

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

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA
FACULTE DES SCIENCES



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : **PHYSIQUE**

Option : Physique computationnelle

Par

Keddar Fatima Zohra
Sur le thème

**Propriétés optiques linéaire et nonlinéaires des dérivés
d'anhydride**

Soutenu le 1./07/2019 devant le jury composé de :

DJAAFRI Tayeb	Président	M.C.A	U . Saida	Président
HADJI Djebbar	Rapporteur	M.C.B	U . Saida	Rapporteur
BRAHIM Houari	Examineur	M.C.A	U . Saida	Examineur
GUENDOZI Abdelkrim	Examineur	M.C.A	U . Saida	Examineur

Année Universitaire 2018 - 2019

Dédicaces

A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est t o u j o u r s sacrifié pour me voir réussir, que dieu te garde dans son vaste paradis, à toi mon père.

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.

A celui que j'aime beaucoup et qui m'a soutenue tout au long de ce projet : mon mari Madani et ma fille Rienen Lelien et à tout ma famille.

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

Remerciements

Ce travail a été réalisé sous la direction du Dr. Hadji Djebar, maitre de conférences à l'université de Saida. Je suis très heureuse de pouvoir lui exprimer ici ma profonde et déférente gratitude pour m'avoir suivi mon travail durant ces mois, pour son savoir, et surtout sa disponibilité permanente durant ces mois, ses conseils, ses encouragements qu'il m'a sans cesse prodigués.

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

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

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

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

Table des matières

INTRODUCTION GÉNÉRALE	5
CHAPITRE 1	9
Les dérivés d'anhydride	9
1.2 Introduction	9
1.3 Anhydrides	10
1.3.1 Les anhydrides d'acide	12
1.3.2 Les anhydrides mixtes	12
1.3.3 Les anhydrides cycliques.....	12
1.4 Caractéristiques physicochimiques des anhydrides.....	13
1.4.1 Propriétés physiques.....	13
1.4.2 Propriétés chimiques	13
CHAPITRE 2	16
METHODOLOGIE	16
2.1 Les méthodes de chimie quantique.....	16
2.1.1 Équation de Schrödinger	16
2.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer.....	18
2.2 Méthode Hartree-Fock.....	20
2.2.1 Les équations Hartree-Fock.....	20
2.2.2 Approximation LCAO de systèmes à couches fermées	22
2.3 La fonctionnelle B3LYP.....	23
2.4 Les bases d'orbitales atomiques	24
2.4.1 Bases minimales.....	24
2.4.2 Bases étendues	24
2.5 Polarisabilité et hyperpolarisabilité	26
2.5.1 Généralités sur le moment dipolaire.....	26
2.5.2 La polarisabilité.....	28

2.5.3 L'hyperpolarisabilité du premier ordre β	30
2.5.4 Exemples des phénomènes optiques nonlinéaires	32
CHAPITRE 3	36
RESULTATS ET DISCUSSIONS	36
3.1 Introduction :	36
3.2 Détails des calculs	36
3.3 Études de la structure géométriques de l'anhydride 1	37
3.3.1 Application de la méthode RMSD	38
3.3.2 Distances.....	40
3.3.3 Angles de valences	41
3.3.4 Angles de dièdres	41
3.4 Moment dipolaire, polarisabilité et hyperpolarisabilité des anhydrides 1-6	41
3.4.1 Moment dipolaire	41
3.4.2 Polarisabilité	43
3.4.3 Hyperpolarisabilité	45
3.5 Analyse orbitalaire.....	48
3.6 Conclusion	51
Conclusion générale	52
Références	54

Liste des tableaux

Tableau 3.1 Paramètres structuraux et RMSD d'anhydride **1** ; calculs HF et B3LYP avec la base d'orbitale atomique 6-31G(d,p); comparaison avec des résultats expérimentaux, (distances en (Å), angles en (°)).

