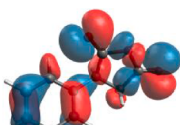
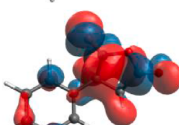
GA					BA					
State	$\Delta E$	$\lambda$	$f$	major contribution (%)	Gap H→L	$\Delta E$	$\lambda$	$f_{\text{os}}$	major contribution (%)	gap H→L
#1	4.51	275	0.0004	HOMO→LUMO (99%)	4.38	3.66	339	0.026	HOMO→LUMO (99%)	3.55
#2	5.30	234	0.0014	HOMO→L + 1 (84%)	5.18	3.92	316	0.002	H-2→LUMO (83%)	3.81
#3	5.88	211	0.0012	H-1→L + 1 (99%)	5.76	3.95	314	0.002	H-3→LUMO (76%)	3.83
DDSA					HHA					
State	$\Delta E$	$\lambda$	$f$	major contribution (%)	gap H→L	$\Delta E$	$\lambda$	$f$	major contribution (%)	gap H→L
#1	4.20	295	0.0016	HOMO→LUMO (99%)	4.18	4.63	268	0.0004	HOMO→LUMO (99%)	4.50
#2	4.71	263	0.0009	H-1→LUMO (98%)	4.59	5.04	246	0.003	H-1→LUMO (92%)	4.94
#3	4.75	261	0.0011	HOMO→L + 1 (99%)	4.72	5.37	231	0.0002	HOMO→L + 1 (92%)	5.24
PDA					NMA					
State	$\Delta E$	$\lambda$	$f$	major contribution (%)	gap H→L	$\Delta E$	$\lambda$	$f$	major contribution (%)	gap H→L
#1	2.73	454	0.0001	HOMO→LUMO (99%)	2.65	4.33	286	0.0015	HOMO→LUMO (99%)	4.31
#2	2.82	440	0.0002	H-1→LUMO (99%)	2.74	4.75	261	0.0005	H-1→LUMO (98%)	4.63
#3	3.31	374	0.0001	H-2→LUMO (98%)	3.25	4.88	254	0.0003	H-2→LUMO (98%)	4.77
NTDA					PSA					
State	$\Delta E$	$\lambda$	$f$	major contribution (%)	gap H→L	$\Delta E$	$\lambda$	$f$	major contribution (%)	gap H→L
#1	2.66	466	0.0001	HOMO→LUMO (99%)	2.45	4.37	284	0.0038	HOMO→LUMO (97%)	4.31
#2	3.15	393	0.0042	H-1→LUMO (96%)	2.52	4.46	278	0.0051	H-1→LUMO (97%)	4.42
#3	3.53	351	0.039	H-2→LUMO (88%)	2.61	4.77	260	0.0006	H-2→LUMO (97%)	4.68

**Table 4**  
NTO pairs of the first three absorptions  $S_0$ - $S_n$  obtained using TDDFT method at the PBE0/6-311+G(d) level.

	GA Weight	Hole	Electron	BA Weight	Hole	Electron
$S_1$	0.99			0.96		
$S_2$	0.84			0.85		
$S_3$	0.99			0.86		
DDSA	Weight	Hole	Electron	HHA Weight	Hole	Electron
$S_1$	0.99			0.99		
$S_2$	0.98			0.91		
$S_3$	0.99			0.91		
PDA				NMA		

(continued on next page)

Table 4 (continued)

S <sub>1</sub>	Weight	Hole	Electron	Weight	Hole	Electron
	0.99			0.99		
S <sub>2</sub>	0.99			0.99		
S <sub>3</sub>	0.98			0.98		
NTDA	Weight	Hole	Electron	PSA	Hole	Electron
	0.99			0.99		
S <sub>2</sub>	0.97			0.99		
S <sub>3</sub>	0.98			0.99		



