

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة مولاي الطاهر سعيدة

Université de Saida Dr MOULAY Tahar



كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم الكيمياء

Département de Chimie

Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master

En Chimie

Spécialité : Chimie computationnelle

THÈME

Susceptibilité électrique de quelques esters

Présenté par :

Soutenu le :20 /06/2023

❖ FETATI FATIMA ZAHRA

Devant le jury composé de :

Présidente

YAHYA CHERIF FATIMA

M.C.AUniversity UMT Saida

Examinateur

GUENDOUZI ABDELKERIM

PrUniversity UMT Saida

Rapporteur

HADJI DJEBAR

M.C.AUniversity UMT Saida

Année universitaire 2022/2023

Remerciement

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

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

Je remercie également les membres de jury pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger mon travail. Madame le Dr. Yahia Cherif Fatima maitre de conférences à l'université Dr Moulay Tahar de Saida m'a fait l'honneur de présider le jury de cette mémoire, je l'en remercie particulièrement.

Je suis très reconnaissante envers le Mr. Guendouzi Abdelkrim, professeur à l'université Dr Moulay Tahar de Saida, qui me font l'honneur d'accepter de juger mon travail en participant à mon jury de ce mémoire.

Dédicace

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

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

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

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

Table des matières	
Titre	pages
Remerciement	
Dédicace	
Table des matières	
Liste des Tableaux	
Liste des Figures	
Liste des abréviations	
Introduction Générale	02
CHAPITRE I	
1.1 Introduction	04
1.2 Synthèse des esters	04
1.3 Propriétés physicochimiques	05
1.3.1 Propriétés physiques	07
1.3.2 Propriétés chimiques	07
1.4 Les applications des esters	08
1.4.1 En médecine	08
1.4.2 Les esters industriels	09
1.4.3 Productions industrielles	12
1.4.4 Les esters de sucre	12

CHAPITRE II	
2.1 Les méthodes de chimie quantique	15
2.1.1 Équation de Schrödinger	15
2.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer	17
2.2 Méthode Hartree-Fock	18
2.2.1 Les équations Hartree-Fock	18
2.2.2 Approximation LCAO de systèmes à couches fermées	20
2.3 La fonctionnelle B3LYP	21
2.4 Les bases d'orbitales atomiques	22
2.4.1 Bases minimales	22
2.4.2 Bases étendues	23
Les orbitales internes	23
La zone de valence	23
La zone diffuse	24
2.5 Polarisabilité et hyperpolarisabilité	24
2.5.1 Généralités sur le moment dipolaire	24
2.5.2 La polarisabilité	26
Notion de polarisabilité	26
2.5.3 L'hyperpolarisabilité du premier ordre β	27
Chapitre III	
3.1 Introduction	31
3.2 Détails des calculs	31
3.3 résultat et discussion	33
3.3.1 Moment dipolaire	34
3.3.2 Polarisabilité	37
3.3.3 Hyperpolarisabilité du premier ordre	39
3.4 Analyse orbitélaire	41
3.5 Conclusions	47
Références	49
Résumé	

Liste des Tableaux

Tableau 1. Exemples d'esters d'acide carboxyliques aux propriétés aromatisants.....	17
Tableau 2. Les valeurs des moments dipolaires ; polarisabilité moyenne ; anisotropie de la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité des esters BA, EB, EF, EL, MS, MA, PH, et PI obtenus à différentes fonctionnelles avec la base 6-311+G(d).....	41
Tableau 3. β_{tot} en u.a, les énergies E_{HOMO} , E_{LUMO} , et les $\text{Gap} \text{HOMO-LUMO} $ en eV de nos esters obtenues au niveau B3LYP/6-311+G(d).....	49

Liste des Figures

Figure 1. Schématisations d'un ester carboxylique R dénote une chaîne carbonée alors que R' représente un groupement alkyle les deux groupements être linéaire, ramifiés ou cycliques.....	13
Figure 2. Les zones à traiter dans la conception d'une base.....	30
Figure 3. Principe de polarisation.....	34
Figure 4. Structure des esters étudiés.....	38
Figure 5. Structure des esters optimisés au niveau CAM-B3LYP.....	40
Figure 6. Le moment dipolaire μ en D obtenue utilisant le niveau de calcul B3LYP/6-311+G(d).....	44
Figure 7. La polarisabilité α en u.a. de nos esters obtenue utilisant le niveau de calcul B3LYP/6-311+G(d).....	45
Figure 8. L'anisotropie de la polarisabilité $\Delta\alpha$ en u.a. de nos esters obtenue utilisant le niveau de calcul B3LYP/6-311+G(d)	46
Figure 9. Structure de bromoacétanilide.....	47
Figure 10. β_{tot} en u.a. des esters obtenus avec la fonctionnelle B3LYP et la base 6-311+G(d).....	48
Figure 11. β_{tot} en u.a. et le gap HOMO-LUMO en eV de nos esters étudiés obtenus au niveau B3LYP/6-311+G(d).....	50
Figure 12. Les orbitales HOMO et LUMO de nos esters et leurs gaps en eV obtenues au niveau B3LYP/6-311+G(d).....	52

Liste des abréviations

Liste des abréviations	
BA :	acétate de butyle
EB :	benzoate d'éthyle
EF :	formate d'éthyle
EL :	lactate d'éthyle
MA :	acétate de méthyle
MS :	salicylate de méthyle
PH :	hexanoate de propyle
PI :	isobutyrate de propyle

Introduction Générale

Introductions générale

D'être utilisés dans des applications optiques nonmineaires optoélectronique, et en photonique, allant de la communication optique à grande vitesse, de la limitation optique et de la communication tout optique, aux technologies d'affichage et au stockage optique d'informations, l'un des plus largement utilisés est les dispositifs de traitement du signal[1-3]. Il existe plusieurs types de matériaux optiques nonlinéaires organiques qui ont été explorés. Les matériaux optiques nonlinéaires sont des matériaux contenant des composés organiques comme le cas de nos esters, inorganiques ou d'autre type. Ces matériaux sont connus pour leurs capacités photochromiques, qui peuvent être couplées à d'autres matériaux, d'autres caractéristiques souhaitables sont un temps de réponse rapide et une faible constante diélectrique, un seuil de dommage laser continu et élevé, d'excellentes propriétés mécaniques et électriques, une stabilité photothermique, une facilité de traitement et flexibilité de traitement, dans le domaine de la conception moléculaire[2]. En raison de cette polyvalence, les esters peuvent avoir leurs caractéristiques optiques linéaires et nonlinéaires adaptées à une application donnée en modifiant leur structure chimique de la bonne manière[4-5]. Un ester, toute classe de composés organiques qui réagissent avec l'eau pour produire des alcools et des acides organiques ou inorganiques. Les esters dérivés d'acides carboxyliques sont les plus courants. Le terme ester a été introduit dans la première moitié du XIXe siècle par le chimiste allemand Leopold Gmelin. Les esters d'acide carboxylique, de formule RCOOR' (R et R' sont des groupes de combinaison organiques quelconques), sont couramment préparés par réaction d'acides carboxyliques et d'alcools en présence d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique, un processus appelé estérification. Dans la réaction, le groupe hydroxyle (OH) de l'acide carboxylique est remplacé par le groupe alcoxy (R'O) de l'alcool.

L'inverse de la réaction d'estérification est un exemple d'hydrolyse. Les esters peuvent également être obtenus par réaction d'halogénures d'acides ou d'anhydrides d'acides avec des alcools ou par réaction de sels d'acides carboxyliques avec des halogénures d'alkyle. Un ester peut être converti en un autre ester par réaction (transestérifié) avec un alcool, un acide carboxylique ou un troisième ester en présence d'un catalyseur. Les esters d'acide carboxylique de bas poids moléculaire sont des liquides incolores, volatils, aux odeurs agréables, légèrement solubles dans l'eau. Beaucoup sont responsables du parfum et de la saveur des fleurs et des fruits ; par exemple, l'acétate d'isopentyle est présent dans les bananes, le salicylate de méthyle dans la gaulthérie et le butyrate d'éthyle dans les ananas. Ces esters

volatils et d'autres aux odeurs caractéristiques sont utilisés dans les arômes synthétiques, les parfums et les cosmétiques. Certains esters volatils sont utilisés comme solvants pour les laques, peintures et vernis ; à cette fin, de grandes quantités d'acétate d'éthyle et d'acétate de butyle sont produites commercialement. Les cires sécrétées par les animaux et les plantes sont des esters formés à partir d'acides carboxyliques à longue chaîne et d'alcools à longue chaîne. Les graisses et les huiles sont des esters d'acides carboxyliques à longue chaîne et de glycérol. L'objectif de ce travail de recherche est l'étude des propriétés optiques linéaire et optique nonlinéaires d'une série d'esters connus, parmi ces esters, il y a quelques esters montrent des fortes valeurs d'hyperpolarisabilité du premier ordre. Pour cette raison, nous avons étudié théoriquement le moment dipolaire μ , la polarisabilité α et l'hyperpolarisabilité du premier ordre β d'une série d'esters.

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

Dans le premier chapitre nous présentons les caractéristiques générales des esters, on s'intéresse beaucoup plus aux propriétés physiques et chimiques, et leur activité en tant que des candidats pour l'optique nonlinéaire

Dans le deuxième chapitre on a deux sections :

Dans la première section, nous citons quelques notions théoriques de base, qui concernent la résolution de l'équation de Schrödinger et aussi l'approximation de Born Oppenheimer. Puis, on détail les méthodes de chimie quantique utilisées lors de ce travail, telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité dite DFT avec les fonctionnelles B3LYP, CAM-B3LYP, PBE0, M06, et M06-2X.

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

Dans le troisième chapitre nous présentons les résultats de calcul de chimie quantique utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT du moment dipolaire, de la polarisabilité et de l'hyperpolarisabilité total de quelques esters connus qui sont l'acétate de butyle BA, benzoate d'éthyle EB, formate d'éthyle EF, lactate d'éthyle EL, acétate de méthyle MA, salicylate de méthyle MS, isobutyrate de propyle PI, et hexanoate de propyle PH. Un calcul d'optimisation de géométrie a été entrepris pour l'ensemble de ces composés en utilisant la DFT avec la fonctionnelle CAM-B3LYP. Une analyse orbitale a été faite pour l'ensemble de ces esters en mettant le lien entre ces différentes propriétés.

CHAPITRE I

Chapitre I

1.1 Introduction

Les esters sont des dérivés d'acide, ils sont obtenus par réaction de condensation entre un acide carboxylique et un alcool. On obtient leur nom à partir de l'acide, dans lequel on remplace la terminaison « _ique » par _ate de suivi du nom du radical issu de l'alcool. Le mot acide est supprimé. Les esters dont le nombre d'atomes de carbone est proche d'une dizaine possèdent une odeur fruitée prononcée. Issus de la dégradation des acides gras, au cours du murissement, ils sont abondants dans les fruits murs. C'est le cas du pentanoate de 3-méthylbutyle. Certains esters non volatils sont utilisés comme plastifiant dans la fabrication de polymères. Les esters obtenus à partir d'acide et alcools à longues chaînes sont les principaux constituants des cires animales et végétales[7].

1.2 Synthèse des esters

La synthèse des esters passe soit par une estérification classique, soit par inter estérification ou encore par une transestérification pour l'obtention de produits bien définis. Les matières premières utilisées pour l'estérification sont des acides et des alcools.