Tableau 3.2 Moment dipolaire μ , la polarisabilité moyenne $\langle\alpha\rangle$, la première hyperpolarisabilité statique totale β_{tot} en unité atomique (a.u.) des anhydrides **1-6** obtenus au niveau HF et B3LYP avec la base 6-31G(d,p). Tous les résultats ont été obtenus pour des géométries optimisées au niveau B3LYP/6-31G(d,p).

Tableau 3.3 Les énergies E_{HOMO} , E_{LUMO} , $\text{Gap}|E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}|$ ($\Delta\varepsilon$) des anhydrides **1-6**, calcul B3LYP/6-31G(d,p)

Liste des figures

Schéma 1 Structures des dérivés d'anhydride **1-6**

Figure 1.1 Synthèse d'anhydride phtalique

Figure 2.1 Les zones à traiter dans la conception d'une base

Figure 2.2 Principe de polarisation

Figure 2.3 Principe de la génération de second harmonique

Figure 3.1 Structures de l'anhydride phtalique **1** optimisée au niveau B3LYP/6-31G(d,p).

Figure 3.2 μ en fonction des anhydrides, calcul HF et B3LYP avec la base 6-31G(d,p)

Figure 3.3 α en fonction des anhydrides calcul HF et B3LYP avec la base 6-31G(d,p)

Figure 3.4 β en fonction des anhydrides calcul B3LYP/6-31G(d,p)

Figure 3.5 Les homologues du furane (X=O, S, Se, Te).

Figure 3.6 β en fonction des anhydrides, calcul HF/6-31G(d,p)

Figure 3.7 β en fonction des Gap|HOMO-LUMO| calcul B3LYP/6-31G(d,p)

Figure 3.8 Les orbitales HOMO et LUMO des anhydrides **1-6**, calcul B3LYP/6-31G(d,p)

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Durant ces dernières années, le progrès de la science impose de nouveaux choix et de nouvelles stratégies qui sont très efficaces et faciles dans quelques fois de ceux employés dans le passé. C'est le cas de l'utilisation de nouveaux matériels, méthodes, ou de nouvelles techniques. L'utilisation de la modélisation moléculaire pour la prédiction des propriétés physicochimiques comme les propriétés optiques linéaires et d'ONL reste un domaine assez vaste. Durant les dernières années, un grand effort a été porté sur la recherche des méthodes théoriques fiables comme de la DFT, ces fonctionnelle DFT montrent dans quelques cas des résultats très proches de celle de l'expérimentaux.

La recherche des nouveaux composés ou même des composés déjà synthétisés actifs dans le domaine de l'optique nonlinéaires (ONL) est un sujet important pour les physiciens et les chimistes théoriciens durant ces dernières années. Ce domaine reste un sujet vaste qui a été et est encore étudié de façon intensive pour connaître mieux l'amélioration des phénomènes ONL comme par exemple la génération du second harmonique (GSH). Ce phénomène a été décrite dans le chapitre deux. Notre but ici, est de chercher dans une série des anhydrides de noté de **1-6** quelle est la dérivée parmi ces anhydrides qui porte l'hyperpolarisabilité la plus forte. Durant ces trois mois, nous avons modestement apporté dans ce mémoire de master cette étude théorique structurale et des propriétés électriques pour ces anhydrides. Ce type de composés constituent une classe majeure de composés organiques, largement utilisés dans les synthèses organiques à grande échelle (comme le cas de synthèse de résines polyester insaturées ainsi que d'autres substances chimiques) et ayant trouvé des multitudes

applications dans l'industrie. Ils présentent également des propriétés compatibles avec les applications d'optique nonlinéaire (ONL) telles que la fluorescence et la phosphorescence [1].