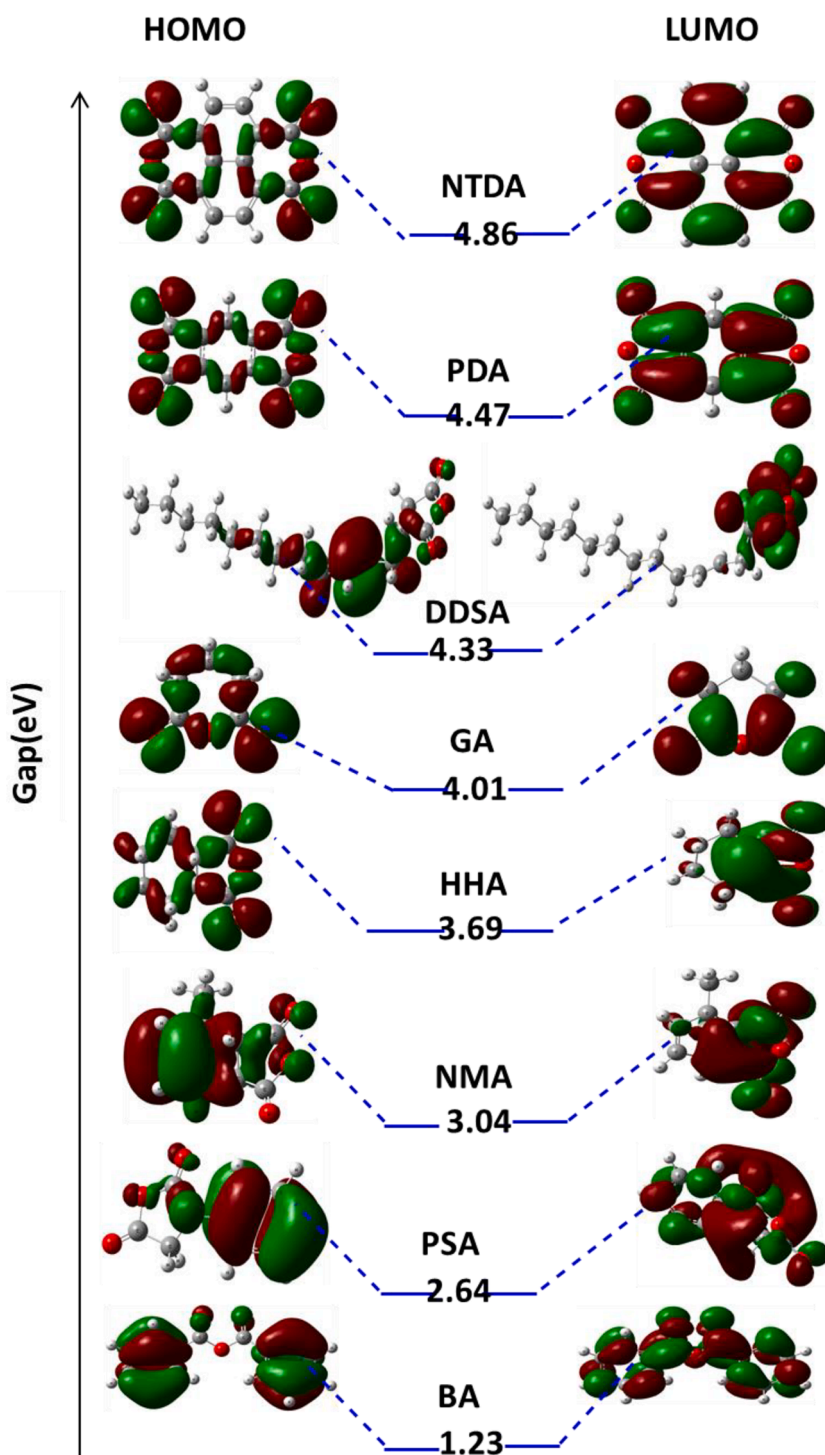


Fig. 6. HOMO and LUMO of the studied anhydrides and their gaps in eV estimated at the PBE0/6-311+G(d) level.

**Table 5**

$E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$  and the gap  $|E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}|$  values in eV and  $\beta_{\text{HRS}}$  in a.u. of the studied anhydrides using the PBE0/6-311+G(d) level.

$E_{\text{HOMO}}$	$E_{\text{LUMO}}$	gap $ E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}} $	$\beta_{\text{HRS}}$	
GA	-5.59	-0.58	4.01	84.98
DDSA	-4.21	0.12	4.33	65.26
HHA	-4.79	-1.10	3.69	85.34
NMA	-3.95	-0.91	3.04	85.50
BA	-3.97	-2.74	1.23	173.28
PSA	-3.81	-1.17	2.64	90.95
NTDA	-5.39	-0.53	4.864.51 <sup>b</sup> 3.39 <sup>c</sup>	0.12 10 <sup>-2</sup>
PDA	-5.57	-1.10	4.474.95 <sup>a</sup>	6.60 10 <sup>-3</sup>

<sup>a</sup> PBE results [61].