L'origine de ces matières premières végétale ou synthétique est très large sur les deux familles considérées :

- chaînes courtes et longues : de 2C à 22C pour les acides, de 1C à 32C pour les alcools.
- chaînes linéaires ou ramifiées.
- chaînes saturées et insaturées.
- chaînes acides à plusieurs fonctions (acide 12-hydroxystearique, AHA...).
- chaînes alcool de type polyols (glycérol, propylène glycol, néopentylglycol, pentaérythritol...).
- Chaînes alcool de type « saccharose » utilisées au cours d'une transestérification, procédé utilisé dans la synthèse des sucroesters. Les matières premières acides ou alcools d'origine végétale proviennent d'huiles végétales et principalement d'huile de palme, de palmiste et de coprah, également de tournesol et de colza et plus rarement d'huile d'abricot, d'amande, de maïs et d'olive. Ces huiles de type triglycérides sont ainsi transesterifiées et le glycérol devient un sous-produit. Les esters sont également utilisés dans d'autres domaines que la cosmétique, on les retrouve en alimentaire, en pharmacie et en industrie où ils servent respectivement de lubrifiants, d'agents de démoulage, d'émulsifiants, de brillantant, de solubilisant, de support d'arôme et de parfum, d'agents de compression ou encore de bases de

suppositoires. On peut définir ce terme « comme un ensemble de caractéristiques variables perçu à un moment donné par le toucher et la vue, qui évoque la douceur, l'élasticité et le pouvoir glissant pour le toucher, et le brillant et le mat pour la perception visuelle ». L'émollient nous permet l'obtention d'un film gras en surface, un assouplissement de la peau, une amélioration de l'élasticité ainsi qu'une réduction de la perte insensible eau. Il facilite également la pénétration cutanée superficielle[8]. Les esters sont une famille de solvants oxygénés que l'on peut classer, pour leur utilisation en tant que solvants, en trois catégories :

- Les acétates sont les esters les plus utilisés comme solvants. Ils sont souvent mélangés à d'autres solvants, par exemple dans les peintures et laques pour l'industrie du bois, dans les encres d'imprimerie ou dans les produits anticorrosifs.
- Les esters d'acides dicarboxyliques (connus aussi sous le nom de DBE1) sont utilisés, notamment, en formulation de peintures ou dans des préparations décapantes ou de nettoyage
- Les agrosolvants regroupent les esters d'acides gras (issus de graines riches en huiles Végétales) et le lactate d'éthyle (issu de la fermentation du sucre). Les esters d'huile végétale ont connu un développement important de par leur utilisation en tant que Carburants (esters de colza en Europe et esters de soja aux USA) ces dernières années. Leur utilisation comme solvant se développe en particulier pour le nettoyage des presses offset en imprimerie. On les retrouve aussi, par exemple, dans des solutions de dégoudronnage, en décapage de peintures sèches, en nettoyage métallique, en nettoyage de façades ou de graffiti. Le lactate d'éthyle est utilisé à froid comme nettoyant et dégraissant de pièces métalliques ou comme solvant des colorants basiques, de la nitrocellulose et des résines cellulosiques. La γ -butyrolactone (ou GLB) est un solvant présent dans des dissolvants pour vernis et colles, des produits pour décapage pour peintures, des produits de nettoyage pour jantes. Elle est également utilisée comme intermédiaire de fabrication des pyrrolidones et intervient dans la production de pesticides, d'herbicides et d'engrais. En 2005, la proportion d'esters consommés en France représentait environ 10% de la consommation totale de solvant, dont 6.5 % d'acétate d'éthyle.

1.3 Propriétés physicochimiques

Les esters forment une classe de composés chimiques très répandus dans la nature. La plus part des molécules impliqués dans les réactions biochimiques de la vie contiennent des liens esters. Les esters sont donc ubiquitaires à toute forme de vie avec une prédominance dans les molécules de réserve énergétique sous la forme de triglycéride (esters de glycérol).

Typiquement, un ester est formé par la condensation d'un oxoacide (acide contenant au moins un atome d'oxygène) et d'un alcool ou d'une molécule contenant un groupement hydroxyle.

Par exemple, les liens phosphodiester qui forment la structure de l'ADN sont issus de la condensation d'un acide inorganique (groupement phosphate) et de l'hydroxyle d'un désoxyribose (furanose). Alternativement, les esters peuvent provenir de la condensation d'un acide carboxylique et d'un alcool pour donner une molécule ou un lien carbonyle (liaison double carbone-oxygène) se retrouve couplé à un lien éther (liaison simple carbone-oxygène) (Figure 1) [9].

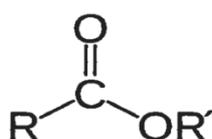


Figure 1. Schématisation d'un ester carboxylique. R dénote une chaîne carbonée alors que R' représente un groupement alkyle, les deux groupements peuvent être linéaire, ramifiés ou cyclique

Les esters sont des liquides incolores. Les acétates sont volatils à température ambiante alors que les esters d'acides dicarboxyliques ou les agrosolvants possèdent des tensions de vapeur relativement faibles.

Tous les esters ont une odeur agréable et légère, souvent caractérisée de fruitée. Les acétates sont perceptibles à l'odorat à des valeurs de concentration dans l'atmosphère très faibles (0.04 ppm³ pour l'acétate de n-butyle, par exemple). Ils sont tous solubles dans de nombreux solvants organiques mais peu ou pas solubles dans l'eau (exception faite de l'acétate de méthyle). Leurs caractéristiques d'inflammabilité dépendent des substances. En effet, les acétates les plus légers (acétate de méthyle, acétate d'éthyle, acétate de propyle et acétate d'iso-butyle par exemple) sont facilement inflammables (point d'éclair < 21 °C). Les autres esters, tout en restant combustibles, ne sont pas considérés comme inflammables. Ils sont, de plus, susceptibles d'accumuler les charges électrostatiques lors de leur manipulation (circulation dans des tuyaux, transfert en pluie...).

1.3.1 Propriétés physiques

Les esters sont généralement des liquides, mais le premier terme, $\text{H-CO}_2\text{CH}_3$, bout à 32°C . Leur point d'ébullition est inférieur à celui de l'acide correspondant, du fait de l'absence d'association : par exemple, les esters méthyliques (éthyliques) bouillent à une température inférieure d'environ 62 (42°C) à celle des acides. Généralement en mélanges, ils sont responsables de la flaveur (goût) et de la fragrance (odorat) de nombreux fruits. Les arômes alimentaires font intervenir de nombreux esters naturels (ou identiques au naturel) et les parfums synthétiques en contiennent également un grand nombre.

À titre d'exemple, le formiate de méthyle a l'odeur du rhum, l'acétate d'isobutyle celle de la banane, le butyrate de méthyle celle de la pomme, le butyrate d'éthyle celle de l'ananas et le butyrate d'isoamyle celle de la poire. Une formule reproduisant la flaveur de framboise met en œuvre neuf esters, deux acides carboxyliques, l'acétaldéhyde, le glycérol et l'éthanol.

Peu ou pas solubles dans l'eau, sauf les tous premiers termes, ils sont en général de bons solvants ; l'acétate d'amyle, en particulier, dissout les esters cellulosiques (acétate, nitrate), ce qui permet la fabrication de films. La fonction ester est caractérisée, en infrarouge, par une bande intense dans la région de $1750\text{-}1740\text{ cm}^{-1}$.

1. 3.2 Propriétés chimiques

Comme les autres folles autres fonctions dérivées de la fonction acide : anhydrides, chlorures, amides, les esters subissent des réactions d'hydrolyse, d'alcoolyse, d'ammonolyse et d'aminolyse qui sont acido- et baso-catalysées. D'autres réactifs azotés sont couramment mis en œuvre pour préparer, à partir d'eux, des fonctions particulières, dérivées des acides : l'hydroxylamine conduit aux acides hydroxamiques, l'hydrazine aux hydrazides, l'acide azothydrique aux azides. La réduction des esters peut être réalisée avec les hydrures complexes (LiAlH_4 , NaBH_4), avec le sodium et l'alcool (Bouveault et Blanc), ou l'hydrogène moléculaire en présence de chromite de cuivre : on obtient deux alcools. Cette dernière réaction est pratiquée industriellement pour transformer en alcools primaires à longue chaîne (alcools gras) les esters méthyliques d'acides gras obtenus par méthanolyse des corps gras (réactions). Les magnésiens réagissent avec les esters en donnant les alcools tertiaires, sans qu'il soit possible d'arrêter la réaction au stade de la cétone.

Une réduction duplicative en α -dicétone est observée sous l'action du sodium en milieu rigoureusement aprotique ; le dicétone est réduite en ène-diolate qu'est hydrolysé en acyloïne (réactions). Comme tous les dérivés de la fonction acide, les esters ont un hydrogène en α

relativement acide ($pK_a = 24.5$) qui, sous l'action de bases assez fortes, est arraché. Le carbanion résultant, stabilisé par conjugaison, est un excellent nucléophile qui peut s'associer avec de nombreux substrats. Réagissant avec l'ester lui-même, il conduit par la réaction de Claisen aux dérivés acétylacétiques (ester acétylacétiques) ; réagissant avec les halogénures d'alkyle, il conduit à des esters α -substitués [10].

1.4 Les applications des esters

Outre le fait d'obtenir un ester, utile dans l'industrie agroalimentaire, en parfumerie ou d'autres secteurs industriels, l'estérification est utile, de par son caractère réversible (pour les acides carboxyliques et les alcools, tout du moins), dans le cadre de la protection de fonctions. Puisque la transformation est réversible, elle sert à protéger soit la fonction alcool, soit la fonction acide carboxylique, soit les deux. En effet, si on imagine par exemple qu'on veut protéger un alcool, on le fait réagir avec un acide carboxylique pour former un ester ; on fait la réaction qu'on voulait effectuer ; une fois celle-ci finie, on hydrolyse pour retrouver l'alcool. Il existe deux méthodes pour hydrolyser. On utilise la même réaction (rétroestérification) en jouant sur les quantités de matière pour que l'équilibre soit favorable à la formation de l'acide carboxylique et de l'alcool. On utilise la réaction de saponification ou l'hydrolyse en milieu basique des esters [11].

1.4.1 En médecine

Le cholestérol libre est absorbé par les entérocytes, avec estérification, catalysée par l'acyl-CoA: cholestérol-acyl-transférase (ACAT2). Cet ester de cholestérol (CE) est ensuite incorporé dans des particules de chylomicrons. Ceux-ci sont transportés jusqu'au foie où ils pénètrent grâce à un récepteur. Au niveau de l'hépatocyte, l'ester de cholestérol est hydrolysé en cholestérol libre par une estérase lysosomiale.

Ce cholestérol libre peut être utilisé pour la synthèse de la bile en combinaison avec des phospholipides, les micelles biliaires étant secrétées dans la lumière intestinale. Au niveau de l'hépatocyte, le cholestérol libre peut aussi être réestérifié par une ACAT2 afin d'être stocké sous forme de gouttelettes lipidiques ou incorporé dans les particules de VLDL secrétées dans le compartiment plasmatique.

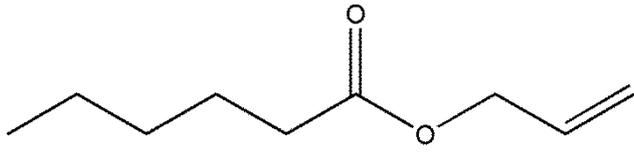
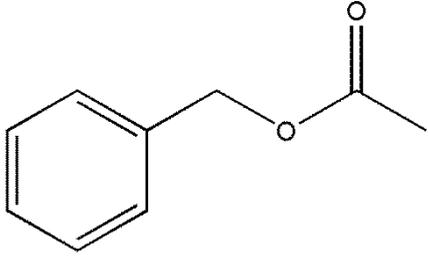
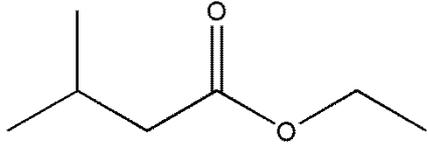
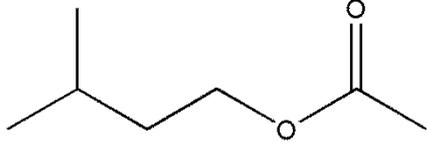
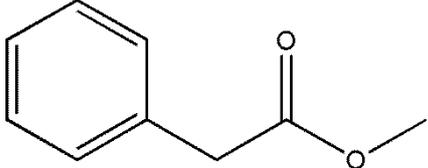
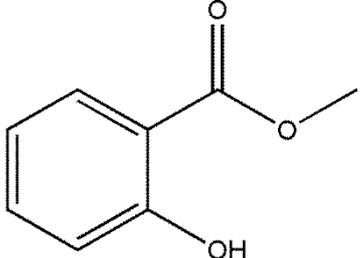
Au niveau de la paroi artérielle, les macrophages accumulent le cholestérol estérifié dans des gouttelettes lipidiques après une estérification par l'ACAT1. Une partie du cholestérol estérifié peut être hydrolysée par une cholestérol-estérase cytosolique en cholestérol libre qui

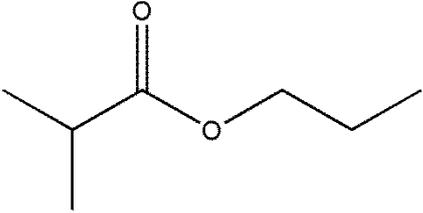
peut être libéré et se lier aux particules de HDL. La majorité de ce cholestérol libre provenant du HDL est estérifiée par la LCAT dans le compartiment plasmatique pour former des esters de cholestérol et cet ester de cholestérol revient au foie. L'ACAT2 est donc une enzyme majeure au niveau de l'intestin grêle et du foie. Dans un modèle de souris invalidées pour le gène ACAT2, un régime riche en cholestérol est incapable de produire une hypercholestérolémie, contrairement à ce qui est observé chez les animaux normaux. Le mécanisme semble donc être une réduction de la capacité d'absorber le cholestérol au niveau de l'intestin. L'ACAT2 joue donc un rôle majeur dans la réponse au cholestérol alimentaire et suggère qu'une nouvelle voie dans le traitement de l'hypercholestérolémie pourrait être proposée avec la mise au point d'inhibiteurs de l'ACAT2. Il faut aussi établir si l'expression de l'ACAT2 au niveau de l'intestin et du foie est comparable chez les souris et chez les hommes[12].