<sup>b</sup> B3LYP results [62].

<sup>c</sup> B3LYP/LANL2DZ results [63].

izability is mostly driven by the size of the anhydride while the polarizability anisotropy presents more subtle evolutions as a function of the anhydride. (5°) Inverse relationship has been obtained between the  $\beta_{\parallel}$  and  $\beta_{\text{HRS}}$  for the DDSA, BA, and GA using the same levels. (6°) High  $\beta_{\text{HRS}}$  values have been obtained for small energy gaps. 7°) The electronic excitation energies and oscillator strengths of the studied anhydrides which obtained at the TDDFT using the PBE0/6-311+(d,p) level show a good correlation between the HRS first hyperpolarizabilities and energy of the dominant lowest-energy electronic transition. Following Schrader et al. [59], the formation of polymers containing anhydrides with high  $\beta_{\text{HRS}}$  might achieve high second-order NLO responses. Anhydrides and fumaryl chloride derived crosslinkable for NLO applications as well as other potential photonic applications, as this was carried out by Sun et al. [69] in the case of maleic anhydride. Thus, our studied anhydrides with high first hyperpolarizability can incorporate into the polymers to achieve their second-order NLO responses.

## Specifications table

Subject area	Computational Chemistry
Compounds	Glutaric anhydride, dodecyl succinic anhydride, hexahydrophthalic anhydride, nadic-methyl anhydride, benzoic anhydride, phenylsuccinic anhydride, naphthalenetetracarboxylic dianhydride, and pyromellitic dianhydride (PDA)
Data category	Computational simulations
Data acquisition format	DFT: B3LYP, $\omega$ B97X-D, CAM-B3LYP, PBE0, and M06-2X
Data type	Simulated
Procedure	Theoretical calculation
Data accessibility	With this article

## Declaration of Competing Interest

The authors declare no conflict of interest.

## Acknowledgment

This work was supported by the Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research as well as the General Directorate of Scientific Research and Technological Development.

## Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at [doi:10.1016/j.cdc.2021.100809](https://doi.org/10.1016/j.cdc.2021.100809).

## References

- [1] S.M. Henry, M.E.H. El-Sayed, C.M. Pirie, A.S. Hoffman, P.S. Stayton, pH-responsive poly(styrene-alt-maleic anhydride) alkylamide copolymers for intracellular drug delivery, *Biomacromolecules* 7 (2006) 2407–2414, <https://doi.org/10.1021/bm060143z>.
- [2] J.K. Haken, P.I. Iddamalagoda, Analysis of polyesters and alkyd resins, *Prog. Org. Coat.* 19 (1991) 193–225, [https://doi.org/10.1016/0033-0655\(91\)80025-E](https://doi.org/10.1016/0033-0655(91)80025-E).
- [3] C.A. Finch, *Plastics recycling products and processes* edited by R. J. Ehrig Hanser publishers, Munich, 1992. pp. xiii + 289, price DM98.00. ISBN 3-446- 15882-0, *Polym. Int.* 30 (1993) 426, <https://doi.org/10.1002/pi.4990300329>.
- [4] B. Deroover, M. Scavons, V. Carlier, J. Devaux, R. lecras, A. Momtaz, Molecular characterization of maleic anhydride-functionalized polypropylene, *Polym. Chem.* 33 (1995) 829–842, <https://doi.org/10.1002/pola.1995.080330509>.

- [5] T. Philipova, Synthesis and application of fluorescent dyes on basis of 1,8-naphthalic carboximides, *J. Prakt. Chem.* 336 (1994) 587, <https://doi.org/10.1002/prac.19943360705>.
- [6] A.T. Peters, M.J. Bide, Amino derivatives of 1,8-naphthalic anhydride and derived dyes for synthetic-polymer fibres, *Dyes Pigm.* 6 (1985) 349, [https://doi.org/10.1016/0143-7208\(85\)85005-1](https://doi.org/10.1016/0143-7208(85)85005-1).
- [7] T. Philipova, Synthesis and application of fluorescent dyes on basis of 1,8-naphthalic carboximides, *J. Prakt. Chem.* 336 (1994) 587–590, [https://doi.org/10.1016/0143-7208\(94\)85042-9](https://doi.org/10.1016/0143-7208(94)85042-9).
- [8] K. Krishna, D. Ramendra, M. Krishna, Photochemistry of Some 1,8-naphthalic anhydride, *Indian J. Chem.* 348 (1995) 876, [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(96\)00116-7](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(96)00116-7).
- [9] Q. Xuhong, T. Jim, Z. Jiandong, Z. Yulan, Synthesis of furonaphthalimides with potential photosensitizing biological activity, *Dyes Pigm.* 25 (1994) 109, [https://doi.org/10.1016/0143-7208\(94\)85042-9](https://doi.org/10.1016/0143-7208(94)85042-9).
- [10] E. Wolarz, H. Moryson, D. Bauman, Dichroic fluorescent dyes for 'guest-host' liquid crystal displays, *Displays* 13 (1992) 171–178, [https://doi.org/10.1016/0141-9382\(92\)90027-0](https://doi.org/10.1016/0141-9382(92)90027-0).
- [11] P. Ghosh, M. Hoque, Multifunctional lube oil additives based on maleic anhydride, *Pet. Sci. Technol.* 34 (2016) 1761–1767, <https://doi.org/10.1080/10916466.2016.1225089>.
- [12] Z. Liu, L. Rigger, J.C. Rossi, J.D. Sutherland, R. Pascal, Mixed anhydride intermediates in the reaction of 5(4H)-oxazolones with phosphate esters and nucleotides, *Chem. Eur. J.* 22 (2016) 14940–14949, <https://doi.org/10.1002/chem.201602697>.
- [13] U. Hundhausen, L. Kloeser, C. Mai, Usability of maleic anhydride as wood modification agent for the production of medium density fibreboards (MDF), *J. Wood Wood Prod.* 73 (2015) 283–288, <https://doi.org/10.1007/s00107-015-0888-y>.
- [14] Q. Chen, Y. Ni, Z. He, Using cationic polymers to improve alkenyl succinic anhydride (ASA) sizing efficiency in high-yield pulp containing furnish, *Bioresources* 7 (2012) 3948–3959.
- [15] A. Migalska-Zalas, Z. Sofiani, B. Sahraoui, I.V. Kityk, S. Tkaczyk, V. Yuvshenko, J.L. Fillaut, Perruchon,  $\chi^{(2)}$  grating in ru derivative chromophores incorporated within the PMMA polymer matrices, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 14942–14947, <https://doi.org/10.1021/jp048794h>.
- [16] B. Sahraoui, I.V. Kityk, P. Hudhomme, A. Gorgues, Temperature-pressure anomalies of electrooptic coefficients in C<sub>60</sub>-TTF derivatives, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 6295–6299, <https://doi.org/10.1021/jp010593f>.
- [17] I. Guezguez, A. Ayadi, K. Ordon, K. Iliopoulos, D.G. Branzea, A. Migalska-Zalas, M. Makowska-Janusik, A. El-Ghayoury, B. Sahraoui, Zinc induced a dramatic enhancement of the nonlinear optical properties of an Azo-based iminopyridine ligand, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 7545–7553, <https://doi.org/10.1021/jp412204f>.
- [18] B. Sahraoui, I.V. Kityk, P. Hudhomme, A. Gorgues, Temperature-pressure anomalies of electrooptic coefficients in C<sub>60</sub>-TTF derivatives, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 6295–6299, <https://doi.org/10.1021/jp010593f>.
- [19] I. Guezguez, A. Ayadi, K. Ordon, K. Iliopoulos, D.G. Branzea, A. Migalska-Zalas, M. Makowska-Janusik, A. El-Ghayoury, B. Sahraoui, Zinc induced a dramatic enhancement of the nonlinear optical properties of an Azo-based iminopyridine ligand, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 7545–7553, <https://doi.org/10.1021/jp412204f>.
- [20] L. Mydlova, S. Taboukhat, K. Waszkowska, N. Ibrahim, A. Migalska-Zalas, B. Sahraoui, P. Frère, M. Makowska-Janusik, Selected molecules based on (-1-cyanovinyl)benzotrile as new materials for NLO applications — experimental and computational studies, *J. Mol. Liq.* 314 (2020), 113622, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113622>.
- [21] D.S. Chemala, J. Zyss, *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Academic Press, New York, 1987.