1.4.2 Les esters industriels

Les esters carboxyliques sont très répandus et fortement employés dans l'industrie. Les propriétés physicochimiques de ces esters sont nombreuses et dépendent surtout de leur masse moléculaire. Les esters de faibles poids moléculaires sont généralement très volatiles et ont des propriétés « aromatisantes » agréables qui rappellent les fruits et leurs fleurs (Tableau 1). Ils sont d'ailleurs souvent les principales molécules à contribuer à l'arôme d'un fruit ou d'un extrait végétal naturel. Les esters de glycérol (glycérides) sont très employés dans l'industrie alimentaire et cosmétique. Il suffit de penser aux nombreux types de produits laitiers et aux produits de maquillage pour retrouver des glycérides variés. Par exemple, les mono-esters de glycérol dérivés des acides gras comme le rac-2,3 dihydroxypropyle palmitate sont souvent employés comme émoullients dans les cosmétiques et comme agents émulsifiants dans l'industrie alimentaire. Par ailleurs, plusieurs esters d'alcools polyhydriques comme l'éthylène glycol ou le xylitol forment des composées amphiphiles à propriétés émulsifiantes qui sont aussi très prisées par les industries alimentaires. Enfin, des esters de mono- et disaccharides formés par la condensation de sucres (exemple : glucose et sucrose) avec des acides gras sont fortement aussi d'excellents surfactants pour l'industrie alimentaire à cause de leur absence de toxicité et de leur excellente stabilité[13].

Tableau 1.Exemples d'esters d'acide carboxyliques aux propriétés aromatisants

Ester	Formule chimique	Propriété organoleptique/principale source naturelle
Hexanoate d'allyle		Ananas
Acétate de benzyle		Pêche, fraise, jasmin
Isovalérate d'éthyle		Pomme
Acétate d'isoamyle		Pêche, banane
Phénylacétate de méthyle		Miel
Salicylate de méthyle		Menthe givrée

Menthe givrée		Rhum
---------------	-----------------------------------------------------------------------------------	------

La plus part des esters carboxyliques sont aussi reconnus pour avoir d'excellentes propriétés de solvation de par leur nature amphiphile. Ils sont plus polaires que les éthers, mais moins que les alcools. Ces esters sont capables d'accepter des liens hydrogènes mais ne peuvent en donner ce qui fait qu'ils sont plus volatiles que les acides carboxyliques de masse équivalente. Cette capacité leur confère aussi une certaine solubilité dans l'eau ce qui en fait aussi des solvants organiques versatiles. De plus, la nature relativement labile du lien ester fait qu'ils sont aussi peu toxiques et généralement biodégradables dans l'environnement. Toutes ces propriétés font des esters d'acides carboxyliques d'excellents biosolvants pour une multitude d'applications industrielles allant de l'utilisation comme ingrédients de base dans les encres d'imprimerie ou comme composants dans divers produits dégraissants commerciaux.

Les esters de masse molaire plus élevée ont souvent d'excellentes propriétés lubrifiantes et peuvent servir de substituts aux produits pétrochimiques lourds. Les esters d'octanol comme l'oléate d'octyle sont reconnus pour avoir des produits d'éclair très élevés en plus d'avoir une bonne résistance à l'oxydation et d'excellentes propriétés lubrifiants. Ces caractéristiques en font des molécules de base pour la production d'huiles synthétiques performantes comme des huiles hydrauliques ou des huiles à moteurs totalement biodégradables. On se sert aussi d'esters de méthyle et d'éthyle d'acides gras à chaînes longues(12 atomes de carbone ou plus) comme carburants alternatifs pour les avions, les trains et les camions avec le biokérosène et le biodiesel.

Ces esters produits ont souvent sensiblement les mêmes propriétés physico-chimiques et presque la même densité énergétique que les carburants fossiles. Leur utilisation se veut d'ailleurs directe car ils peuvent employés sans modifications majeurs des engins modernes. Ils sont issus de la transestérification d'huiles végétales ou de graisses animales et sont donc totalement renouvelables en plus produire beaucoup moins d'émissions polluants que les carburants fossiles. Enfin, il est aussi possible de produire des polymères d'esters aux propriétés quasiment infinies. Ces polyesters sont employés pour produire des résines et des thermoplastiques hautement résistant qui entrent dans la compositions d'approximativement tous les objets manufacturiers allant de la simple bouteille de plastique aux vêtements en

passant par les écrans à cristaux liquides. La nature chimique des monomères employés confère une infinité de propriétés aux polymères produits. La production annuelle mondiale de ces plastiques à base de polyesters dépasse les millions de tonnes et provient actuellement en majeure partie de dérivés du pétrole.

1.4.3 Productions industrielles

Les esters carboxyliques peuvent être produits industriellement par une réaction de substitution entre deux esters (transestérification), par estérification directe d'un acide carboxylique (typiquement un acide gras libre (AGL) ou par substitution entre deux acides sur un même alcool (interestérification) (Figure 1). Les réactions de synthèse chimique emploient deux types de catalyseurs, homogènes ou hétérogènes. Les catalyseurs homogènes sont des complexes organométalliques ou des composés généralement dissous dans la même phase que les réactifs (exemple : méthoxyde de potassium, hydroxyde de potassium). Les catalyseurs hétérogènes sont non-miscibles avec les réactifs et ils sont généralement sous forme solide (exemple : oxydes de strontium) ce qui permet leur récupération pour des réactions subséquentes. La réaction la plus employée industriellement pour la synthèse d'esters carboxyliques, la réaction de Fischer, implique une catalyse acide (voir Figure ...). Afin de déplacer l'équilibre de la réaction vers les produits, un excès stœchiométrique d'alcool ou l'acide carboxylique est souvent employé. De plus, comme la réaction est réversible, il est important d'extraire in situ l'eau formé par la réaction via des techniques élaborées. Pour accélérer la réaction, les réactifs sont souvent chauffés en conditions de reflux ce qui est relativement énergivore à grande échelle. De plus, l'efficacité de ce procédé est limitée par l'encombrement stérique des alcools employés. Les rendements de synthèse vont dans l'ordre décroissant des alcools primaires aux alcools tertiaires. On peut aussi obtenir artificiellement des esters par réaction avec des halogénures d'acides ou des anhydrides d'acides en présence de base faibles, mais ces réactions sont souvent très coûteuses, dangereuses et ne sont que peu employés à grande échelle. Enfin, il n'est pas rare que les réactions soient incomplètes en plus de produire des sous-produits indésirables car les catalyseurs employés peu spécifiques. Ceci augmente grandement la complexité des procédures de purifications des esters produits et incidemment, leurs coûts production[13].

1.4.4 Les esters de sucre

Les esters de sucres sont des tensioactifs non-ioniques présentant de nombreux avantages dont notamment la diversité des structures disponibles et le caractère inoffensif, tant pour la santé

que pour l'environnement. Leurs applications potentielles touchent des domaines aussi variés que l'alimentation humaine (avec par exemple la mousse au chocolat), la formulation de médicaments et de produits phytosanitaires ou encore l'étude des protéines membranaires. Il faut également noter que d'intéressantes activités biologiques ont été mises en évidence dans certains groupes d'esters de sucres. Les premiers esters de sucres commercialisés sont les esters de saccharose[14].

CHAPITRE II

2.1 Les méthodes de chimie quantique

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

2.1.1 Équation de Schrödinger

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Le même formalisme est appliqué à ∇_k^2

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

ϵ_0 est la constante de permittivité du vide, avec $4\pi \epsilon_0 = 1.11256 \cdot 10^{-10} \text{J}^{-1} \text{C}^2 \text{m}^{-1}$; m est la masse de l'électron, e est la charge de l'électron ;

M_v est la masse du noyau v ;

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

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

$R_{\mu\nu}$ est la distance séparant les noyaux μ et n dont les charges sont respectivement Z_μ et Z_ν .

Les cinq termes de l'équation 2.5 sont respectivement :

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

et finalement

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

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

2.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer

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

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

donc

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

avec

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

et

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

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

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

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

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

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

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

avec

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

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

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

2.2 Méthode Hartree-Fock

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

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

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

2.2.1 Les équations Hartree-Fock

De par la méthode variationnelle, le choix des meilleures spin-orbitales correspond au minimum de l'énergie électronique (E^e). Cette fonction d'onde électronique optimale, atteinte

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

$$H^{HF}\phi_i = \epsilon_i\phi_i \tag{2.15}$$

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

$$E = \sum_k \langle \chi_k(1) | H^c | \chi_k(1) \rangle + \sum_{kl} \langle \chi_k(1)\chi_l(2) | r_{12}^{-1} | \chi_k(1)\chi_l(2) \rangle - \sum_{kl} \langle \chi_k(1)\chi_l(2) | r_{12}^{-1} | \chi_k(2)\chi_l(1) \rangle \tag{2.16}$$

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

$$\chi'_i = \chi_i + \epsilon_t \chi_t \tag{2.17}$$

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

$$\Psi' = \Psi + \epsilon_t \Psi_1^t \tag{2.18}$$

Où Ψ_1^t est le déterminant Ψ dans lequel la colonne χ_i est remplacée par la colonne χ_t

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

$$\delta E = 2\epsilon_t \langle \Psi | H | \Psi_1^t \rangle \tag{2.19}$$

On pose :

$$F_{it} = 2\epsilon_t \langle \Psi | H | \Psi_1^t \rangle \tag{2.20}$$

L'expression F_{it} se développe en :

$$F_{it} = \langle \chi_i(1) | H^c | \chi_t(1) \rangle + \left[\sum_j \left\langle \chi_i(1)\chi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_t(1)\chi_j(2) \right\rangle - \left\langle \chi_i(1)\chi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_t(2)\chi_j(1) \right\rangle \right] \tag{2.21}$$

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

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

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

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

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

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

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

Les équations Hartree-Fock, prennent la forme :

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

2.2.2 Approximation LCAO de systèmes à couches fermées

Équations de Roothaan

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

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

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

Nous introduisons les notations suivantes :

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

et :

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

de sorte que, dans le cas où chaque orbitale moléculaire est occupée par deux électrons, l'une de spin α et l'autre de spin β , l'expression 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

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

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

on constate que :

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

et donc

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

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

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

Ces équations sont nommées les équations de Roothaan

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

2.3 La fonctionnelle B3LYP

La B3LYP représente le fonctionnel hybride la plus populaire de la chimie computationnelle. Elle a été introduite par l'équipe de Becke en 1993[15]. La particularité de cette fonctionnelle

est de présenter une combinaison linéaire entre des fonctionnelles d'échange corrélation GGA et de l'échange Hartree-Fock. L'énergie d'échange calculée par cette méthode est composée de 80% de DFT et de 20% HF.

Une des raisons de la popularité grandissante de la DFT est sa moindre exigence en ressources informatiques par rapport aux méthodes post-Hartree-Fock, tel CI ou MP2, utilisées jusqu'alors pour des niveaux de calculs comparables. Un exemple ciblé par rapport aux systèmes d'intérêt ici est la comparaison entre différents niveaux de calcul[16], qui confirme la tendance générale de la littérature, à savoir l'efficacité des méthodes DFT corrigées par un gradient pour traiter jusqu'aux des interactions intermoléculaires modérément fortes et sans transfert de charge ou des interactions essentiellement électrostatiques. De plus, pour les systèmes impliquant des métaux d, la DFT donne des résultats qui sont fréquemment plus proches des données expérimentales que ne le sont les calculs *abinitio*.

2.4 Les bases d'orbitales atomiques

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

2.4.1 Bases minimales

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

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

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

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

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

le même comportement pour $r = 0$ (par exemple, sa dérivée est nulle). Elle est donc remplacée par une combinaison linéaire, en général de trois gaussiennes. On parle de base STO-3G, orbitales de Slater « approximée » par 3 gaussiennes.

2.4.2 Bases étendues

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

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

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

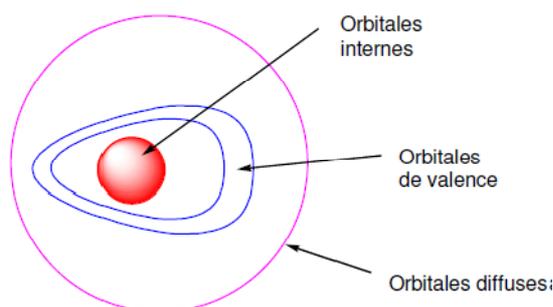


Figure 2. Les zones à traiter dans la conception d'une base.

Les orbitales internes

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

La zone de valence

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

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

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

La zone diffuse

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

2.5 Polarisabilité et hyperpolarisabilité

2.5.1 Généralités sur le moment dipolaire

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

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

Notions sur le dipôle électrique

Puisque le nombre d'électrons n'a pas varié, la molécule est toujours globalement neutre, mais elle possède deux pôles, l'un positif, l'autre négatif, elle est polaire. Du point de vue

électronique elle est assimilable à un dipôle, formé par l'ensemble deux charges $+\delta$ et $-\delta$, à une distance d de l'une de l'autre

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

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

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

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

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

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

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

Moment dipolaire permanent

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

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

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

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

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

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

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

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

2.5.2 La polarisabilité

Notion de polarisabilité

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

La polarisation totale P est la somme des différents types de polarisation :

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

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

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

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

Quand un matériau est soumis à un champ électrique, les nuages électroniques des atomes constituant la matière se déforment, si bien que les noyaux ne se trouvent plus confondus avec le centre de charge des électrons ; "le milieu est dit polarisé" [17]. Tant que le rapport E/E_{at} (E : champ électrique incident et E_{at} : champ intra-atomique) est très faible on peut négliger les phénomènes non linéaires [18].

Dans le cas d'un champ électrique de forte intensité généré par un Laser. Le mécanisme conduisant à la polarisation du milieu est le suivant : Le rayonnement électromagnétique incident induit dans le milieu, un dipôle électrique oscillant qui conduit à l'émission d'un rayonnement

électromagnétique secondaire (négligeable en champ faible). Il se combine avec l'onde incidente pour donner naissance à des nouveaux champs modifiés en fréquence, ces champs contribuent également à la polarisation de la matière[19].

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

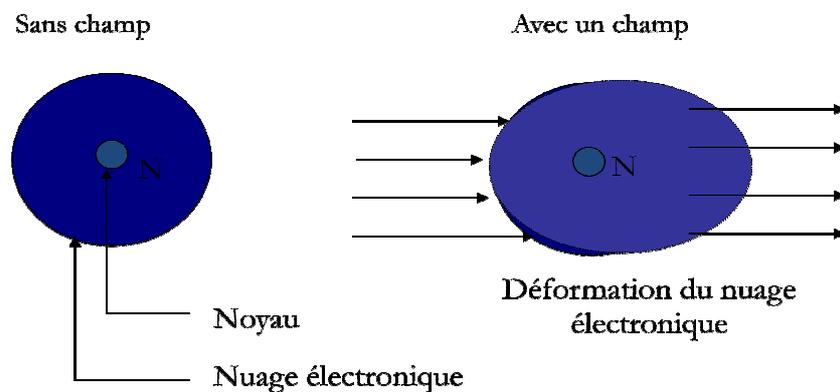


Figure 3. Principe de polarisation

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

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

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

2.5.3 L'hyperpolarisabilité du premier ordre β

L'optique

non linéaire est l'ensemble des phénomènes qui résultent de la non linéarité de la réponse d'un milieu matériel à l'action d'une onde électromagnétique du domaine optique. Elle est une conséquence de l'invention du laser, qui permet la génération de champ fort.

La très grande luminance des Lasers permet d'obtenir des champs élevés qui modifient la réponse électromagnétique de la lumière et quine

peut alors plus être décrite par des relations constitutives linéaires. Les propriétés optiques peuvent varier en fonction de la racine

carrée, du cube ou des puissances supérieures du champ électromagnétique incident.

Ceci entraîne des interactions entre les ondes qui changent profondément l'aspect des phénomènes optiques. Ces effets non linéaires

deviennent observables à des intensités lumineuses assez élevées, c'est-à-

dire, lorsque le champ électrique de l'onde lumineuse est

significatif par rapport au champ électrique de Coulomb bordonnant les électrons dans les molécules.

Le phénomène

de polarisation

induite qui apparaît lors de l'interaction d'un rayonnement laser, avec un matériau

optique

non linéaire, s'exprime suivant le modèle du Bloembergen [20]:

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

Où P_i est la polarisation induite le long de l'axe i par le champ électrique ξ de composantes

ξ_j, ξ_k et $\xi_l, \chi^{(1)}, \chi^{(2)},$ et $\chi^{(3)}$

sont respectivement les éléments de tenseurs de susceptibilités électriques d'ordre 1, 2, et 3. Cette relation

est obtenue à partir de l'expression macroscopique

du dipôle moléculaire induit qui, développé en série de Taylor, s'écrit:

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

Où β_{ijk} et γ_{ijkl} qui sont respectivement les éléments de tenseurs de hyperpolarisabilités

de premier ordre β et de deuxième

ordre γ décrivent

l'écart à la linéarité de la loi de

polarisation linéaire, L'utilisation de la théorie de R.P. Feynman conduit à :

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

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

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

Où E_0 est l'énergie totale du système non perturbé

Dans le cas d'excitations par des champs électriques statiques (de pulsation $\omega=0$),

les tenseurs $\alpha, \beta,$ et γ sont totalement symétriques

dans une opération de permutation de

leurs indices; cela n'est plus vrai lors d'excitations par des champs optiques ou dynamiques ($\omega = 0$), un phénomène de dispersion étant alors à prendre en considération [21].

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

Expérimentalement, la polarisabilité linéaire et les hyperpolarisabilités de premier et du deuxième ordre mesurés sont définies par [22]:

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

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

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

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

Les travaux de cette mémoire ont pour objectif de prédire et d'analyser le moment dipolaire, la polarisabilité, l'hyperpolarisabilité du premier ordre, et le gap énergétique de ces composés azoïques. Ceci est réalisé en effectuant des calculs de chimie quantique à différents niveaux d'approximation DFT. Notre étude vise donc à déterminer lequel de ces dérivés portent l'hyperpolarisabilité HRS la plus grande.

Chapitre III

Résultats et discussions

3.1 Introduction

Cette étude est consacrée à la compréhension de la relation entre la structure chimique de certains esters (Figure 4) et leurs propriétés optiques linéaires et d'optiques non linéaires à l'échelle moléculaire. Dans ce travail, le moment dipolaire, la polarisabilité, la première hyperpolarisabilité, les énergies des orbitales frontières et leurs gaps sont calculés pour ces esters utilisant plusieurs niveaux de calcul. Un calcul d'optimisation de géométrie a été entrepris, en utilisant la DFT/B3LYP avec la base d'orbitale atomique 6-311+G(d,p).

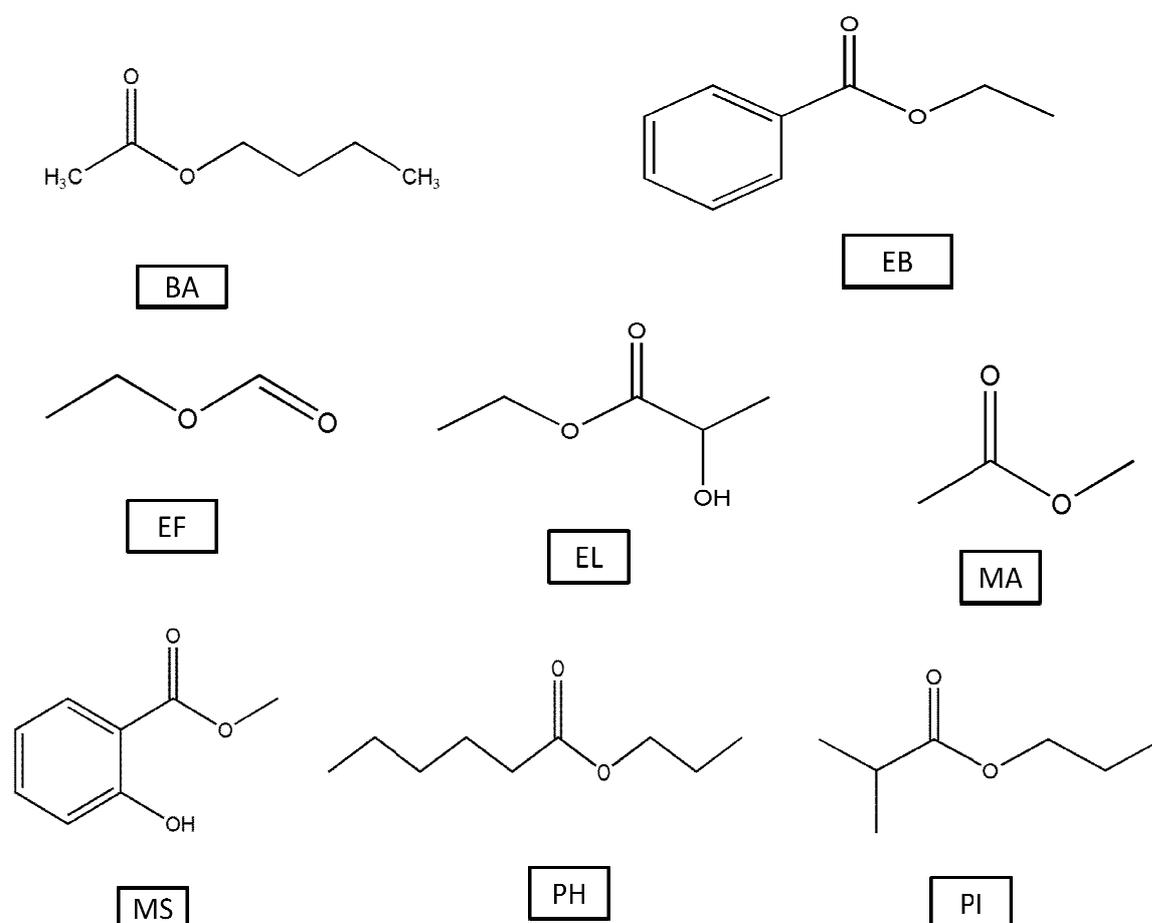


Figure 4. Structure des esters étudiés.