- [22] M.N. Bhat, S.M. Dharmaprakash, Growth of nonlinear optical  $\gamma$ -glycine crystals, *J. Cryst. Growth* 236 (2002) 376–380, [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)02094-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)02094-2).
- [23] E. Umbach, M. Sokolowski, R. Fink, Substrate-interaction, long-range order, and epitaxy of large organic adsorbates, *Appl. Phys. A* 63 (1996) 565–576, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.10.058>.
- [24] G.A. Koohmareh, Synthesis and characterization of new disperse-red functionalized polyimide for use as nonlinear optical material, *Des. Monomers Polym.* 15 (2012) 275–288, <https://doi.org/10.1163/156855511X615678>.
- [25] A.J. Lee, D.J. Spence, J.A. Piper, H.M. Pask, A wavelength-versatile, continuous-wave, self-Raman solid state laser operating in the visible, *Opt. Express* 18 (2010) 20013, <https://doi.org/10.1364/OE.18.020013>.
- [26] T. Kinoshita, S. Horinouchi, K. Sasaki, Nonlinear-optical properties of a novel organic crystal: 2-furyl methacrylic anhydride, *J. Opt. Soc. Am. B* 11 (1994) 986–994, <https://doi.org/10.1364/JOSAB.11.000986>.
- [27] F. Kazemi, H. Sharghi, M.A. Nasser, A. Cheap, Simple and efficient method for the preparation of symmetrical carboxylic acid anhydrides, *Synthesis* 2 (2004) 205–207, <https://doi.org/10.1055/s-2003-44381>.
- [28] G.A. Koohmareh, Synthesis and characterization of new disperse-red functionalized polyimide for use as nonlinear optical material, *Des. Monomers Polym.* 15 (2012) 275–288, <https://doi.org/10.1163/156855511X615678>.
- [29] S.M. Tambe, A.A. Kittur, S.R. Inamdar, G.R. Mitchell, M.Y. Kariduraganavar, Synthesis and characterization of thermally stable second-order nonlinear optical side-chain polyimides containing thiazole and benzothiazole push-pull chromophores, *Opt. Mater.* 31 (2009) 817–825, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2008.09.005>.
- [30] S.S. Naghavi, T. Gruhn, V. Alijani, G.H. Fecher, C. Felser, K. Medjanik, D. Kutnyakhov, S.A. Nepijko, G. Schönhense, R. Rieger, M. Baumgarten, K. Müllen, Theoretical study of new acceptor and donor molecules based on polycyclic aromatic hydrocarbons, *J. Mol. Spectrosc.* 265 (2011) 95–101, <https://doi.org/10.1016/j.jms.2010.12.004>.
- [31] N. George, R. Subha, A.R. Thomas, N.L. Mary, Plasmon enhanced two-photon absorption in modified Styrene–Maleic anhydride silver nanocomposites, *Nano Struct. Nano Objects* 11 (2017) 32–38, <https://doi.org/10.1016/j.nanos.2017.05.011>.
- [32] M. Nakano, M. Okumura, K. Yamaguchi, T. Fueno, CNDO/S–CI calculations of hyperpolarizabilities. III. regular polyenes, charged polyenes, Di-substituted polyenes, polydiacetylene and related species, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlinear Opt.* 182 (1989) 1–15, <https://doi.org/10.1080/00268949008047783>.
- [33] J. George, S.K. Premachandran, Growth and morphology of phthalic anhydride crystals, *J. Cryst. Growth* 37 (1977) 189–193, [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(77\)90084-7](https://doi.org/10.1016/0022-0248(77)90084-7).
- [34] M. Goto, T. Fukaya, K. Honda, I. Kojima, H. Okamoto, N. Tanaka, Crystal structure of 2-furyl methacrylic anhydride, *Anal. Sci.* 10 (1994) 971–972, <https://doi.org/10.2116/analsci.10.971>.
- [35] A.D. Beck, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098–3100, 0.1103/PhysRevA.38.3098.
- [36] J.D. Chai, M. Head-Gordon, Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals, *J. Chem. Phys.* 128 (2008), 084106, <https://doi.org/10.1063/1.2834918>.
- [37] T. Yanai, D.P. Tew, N.C. Handy, A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP), *Chem. Phys. Lett.* 393 (2004) 51–57, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.06.011>.
- [38] C. Adamo, M. Cossi, G. Scalmani, V. Barone, Accurate static polarizabilities by density functional theory: assessment of the PBE0 model, *Chem. Phys. Lett.* 307 (1999) 265–271, [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(99\)00515-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(99)00515-1).
- [39] Y. Zhao, D.G. Truhlar, The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals, *Theor. Chem. Acc.* 120 (2006) 215–241, <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>.
- [40] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox,