3.2 Détails des calculs

Dans ce travail, l'optimisation de la géométrie et tous les calculs théoriques de quelques esters ont été effectués au niveau DFT en utilisant le Gaussian 09 (Figure 4). Plusieurs fonctionnelles ont été utilisées (CAM-B3LYP, B3LYP, PBE0, M06 et M06-2X) en utilisant la base d'orbitale atomique 6-311+G (d,p). Cela nous a permis d'étudier l'effet de la corrélation électronique introduite par DFT sur le moment dipolaire μ , la

polarisabilité α et l'hyperpolarisabilité du premier ordre β . Cette méthode s'est avérée être un formalisme précis pour calculer les paramètres caractéristiques de molécules. Toutes les géométries ont été caractérisées comme des minima avec des fréquences imaginaires nulles. Tous les calculs ont été effectués en utilisant Gaussian 09 [23]. La visualisation des structures et des orbitales HOMO et du LUMO a été réalisée à l'aide du programme GaussView 5.1 [24]. Le moment dipolaire total est défini comme suit :

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

ou μ_x , μ_y , et μ_z sont les contributions du moment dipolaire. La polarisabilité $\langle \alpha \rangle$ est calculée utilisant les contributions α comme :

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

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

et $\Delta\alpha$ as:

$$\Delta\alpha = \sqrt{\frac{1}{2} \left[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{xx} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 \right]} \quad (4)$$

Pour β , nous calculons β_{tot} qui est

$$\beta_{\text{tot}} = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2} \quad (5)$$

avec

$$\beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz} \quad (6)$$

$$\beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{yxx} + \beta_{yzz} \quad (7)$$

et

$$\beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zzz} \quad (8)$$

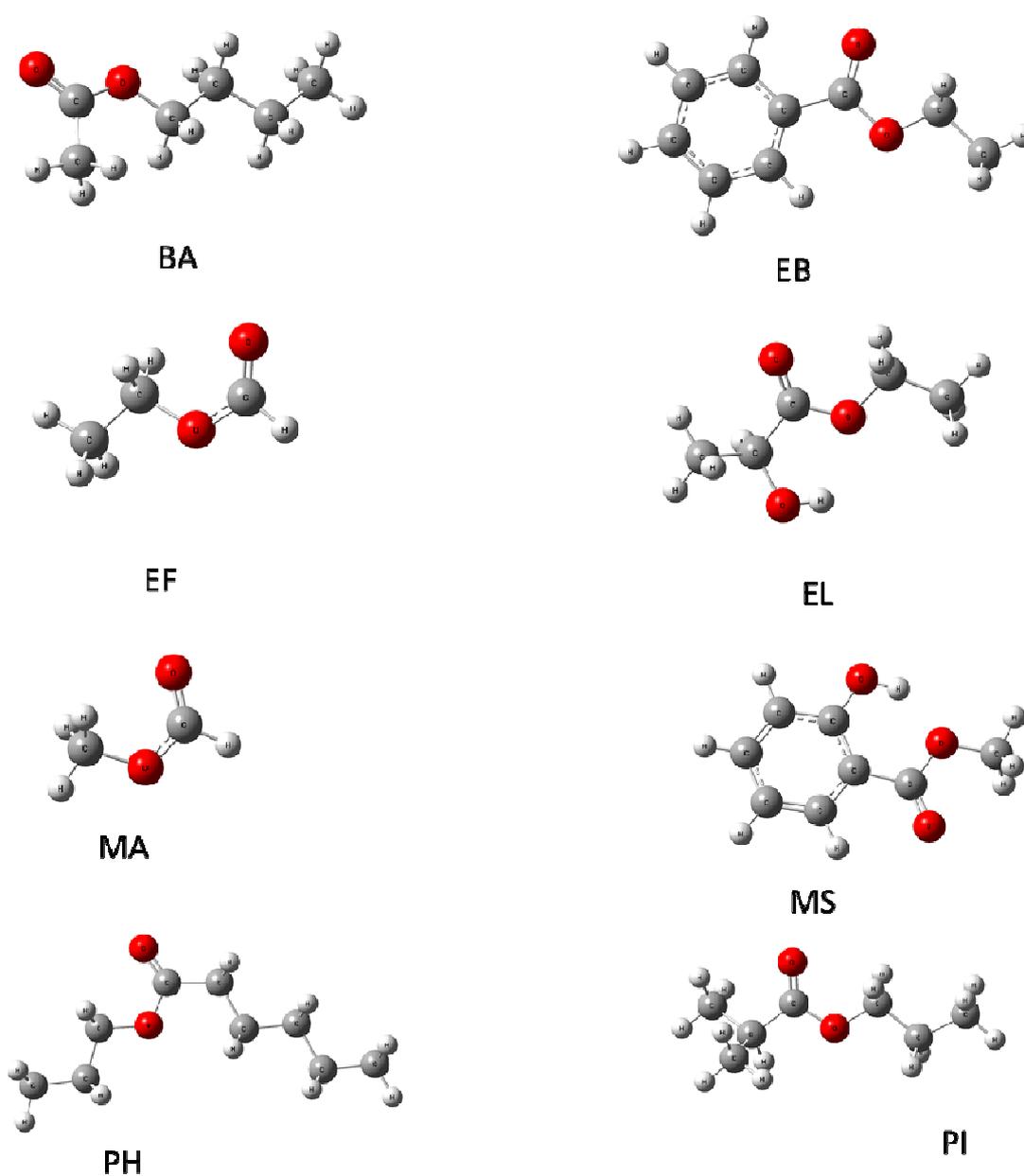


Figure 5. Structure des esters optimisés au niveau CAM-B3LYP

3.3 Résultats et discussion

Dans cette étude, le calcul et l'interprétation des résultats des propriétés optiques linéaires et d'optiques nonlinéaires des esters a été réalisée. Plusieurs esters ont été conçus. La méthodologie DFT a été achevée pour étudier ces propriétés optiques linéaires et d'optiques nonlinéaires de ces esters.

3.3.1 Moment dipolaire

Les moments dipolaires sont des observables intéressantes puisqu'ils reflètent la distribution de charges à l'intérieur d'une molécule, et se produisent lorsqu'il y a une séparation de charge. Les moments dipolaires résultent de différences d'électronégativité. Plus la différence d'électronégativité est grande, plus le moment dipolaire est grand. La distance entre la séparation des charges est également un facteur décisif dans la taille du moment dipolaire. Le moment dipolaire est une mesure de la polarité de la molécule, et lorsque deux charges électriques, de signe opposé et de même grandeur, sont séparées par une distance, un dipôle électrique s'établit. La taille d'un dipôle est mesurée par son moment dipolaire. Pour nos esters qui sont l'acétate de méthyle, salicylate de méthyle, isobutyrate de propyle, hexanoate de propyle, benzoate d'éthyle, lactate d'éthyle, formate d'éthyle, et l'acétate de butyle ; les valeurs de moment dipolaire μ trouvés avec la DFT utilisant les fonctionnelles B3LYP, CAM-B3LYP, PBE0, M06, et M06-2X ont été présentés dans le Tableau 2.

Tableau 2. Les valeurs des moments dipolaires, polarisabilité moyenne, anisotropie de la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité des esters BA, EB, EF, EL, MA, MS, PH, et PI obtenus à différentes fonctionnelles avec la base 6-311+G(d).

	B3LYP	CAM-B3LYP	PBE0	M06	M06-2X
	acétate de butyle				
μ	4.87	4.97	4.69	4.86	4.91
$\Delta\alpha$	82.58	31.82	37.11	32.83	32.36
$\langle\alpha\rangle$	79.50	78.03	82.71	79.46	77.19
β_{tot}	122.87	90.98	106.21	132.60	92.50
	benzoate d'éthyle				
μ	1.89	1.88	1.79	1.90	1.87
$\Delta\alpha$	76.51	72.36	82.16	75.44	72.01
$\langle\alpha\rangle$	112.97	110.48	116.50	113.33	109.27
β_{tot}	165.21	160.08	123.24	177.54	176.15
	formate d'éthyle				
μ	2.25	2.26	2.24	2.25	2.21
$\Delta\alpha$	17.20	16.32	18.90	17.13	16.30
$\langle\alpha\rangle$	43.33	42.63	45.03	43.25	41.81

β_{tot}	46.70	34.01	70.33	36.44	21.24
	lactate d'éthyle				
μ	2.53	2.55	2.53	2.55	2.49
$\Delta\alpha$	24.02	22.46	26.77	23.28	22.89
$\langle\alpha\rangle$	71.30	69.95	74.39	70.94	68.97
β_{tot}	50.65	42.47	72.01	56.64	54.74
	acétate de méthyle				
μ	1.97	1.98	1.94	1.96	1.93
$\Delta\alpha$	12.80	12.25	13.85	12.88	12.01
$\langle\alpha\rangle$	31.29	30.79	32.58	31.29	30.08
β_{tot}	38.33	28.66	60.72	28.00	16.28
	salicylate de méthyle				
μ	1.05	1.02	1.19	1.06	0.99
$\Delta\alpha$	72.73	69.40	77.37	71.86	68.9
$\langle\alpha\rangle$	104.61	102.37	108.10	104.67	100.87
β_{tot}	269.09 $9.4 \times 10^{-31} \text{esu}^a$	262.07	268.05	268.32	262.53
Exp				$1.875 \times 10^{-30} \text{esu}^b$	
	hexanoate de propyle				
μ	2.36	2.38	2.33	2.37	2.36
$\Delta\alpha$	40.68	37.92	45.27	39.47	39.42
$\langle\alpha\rangle$	114.72	112.61	119.08	114.14	111.51
β_{tot}	22.29	22.34	23.73	9.09	17.75
	isobutyrate de propyle				
μ	2.08	2.09	2.05	2.07	2.05
$\Delta\alpha$	29.74	27.30	33.23	28.62	27.82
$\langle\alpha\rangle$	90.73	89.04	94.28	90.47	88.12
β_{tot}	26.30	30.00	25.09	30.34	31.34

^a [25] β_{tot} de bromoacétanilide.

^b [26] β_{tot} de salicylate d'éthyle.

Selon les résultats présentés dans le Tableau 2 et la Figure 6, nous pouvons voir que la variation des moments dipolaires en fonction des esters. Ceci peut être expliqué par le fait que chaque ester a un moment dipolaire selon leur structure. Les valeurs sont comprises dans un intervalle de 1.05 à 4.87 D, ce qui montre les fortes valeurs du moment dipolaire pour ces composées esters.

Le moment dipolaire c'est le produit mathématique de (charge induite sur l'un ou l'autre atome d'une molécule à cause de la différence d'électronégativité \times distance entre les deux extrémités du composé dont nous discutons, cela dépend donc totalement de la différence d'électronégativité. La présence du groupement butyle et le groupement de méthyle à l'autre extrémité provoque une augmentation significative des valeurs du moment dipolaire μ pour l'ester BA qui vaut de 4.87 D par rapport aux autres esters benzoate d'éthyle EB, formate d'éthyle EF, lactate d'éthyle EL, acetate de méthyle MA, salicylate de méthyle MS, hexanoate de propyle PH, et isobutyrate de propyle PI. Cette valeur 4.87 D est la plus grande valeur du moment dipolaire. En effet, les fortes valeurs des moments dipolaires montrent la possibilité d'un transfert de charge intramoléculaire. Plus le moment dipolaire est grand, le transfert de charge est plus exalté. Les résultats présentés dans le Tableau 1 montrent que la fonctionnelle CAM-B3LYP donne la valeur du moment dipolaire μ la plus grande pour chacun des esters sauf pour l'ester EB et l'ester MS qui donnent la valeur la plus grande utilisant la fonctionnelle M06 et PBE0, respectivement. L'ester acétatebutyle BA a la grande valeur du moment dipolaire par rapport aux autres esters étudiés dans ce travail. Mais généralement, les valeurs du moment dipolaire μ sont proches l'une de l'autre, et varient entre 1.05 et 2.53 D. En effet, dans ce cas, les faibles groupements donneur d'électron à l'extrémité de chaque ester est faible.

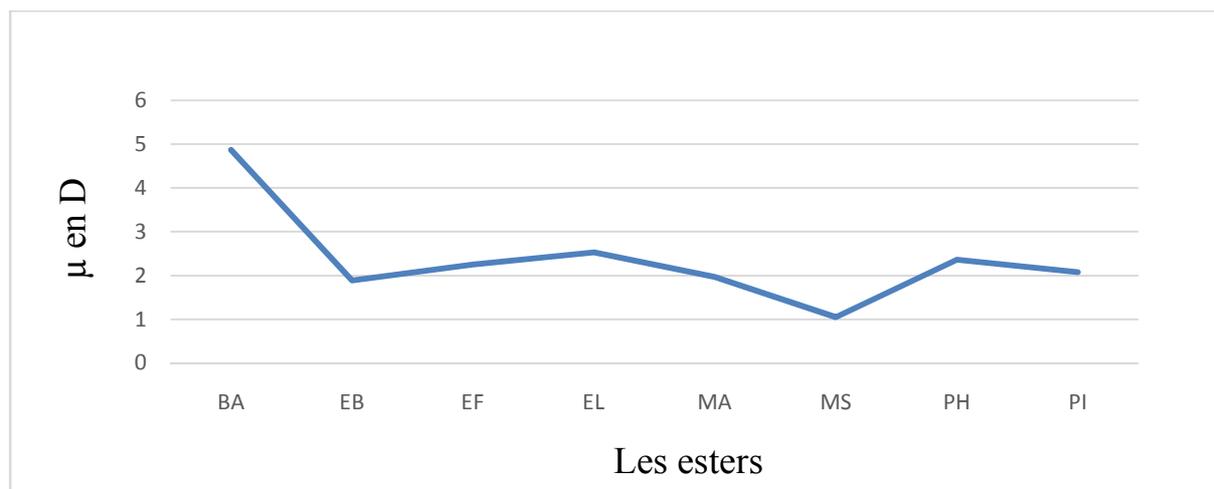


Figure 6. Le moment dipolaire μ en D obtenu utilisant le niveau de calcul B3LYP/6-311+G(d).