- J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [41] R. Bersohn, Y.H. Pao, H.L. Frisch, Double quantum light scattering by molecules, *J. Chem. Phys.* 45 (1966) 3184, <https://doi.org/10.1063/1.1728092>.
- [42] M.C. Lee, W.D. Kumle, The dipole moment and structure of the imide group. IV. Aromatic imides: phthalimide and naphthalimide, comparison of dipole moments of imides and anhydrides, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 2055–2059, <https://doi.org/10.1021/jo01053a035>.
- [43] J. Hernández-Paredes, D. Glossman-Mitnik, A. Duarte-Moller, N. Flores-Holguín, Theoretical calculations of molecular dipole moment, polarizability, and first hyperpolarizability of glycine–sodium nitrate, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 905 (2009) 76–80, <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2009.03.014>.
- [44] O. Exner, V. Jehlička, Dipole moments and conformation of carboxylic acid anhydrides, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* 35 (1970) 1514–1521, <https://doi.org/10.1135/cccc19701514>.
- [45] E.A. Amin, D.G. Truhlar, Zn coordination chemistry: development of benchmark suites for geometries, dipole moments, and bond dissociation energies and their use to test and validate density functionals and molecular orbital theory, *J. Chem. Theory Comput.* 4 (2008) 75–85, <https://doi.org/10.1021/ct700205n>.
- [46] D. Hadji, B. Champagne, First principles investigation of the polarizability and first hyperpolarizability of anhydride derivatives, *Chem. Afr.* 2 (2019) 443–453, <https://doi.org/10.1007/s42250-019-00060-3>.
- [47] B.A. Arbutov, L.K. Novikova, A.N. Vereshchagin, Polarizability anisotropy of maleic and phthalic anhydrides, *Russ. Chem. Bull.* 26 (1977) 1996–1997, <https://doi.org/10.1007/BF00924416>.
- [48] 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) 310–325, <https://doi.org/10.1080/17415993.2020.1736073>.
- [49] D. Hait, M. Head-Gordon, How accurate are static polarizability predictions from density functional theory? An assessment over 132 species at equilibrium geometry, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 19800–19810, <https://doi.org/10.26434/chemrxiv.6449693.v2>.
- [50] T. Bensafi, D. Hadji, A. Yahiaoui, K. Argoub, A. Hachemaoui, A. Kenane, B. Baroudi, K. Toubal, A. Djafri, A.M. Benkouider, Synthesis, characterization and DFT calculations of linear and NLO properties of novel (Z)-5-benzylidene-3-N(4-methylphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one, *J. Sulfur Chem.* 42 (2021) 645–663, <https://doi.org/10.1080/17415993.2021.1951729>.
- [51] E. Benassi, F. Egidi, V. Barone, A general strategy for computing non-linear optical properties of large neutral and cationic organic chromophores in solution, *J. Phys. Chem. B* 119 (2015) 3155–3173, <https://doi.org/10.1021/jp512342y>.
- [52] 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, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.110939>.
- [53] D. Hadji, B. Haddad, S.A. Brandán, S.K. Panja, A. Paolonee, M. Drai, 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. Struct.* 1220 (2020), 128713, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128713>.
- [54] 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, *Theor. Chem. Acc.* 137 (2018) 180, <https://doi.org/10.1007/s00214-018-2396-8>.
- [55] A.J. Garza, O.I. Osman, N.A. Wazzan, S.B. Khan, G.E. Scuseria, A.M. Asiri, Photochromic and nonlinear optical properties of fulgides: a density functional theory study, *Comput. Theor. Chem.* 1022 (2013) 82–85, <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2013.08.021>.
- [56] T. Kardinahl, H. Franke, Gratings in nonlinear optical polymers for integrated optical device applications, in: *Proceedings of the SPIE, Nonlinear Optical Properties of Organic Materials VI 2025*, 1993, <https://doi.org/10.1117/12.165300>.
- [57] Y.S. Mary, C.Y. Panicker, T. Thiemann, M. Al-Azani, A. Al-Saadi, C.V. Alsenoy, K. Raju, J.A. War, S.K. Srivastava, Molecular conformational analysis, vibrational spectra, NBO, NLO analysis and molecular docking study of bis[(E)-Anthranil-9-acrylic]anhydride based on density functional theory calculations, 151 (2015) 350–359, [10.1016/j.saa.2015.06.075](https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.06.075).
- [58] Y.S. Mary, C.V. Alsenoy, C.Y. Panicker, A.A. Al-Saadi, T. Thiemann, C.V. Alsenoy, Molecular conformational analysis, vibrational spectra, NBO analysis and first hyperpolarizability of (2E)-3-phenylprop-2-enoic anhydride based on density functional theory calculations, *Spectrosc. Acta A* 128 (2014) 638–646, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.02.194>.
- [59] S. Schrader, V. Zauls, B. Dietzel, C. Fluerear, D. Prescher, J. Reiche, H. Motschmann, L. Brehme, Linear and nonlinear optical properties of Langmuir–Blodgett multilayers from chromophore-containing maleic acid anhydride polymers, *Mater. Sci. Eng. C* 8–9 (1999) 527–537, [https://doi.org/10.1016/S0928-4931\(99\)00088-0](https://doi.org/10.1016/S0928-4931(99)00088-0).
- [60] J. Campo, F. Desmet, W. Wenseleers, E. Goovaerts, Highly sensitive setup for tunable wavelength hyper-Rayleigh scattering with parallel detection and calibration data for various solvents, *Opt. Express* 17 (2009) 4587–4604, <https://doi.org/10.1364/OE.17.004587>.
- [61] J.H. Park, J.H. Lee, A. Soon, Organics on oxidic metal surfaces: a first-principles DFT study of PMDA and ODA fragments on the pristine and mildly oxidized surfaces of Cu(111), *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 21893–21902, <https://doi.org/10.1039/C6CP03249D>.
- [62] C.K. Chan, E.G. Kim, J.L. Bredas, A. Kahn, Molecular n-type doping of 1,4,5,8-naphthalene tetracarboxylic dianhydride by pyronin B studied using direct and inverse photoelectron spectroscopies, *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006) 831–837, <https://doi.org/10.1002/adfm.200500402>.
- [63] H. Tachikawa, H. Kawabata, A density functional theory study on the degradation mechanism of thin film of organic semiconductor by water molecules, *Thin Solid Films* 516 (2008) 3287–3293, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.08.108>.
- [64] 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, <https://doi.org/10.1007/s00214-020-2560-9>.
- [65] S.A. Siddiqui, In silico design of organic p–n junction diodes using quantum chemical calculations, *J. Comput. Electron.* 19 (2020) 80–90, <https://doi.org/10.1007/s10825-020-01447-z>.
- [66] A. Merouane, A. Mostefai, D. Hadji, A. Rahmouni, M. Boucekara, A. Ramdani, S. Taleb, Theoretical insights into the static chemical reactivity and NLO properties of some conjugated carbonyl compounds: case of 5-aminopenta-2, 4-dienal derivatives, *Monatsh. Chem.* 151 (2020) 1095–1109, <https://doi.org/10.1007/s00706-020-02653-y>.
- [67] D. Hadji, A. Rahmouni, Theoretical study of nonlinear optical properties of some azoic dyes, *Med. J. Chem.* 4 (2015) 185–192, <https://doi.org/10.13171/mjc.4.4.2015.15.07.22.50/hadji>.
- [68] D. Hadji, Phosphates branching effect on the structure, linear and NLO properties of linear phosphazenes, *Mater. Chem. Phys.* 262 (2021), 124280, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124280>.
- [69] S.S. Sun, S. Maaref, E. Alam, J. Sautler, S. Wyatt, Y. Wang, M. Bahoura, C.E. Bonner, Synthesis and characterization of maleic anhydride derived crosslinkable polymers for nonlinear optical applications, in: *Proceedings of the SPIE 4106, Linear, Nonlinear, and Power-Limiting Organics*, 2000, <https://doi.org/10.1117/12.408504>.