3.3.2 Polarisabilité

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

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

Les résultats des calculs de polarisabilités α de nos esters sont donnés dans le Tableau 2 et Figure 7. Les résultats montrent que quelle que soit la méthode utilisée (CAM-B3LYP,

B3LYP, PBE0, M06, et M06-2X) pour le calcul de la polarisabilité α , ces esters ont des polarisabilités importantes. Il est à remarquer que le composé hexanoate de propyle PH a la plus grande valeur de polarisabilité moyenne $\langle\alpha\rangle$, et cela est dû à la densité électronique qui joue un rôle important sur la polarisabilité de l'ester. Plus le nombre des électrons est élevé plus la polarisabilité moyenne $\langle\alpha\rangle$ est élevée. Cette variation est bien marquée pour chaque ester étudié dans ce travail.

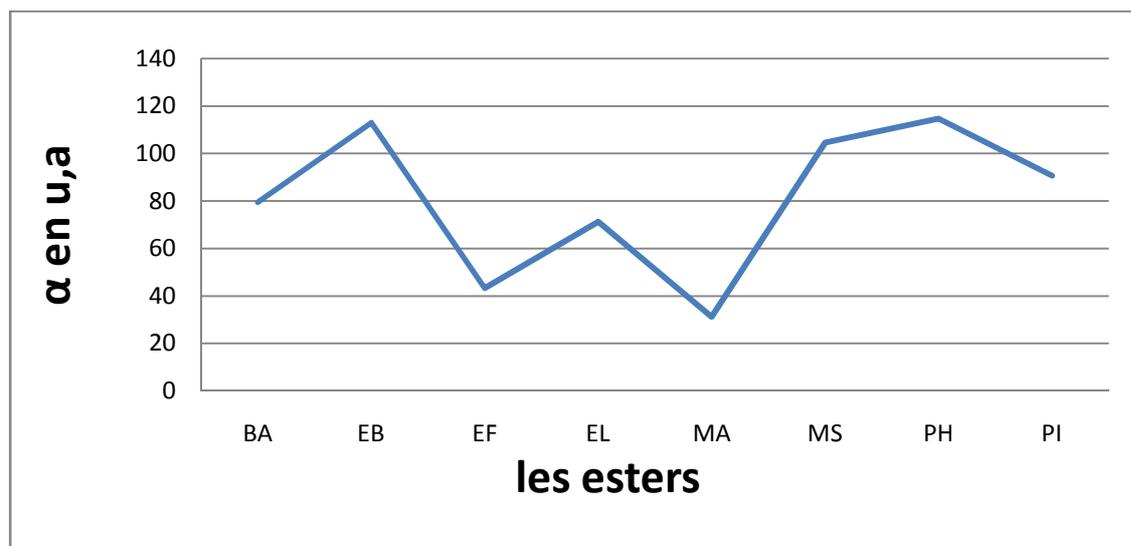


Figure 7. La polarisabilité moyenne α en u.a. de nos esters obtenue utilisant le niveau de calcul B3LYP/6-311+G(d).

L'ordre croissant pour les valeurs de polarisabilité moyenne $\langle\alpha\rangle$ est présenté comme suit :

$$\langle\alpha\rangle_{PH} > \langle\alpha\rangle_{EB} > \langle\alpha\rangle_{MS} > \langle\alpha\rangle_{PI} > \langle\alpha\rangle_{BA} > \langle\alpha\rangle_{EL} > \langle\alpha\rangle_{EF} > \langle\alpha\rangle_{MA}$$

Les valeurs de $\langle\alpha\rangle$ sont comprises dans un intervalle de 31.29 à 114.72 u.a. Dans ce cas, la polarisabilité moyenne $\langle\alpha\rangle$ évolue exponentiellement avec la taille du système. L'ester PH porte les deux groupements pentyle et propyle à leur extrémité, qui montrent plus d'électrons par rapport aux autres esters. On note aussi que l'ester PH et EB sont plus polarisables que les autres esters étudiés ($MS > PI > BA > EL > EF > MA$), et donc leur polarisabilité moyenne $\langle\alpha\rangle$ est forte.

L'anisotropie est la propriété d'une substance de montrer des variations de propriétés physiques le long de différents axes moléculaires. Ces propriétés physiques peuvent être l'absorbance, la conductivité électrique et la conductivité thermique, ... etc. Les résultats des calculs de l'anisotropie de la polarisabilité $\Delta\alpha$ de nos esters présentés dans le Tableau 2 et la Figure 8 montrent que l'acétate de butyle BA a la plus grande valeur de l'anisotropie de la

polarisabilité $\Delta\alpha$ qui porte les deux groupements méthyle et butyle à leurs extrémités. Les valeurs de $\Delta\alpha$ sont comprises dans un intervalle de 17.20 à 82.58 u.a.

Les esters BA et EB ont les plus grandes valeurs par rapport aux autres esters étudiés qui sont (MS, PH, PI, EL, EF, et MA). Les résultats présentés dans le Tableau 1 indique que :

$$\Delta\alpha \quad \Delta\alpha_{BA} > \Delta\alpha_{EB} > \Delta\alpha_{MS} > \Delta\alpha_{PH} > \Delta\alpha_{PI} > \Delta\alpha_{EL} > \Delta\alpha_{EF} > \Delta\alpha_{MA}$$

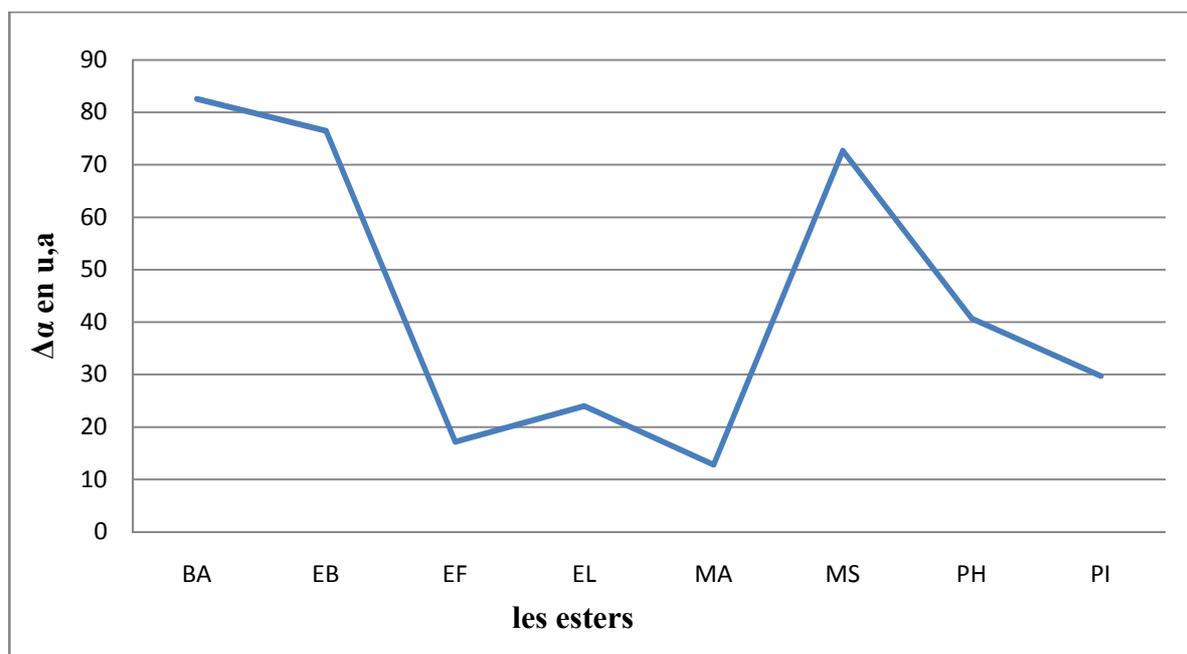


Figure 8. L'anisotropie de la polarisabilité $\Delta\alpha$ en u.a. de nos esters obtenue utilisant le niveau de calcul B3LYP/6-311+G(d).

3.3.3 Hyperpolarisabilité du premier ordre

L'hyperpolarisabilité est une propriété optique nonlinéaire d'une molécule qui montre la susceptibilité électrique de second ordre par unité de volume. Il décrit la facilité avec laquelle vous pouvez pousser ou attirer des électrons autour de la molécule. Pour étudier l'effet de la géométrie de ces esters sur les valeurs des hyperpolarisabilités β ; des calculs DFT utilisant plusieurs fonctionnelles (CAM-B3LYP, B3LYP, PBE0, M06, et M06-2X) combinées avec la base d'orbitale atomique 6-311+G(d,p). Les effets dus à la nature de chaque ester sur les valeurs des hyperpolarisabilités ont été étudiés.

Suivant les résultats des hyperpolarisabilités présentées dans le Tableau 1, et on observe que l'ester salicylate de méthyle MS a une grande valeur d'hyperpolarisabilité β_{tot} . Ceci est

clairement dû à la présence du groupe de méthyle $-CH_3$ d'un côté, et d'un autre côté, la présence du groupe d'hydroxyle de phényle qui facilité le déplacement des électrons entre les deux extrémités de l'ester. En effet, ce facteur peut provoquer un transfert de charge entre les deux groupements via le pont conjuguée, induisant une grande variation du moment dipolaire, de la polarisabilité, et de l'hyperpolarisabilité totale du premier ordre β_{tot} . Dans ce cas, le transfert de charge intramoléculaire s'effectue via le chemin conjugué du cycle phényle ($-C_6H_5$). Panicker *et al.* [26] ont montré que l'ester de salicylate d'éthyle a une valeur de l'hyperpolarisabilité totale du premier ordre β_{tot} proche de nos valeurs de l'hyperpolarisabilité β_{tot} ester de salicylate de méthyle MS. Leur valeur [26] de β_{tot} est de l'ordre de 1.87×10^{-30} e.s.u. On note que cette valeur est proche aussi avec d'autres résultats antérieurs [25]. On note que le bromoacétanilide [25] qui a une structure proche à celui de salicylate de méthyle MS, leur valeur d'hyperpolarisabilité totale du premier ordre β_{tot} est de l'ordre de 9.40×10^{-31} e.s.u. Cette valeur est supérieure de 6.6 fois à celui de l'urée. En effet, l'urée est composé de référence pour faire des comparaison des valeurs des hyperpolarisabilités β . Ces données montrent la forte valeur de l'hyperpolarisabilité β_{tot} de salicylate de méthyle MS étudié dans ce travail.

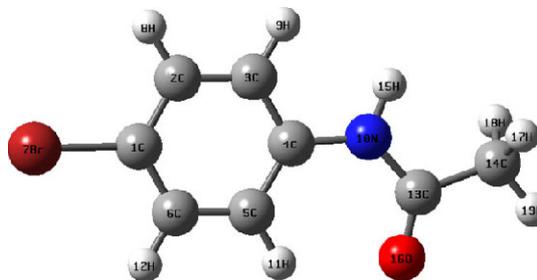


Figure 9. Structure de bromoacétanilide

D'après ces résultats, nous concluons que l'ester de salicylate de méthyle MS est un ester important pour des études théoriques et expérimentales des propriétés optiques nonlinéaires. Et même pour l'intègre dans des polymères pour augmenter leur propriétés optiques nonlinéaires. Suivant les résultats des hyperpolarisabilités obtenus dans le Tableau 2 et la Figure 10, l'ordre de l'hyperpolarisabilité suivant chaque fonctionnelle β_{tot} est :

$$\text{B3LYP} \quad \beta_{totMS} > \beta_{totEB} > \beta_{totBA} > \beta_{totEL} > \beta_{totEF} > \beta_{totMA} > \beta_{totPI} > \beta_{totPH}$$

$$\text{CAM-B3LYP} \quad \beta_{totMS} > \beta_{totEB} > \beta_{totBA} > \beta_{totEF} > \beta_{totEL} > \beta_{totPI} > \beta_{totMA} > \beta_{totPH}$$

$$\text{PBE0} \quad \beta_{totMS} > \beta_{totEB} > \beta_{totBA} > \beta_{totEL} > \beta_{totEF} > \beta_{totMA} > \beta_{totPI} > \beta_{totPH}$$

$$\text{M06} \quad \beta_{totMS} > \beta_{totEB} > \beta_{totBA} > \beta_{totEL} > \beta_{totEF} > \beta_{totPI} > \beta_{totMA} > \beta_{totPH}$$

$$\text{M06-2X} \quad \beta_{totMS} > \beta_{totEB} > \beta_{totBA} > \beta_{totEL} > \beta_{totPI} > \beta_{totEF} > \beta_{totPH} > \beta_{totMA}$$

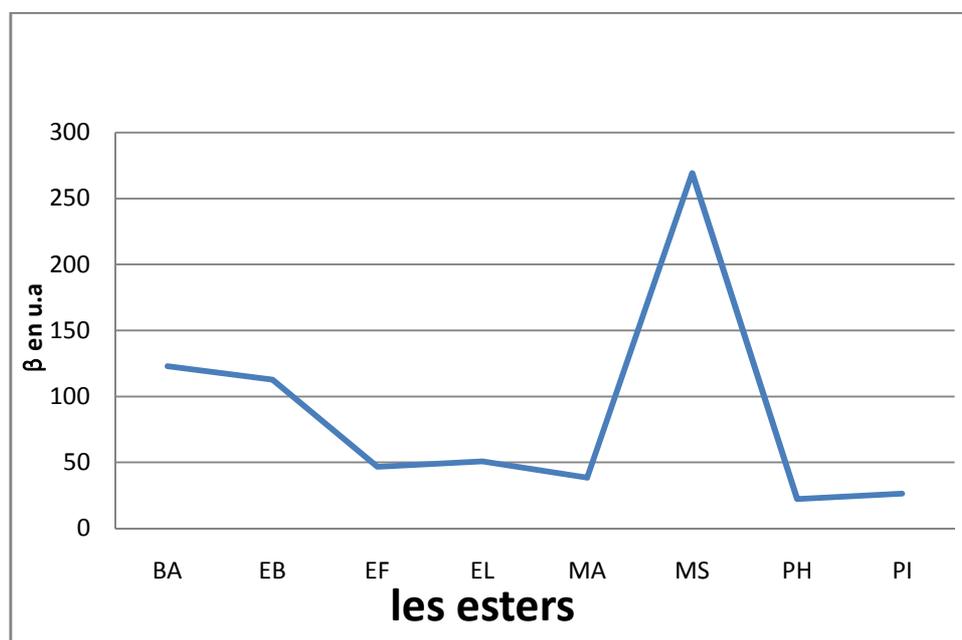


Figure 10. β_{tot} en u.a. des esters obtenus avec la fonctionnelle B3LYP et la base 6-311+G(d).

3.4. Analyse orbitaire

Dans cette partie on s'intéresse sur les énergies de l'HOMO, de LUMO et le gap |HOMO-LUMO| noté E_g de ces esters. Le gap énergétique E_g a été proposé en 1993 par Havinga *et al.*[27]. Les auteurs fixent des groupements donneurs et attracteurs d'électrons le long d'une chaîne organique conjuguée entraîne un rapprochement de l'HOMO et de la LUMO, qui conduit à un système moléculaire à faible E_g . Dans cette étude, nous avons des esters simples et connus. On essaye d'étudier leurs valeurs des énergies E_{HOMO} , E_{LUMO} et leur gap énergétique E_g , ainsi, la dépendance entre ces gaps énergétiques et les valeurs des hyperpolarisabilités β_{tot} .

Tableau 3. β_{tot} en u.a, les énergies E_{HOMO} , E_{LUMO} , et les E_g en eV de nos esters obtenues au niveau B3LYP/6-311+G(d).

	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_g	β_{tot}
BA	-7.56	-0.23	7.33	92.50
EB	-7.29	-1.57	5.72	176.15
EF	-8.05	-0.35	7.7	21.24
EL	-7.47	-0.45	7.02	54.74
MA	-8.17	-0.42	7.75	16.28
MS	-6.57	-1.68	4.89	262.53
PH	-7.49	0.03	7.52	17.75
PI	-7.55	-0.07	7.48	31.34

La représentation graphique des valeurs des hyperpolarisabilités et le gap HOMO-LUMO des esters, qui sont obtenus au niveau B3LYP/6-311+G(d), montre que les grandes valeurs de β_{tot} est obtenue pour l'ester MS (262.53) et l'ester BA (176.15 u.a.). D'un autre côté, ces deux esters montrent aussi les plus basses valeurs du gap énergétique HOMO-LUMO qui sont 4.89 et 5.72 eV, respectivement. Des études théoriques et expérimentales montrent que des gaps HOMO-LUMO plus petits correspondent à une meilleure stabilité. De plus, la valeur la plus faible du gap énergétique HOMO-LUMO explique les éventuelles interactions de transfert de charge ayant lieu au sein de l'ester. Le paramètre utilisé pour évaluer la susceptibilité optique nonlinéaire est l'hyperpolarisabilité totale β_{tot} , ce qui signifie qu'un composé avec une grande valeur de β_{tot} est prédit comme un composé actif en optique nonlinéaire et vice versa. La littérature montre que la détermination expérimentale de la valeur β_{tot} et donc de la susceptibilité optique nonlinéaire est un processus coûteux et laborieux, qui a conduit à utiliser des calculs quantiques incluant les méthodes théoriques comme la DFT utilisée dans ce travail pour la conception de quelques esters actifs en optique nonlinéaire. Les valeurs de β_{tot} ainsi que les résultats de leurs gaps énergétiques de ces esters sont listés dans le Tableau 3 et la Figure 11.

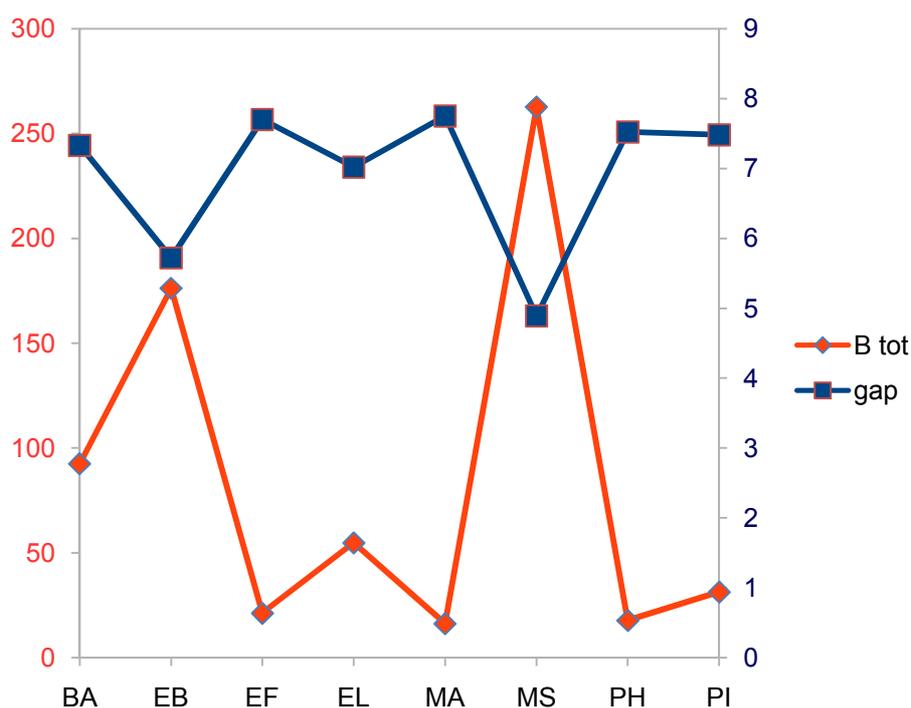


Figure 11. β_{tot} en u.a. et E_g en eV de nos esters étudiés obtenus au niveau B3LYP/6-311+G(d).

La localisation et la nature des orbitales moléculaires les plus hautes occupées HOMO et les plus basses vacantes LUMO sont montrées dans la Figure 12. Les résultats des énergies montrent que l'écart $|HOMO-LUMO|$ est varié de 4.89 à 7.55 eV, ce qui montre que pour l'ensemble des esters étudiés, l'écart est important dans le cas des esters MA, PH, PI, et BA. Leurs correspondants valeurs sont 7.75, 7.52, 7.48, et 7.33 eV, respectivement. Pour ces esters, les valeurs des hyperpolarisabilités totale β_{tot} sont les plus faibles, et varie dans le sens de 16.28, 17.75, 31.34, et 92.50 u.a., respectivement. Une relation inverse entre le gap énergétique des orbitales HOMOs et LUMOs et les hyperpolarisabilités a été obtenue. Et donc, un transfert de charge peut être entrepris dans le cas des esters à un faible gap de ces esters.

Du premier vu sur les surfaces des orbitales frontières HOMO et LUMO de nos esters, on remarque que les LUMOs ont été centré presque sur la fonction ester (Figure 12). Et d'après l'analyse des coefficients des orbitales moléculaires frontières de nos esters, les résultats montrent que pour le l'ester MA, l'HOMO est localisée majoritairement dans la fonction carbonyle. D'un autre côté, la LUMO est localisée majoritairement dans l'atome de carbone de la fonction carbonyle. Notons l'absence de chevauchement avec l'oxygène de l'ester. Cette fonction agit comme attracteur d'électron dans ce type d'esters. Les mêmes constatations ont

été obtenues dans le cas des esters EB, EF, et EL. Dans le cas de l'HOMO de l'ester PH, l'analyse d'orbitales frontières HOMOs et LUMOs montre que l'HOMO est délocalisée sur l'ester complet, alors que la LUMO est délocalisée sur la fonction ester plus le groupe propyle. Cette délocalisation est bien marquée dans la Figure 12. L'analyse des coefficients des orbitales frontières HOMOs et LUMOs montre que l'ensemble de ces orbitales frontières HOMOs et LUMOs sont formés majoritairement par des orbitales atomiques type p , et donc, la nature de ces orbitales frontières est de type π . D'après ces résultats des gaps et de β , on conclut qu'un transfert de charge peut être entrepris entre les extrémités de ces esters.

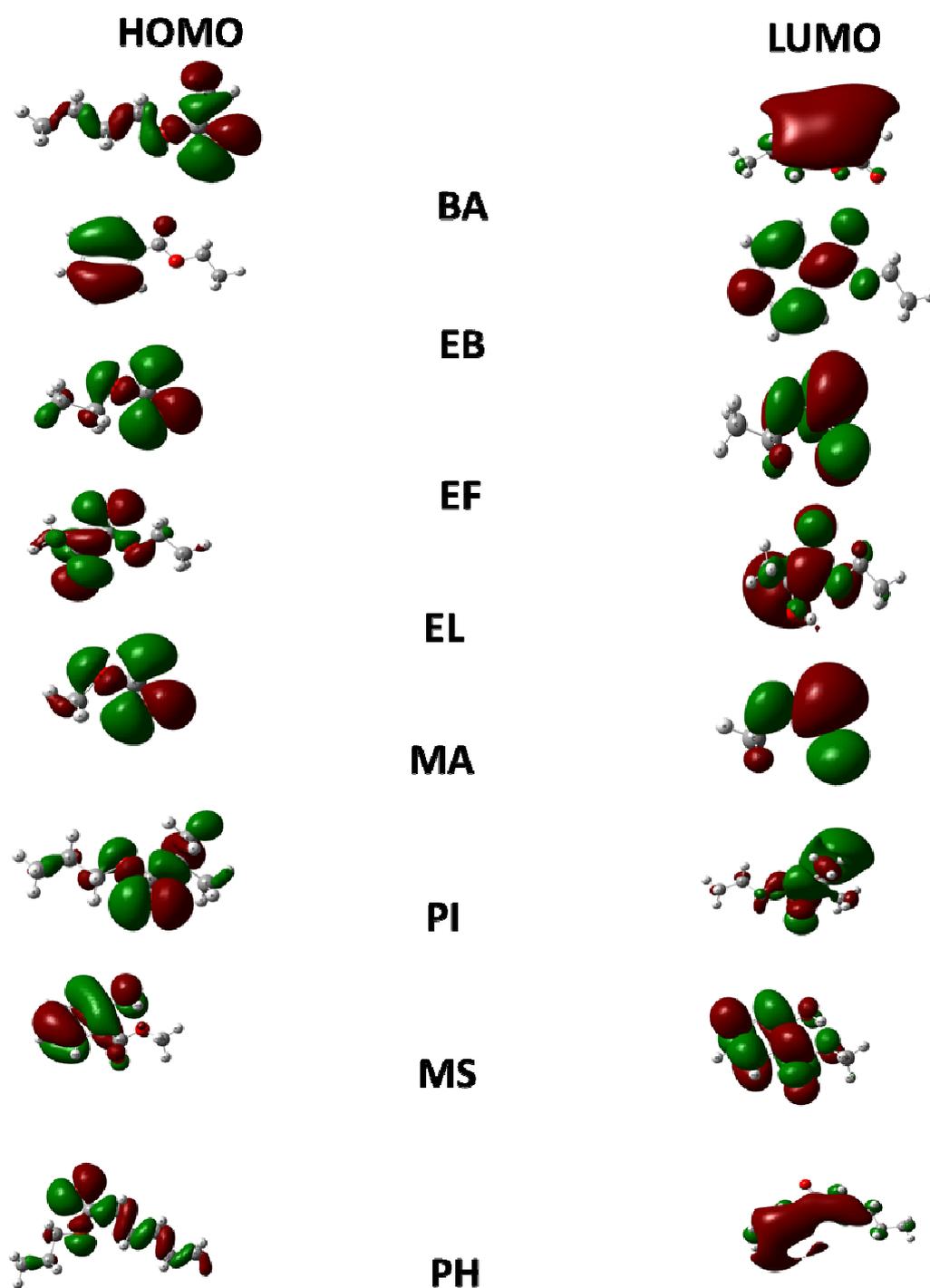


Figure 12. Les orbitales HOMO et LUMO de nos esters et leurs gaps en eV obtenues au niveau B3LYP/6-311+G(d).

Conclusions

3.5 Conclusions

Le calcul et l'analyse en détail des propriétés d'optique linéaire, d'optique nonlinéaire, les énergies des orbitales moléculaires frontières, et leur isosurfaces d'une série des esters notés (acetate de butyle BA, benzoate d'éthyleEB, lactate d'éthyleEL, formate d'éthyleEF, acetate de méthyleMA, salicylate de méthyle MS, hexanoate de propyle PH et isobutyrate de propyle PI) ont été effectués utilisant la DFT avec les fonctionnelles B3LYP, CAM-B3LYP, PBE0, M06, et M06-2X combinées avec l'orbitale atomique 6-311+G(d). La prédiction de ces propriétés électriques a été effectuée sur des systèmes isolés, et ne tient pas en compte de l'effet de l'environnement, où ce dernier a un effet important sur ces propriétés au niveau moléculaire. Les résultats obtenus montrent que ce type des esters possédant des polarisabilités et des hyperpolarisabilités fortes. La fonctionnelle PBE0 c'est le fonctionnelle qui donne des grandes valeurs de l'hyperpolarisabilité, par contre la fonctionnelle B3LYP donne la plus grande valeur du gap. Une relation inverse entre le gap énergétique entre les orbitales HOMOs et LUMOs et les hyperpolarisabilités a été obtenue. Et donc, un transfert de charge peut être entrepris dans ces esters. L'étude montre que ces esters (BA, EB, EL, EF, MA, MS, PH, et PI) semblent être des candidats pour l'intégrer dans des polymères pour augmenter leurs propriétés optiques nonlinéaires, et donc leurs aptitudes pour des applications en optiques nonlinéaires.

Références

Références

- [1] Terenziani. F, Katan, Badaeva.C, Tretiak. E, Blanchard Desce S.M, Enhanced Two-Photon Absorption of Organic Chromophores: Theoretical and Experimental Assessments, *Adv. Mater*, 2008, 20, 4641–4678.
- [2] Zhao.Y, Ikeda.T, Smart Light Responsive Materials : Azo-benzene Containing Polymers and Liquid Crystals, John Wiley & Sons, Inc., Publication, 2008, 543.
- [3] Smokal V., Derkowska B., Czaplicki R., Krupka O., Kolendo A, Sahraoui B., Nonlinear Optical Properties of Thiazolidine Derivatives, *Opt. Mater*, 2009, 31, 554–557.
- [4] Derkowska-Zielinska B, Skowronski L, Kozłowski T, Smokal V, Kysil A, Biitseva A, Krupka.O, Influence of Peripheral Substituents on the Optical Properties of Heterocyclic Azo Dyes, *Opt, Mater*, 2015, 49, 325–329.
- [5] Derkowska-Zielinska B, Krupka O, Smokal V, Grabowski A, Naparty M, Skowronski L, Optical Properties of Disperse Dyes Doped Poly(Methyl Methacrylate), *MoL Cryst Liq Cryst*, 2016, 87–93.
- [6] Khammar F, Kerasidou A.P, Iliopoulos K, Savel P, AkdasKilig H, Hamaizi Y, Fillaut J, Sahraoui.B, Effect of Metal Complexation on the Nonlinear Optical Response of a Conjugated Ligand, *J Opt Soc Am B* 2014, 31, 1555–1560.
- [7] Rebstein, M., & Soerensen, C. *Chimie avancée: préparation au bac et à la maturité*. PPUR Presses polytechniques, (2011).
- [8] Loubat-Bouleuc, N. (2004). Les esters en cosmétologie: généralités et fonctionnalités. *Oléagineux, Corps gras, Lipides*, 11(6), 454-456.
- [9] <https://www.universalis.fr/encyclopedie/esters/3-proprietes-physiques/>, « ESTERS ».
- [10] <https://www.universalis.fr/encyclopedie/esters/4-proprietes-chimiques/>, « ESTERS ».
- [11] RAHIM, M., *Etude de la réaction d'estérification*, these de Doctorat, 2011.
- [12] Bougnères, P., & Chanson, P. Traitement de l'hypercholestérolémie: inhibiteurs de l'acyl-transférase (ACAT). *Médecine thérapeutique/Endocrinologie*, 3(1) (2001).
- [13] Brault G, *Approche Enzymatique Pour La Synthèse D'Esters Carboxyliques Employés Industriellement Comme Arômes* ETINRS-Institut Armand-Frappier), (2014).
- [14] Piccicuto S, Blecker, C., Brohée, J.C., Mbampara, A., Lognay, G., Deroanne, C., Marlier, M. Les esters de sucres: voies de synthèse et potentialités d'utilisation. *BASE*, 2001.
- [15] Becke DA, Density functional thermochemistry, III, The role of exact exchange, *J Chem Phy*, 1993, 1-6.

- [16] Ferrari.A.M, Uglienco.P, Garrone.E, Chem.J, Structure and vibrational features of complexes between unsaturated hydrocarbons and acidic sites in silica and zeolites : an ab-initio study, americal chemical society, 29 february 1996, 32-3645.
- [17] Boulanger B, Zyss J, Non-linear optical properties:International tables for cristallography, IUCR, 2006, 178-219.
- [18] Boulanger.B, ZyssJ, Chapter 1.7 : Nonlinear optical properties, in International tables for cristallography, 2003.
- [19] Hadji D, Etude théorique et modélisation des propriétés optique nonlinéaire des molécules organophosphoriques, thèse de doctorat, 2016.
- [20] Bloembergen N, Nonlinear Optics, Frontier in physics, Benjamin, New York, Prac. IEEE, 51, 1965, 222.
- [21] Franken.P.A, Ward.J.F, optical harmonics and nonlinear phenomena, The horrison M. Randall laboratory of physics, University of michigan, January 1963, 1-17.
- [22] Buckingham AD, Orr B.J, Molecular hyperpolarisabilities, Departement of theoretical chemistry, 1967, 195.
- [23] Frisch.M.J, Gaussian 09, Revision C.01, Gaussian, Inc, Wallingford, CT, (2009).
- [24] Dennington R, Keith T, Millam J.M, GaussView version 5, SemichemInc., Shawnee Mission, KS, 2009.
- [25] Jothy VB, Vijayakumar T, VS Jayakumar, K Udayalekshmi, K Ramamoorthy, IH Joe, J. Raman Spectrosc. 2007, 38, 1148.
- [26] C Yohannan Panicker, Hema Tresa Varghese, Hema Tresa Varghese, IR, Raman and SERS spectra of ethyl salicylate, J. Raman Spectrosc. 2009, 40, 2023–2030.
- [27] Havinga EE, Hoeve WT, Wynberg H, Synth. Met, 1993, 55, 299.

ملخص

خلال هذا العمل، درسنا نظريًا الحساسية الكهربائية لبعض الإسترات (بيوتيل أسيتات ، إيثيل بنزوات ، فورمات إيثيل ، إيثيل لاكتات ، ميثيل أسيتات ، ميثيل سالييلات ، برويل هيكسانوات ، برويل أيزوبوتيرات). أجريت الدراسة في إطار نظرية الكثافة الوظيفية. في البداية ، قمنا بمعالجة دراسة للخصائص الكهربائية ، وقارنت النتائج المختلفة التي تم الحصول عليها مع النتائج النظرية والتجريبية. تم الحصول على اتفاق ممتاز بين النتائج المحسوبة والنتائج التجريبية. من أجل دراسة الخصائص البصرية الخطية (العزم ثنائي القطب ، الاستقطاب) والخصائص البصرية غير الخطية ، اخترنا العديد من وظائف DFT مثل الوظائف الخطية B3LYP و CAM-B3LYP و PBE0 و M06 و M06-2X جنبًا إلى جنب مع العديد من قواعد المدارات الذري. أوضحت الدراسة أهمية اختيار القواعد المدارية الذرية على الخواص المختلفة المدروسة. تم الحصول على علاقة عكسية بين قيم فجوة HOMO-LUMO وقيم فرط الاستقطاب. تحتوي بعض الإسترات على قيم كبيرة من اللحظات ثنائية القطب وفرط الاستقطاب. كشفت الدراسة أن هذه الإسترات تمتلك استجابة قوية لـ ONL.

كلمات مفتاحية: استر - استقطابية - فرط استقطابية - فرق الطاقة

Résumé (Français)

Dans ce travail, nous avons théoriquement étudié la susceptibilité électrique de quelques esters (acetate de butyle, benzoate d'éthyle, formate d'éthyle, lactate d'éthyle, acetate de méthyle, salicylate de méthyle, hexanoate de propyle, isobutyrate de méthyle). 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 des propriétés électriques, 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 non linéaires, nous avons choisis plusieurs fonctionnelles DFT comme la fonctionnelle B3LYP, CAM-B3LYP, PBE0, M06, 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 esters possèdent des grandes valeurs des moments dipolaires et hyperpolarisabilités. L'étude a révélé que ces esters possèdent une réponse ONL importante.

Mots clés: Ester - Polarizabilité - Hyperpolarizabilité - Gap

Résumé (Anglais)

In this work, we theoretically studied the electrical susceptibility of some esters (butyl acetate, ethyl benzoate, ethyl formate, ethyl lactate, methyl acetate, methyl salicylate, propyl hexanoate, methyl isobutyrate). The study was conducted within the framework of the density functional theory. Initially, we treated a study of the electric properties; the various results obtained were compared with theoretical and experimental results. An excellent agreement was obtained between the calculated results and the experimental ones. In order to study the linear optical properties (dipole moment, polarizabilities) and the nonlinear optical properties, we have chosen several DFT functionals such as the functional B3LYP, CAM-B3LYP, PBE0, M06, and M06-2X combined with several bases of orbitals atomic. The study shows the importance of the choice of atomic orbital bases on the different properties studied. An inverse relationship was obtained between the values of the HOMO-LUMO gap and the values of the hyperpolarizabilities. Some esters have large values of dipole moments and hyperpolarizabilities. The study revealed that these esters possess a strong ONL response.

Keywords: Ester - Polarizability - Hyperpolarizability - Gap.