En raison de leur facilité de mise en œuvre et de la possibilité de concevoir des matériaux multifonctionnels. Les matériaux organiques et spécialement les anhydrides sont apparus très prometteurs dans le domaine de l'ONL. Une polarisabilité élevée est une parmi les facteurs les plus importants pour qu'une molécule soit active en optique nonlinéaire. La délocalisation des électrons influe fortement sur ses propriétés (par exemple les électrons π dans une molécule organique conjuguée). Ce facteur est bien marqué dans l'anhydride phtalique et l'anhydride maléique **1** et **2**, respectivement. La présence des groupements attracteurs d'électrons et donneurs d'électrons interagissant à travers un système d'électrons π conjugué influe fortement sur les propriétés optiques nonlinéaires. Dans notre cas, l'influence de ces groupements n'est pas étudiée.

L'objectif de ce mémoire consiste à étudier théoriquement le moment dipolaire, la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité du premier ordre d'une série des anhydrides de **1-6**. Par ce travail on souhaite contribuer à l'orientation de la recherche de l'activité ONL de ces dérivés d'anhydrides qui reste aujourd'hui un sujet de recherche important. En effet, pour atteindre des résultats intéressants les anhydrides doivent être présents en grande quantité dans grand classe des composés organiques.

Le mémoire est organisé en trois chapitres :

Chapitre 1 : Les dérivés d'anhydride

Dans *le premier chapitre* nous présentons les caractéristiques générales des anhydrides, leurs types comme les anhydrides d'acide, les anhydrides mixtes, les anhydrides cycliques. On doit aborder aussi les caractéristiques physicochimiques des anhydrides, on intéresse beaucoup plus aux propriétés physiques et chimiques de l'anhydride phtalique et l'anhydride acétique.

Chapitre 2 : Méthodologie

Dans *le deuxième chapitre* on a deux parties :

Dans la première partie, nous citons quelques notions théoriques de base, qui concernent la résolution de l'équation de Schrödinger et aussi l'approximation de Born Oppenheimer. Puis, on détail les méthodes de chimie quantique utilisées lors de ce travail, telles que : la méthode

HF et la théorie de la fonctionnelle de la densité dite DFT, la fonctionnelle B3LYP a été prise en considération.

La deuxième partie sera consacrée aux notions du moment dipolaire, de la polarisabilité et de l'hyperpolarisabilité du premier ordre β . On doit aborder aussi quelques exemples des phénomènes optiques nonlinéaires. Parmi lesquelles, on cite la génération de secondes harmoniques (GSH).

Chapitre 3 : Résultats et discussions

Dans *le troisième chapitre*, nous abordons l'étude structurale pour l'anhydride phtalique, ensuite on fait une étude théorique des propriétés optiques linéaire (la polarisabilité) et d'optique nonlinéaire (l'hyperpolarisabilité du premier ordre) d'une série d'anhydrides (**1-6**). Les calculs de ces propriétés ont été effectués utilisant deux méthodes HF et la DFT avec la fonctionnelle B3LYP. Les résultats de cette étude théorique peuvent servir aux chimistes expérimentateurs, soit à confirmer certaines caractéristiques expérimentales d'optique nonlinéaire, soit à obtenir de nouvelles informations sur les hyperpolarisabilités difficilement accessibles pour les chimistes ou les physiciens dans le domaine de l'optique nonlinéaire.

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

CHAPITRE 1

Les dérivés d'anhydride

1.2 Introduction

Les dérivés d'anhydride constituent une classe majeure de composés organiques, largement utilisés dans les synthèses organiques à grande échelle et ayant trouvé des applications dans l'industrie. Ils présentent également des propriétés compatibles avec les applications d'optique nonlinéaire (ONL) telles que la fluorescence et la phosphorescence [1]. Ils ont été utilisés dans la préparation de polyimides présentant une génération à long terme de génération de secondes harmoniques (GSH) [2]. Ils peuvent former des structures sphrullitiques [3] et dendritiques [4]. Cependant, seules quelques études théoriques et expérimentales ont caractérisé les propriétés optiques linéaires et nonlinéaires des dérivés d'anhydride [5-7]. La polarisabilité α de l'anhydride phtalique (composé 1, schéma 1) a été mesurée dans le dioxanne par Arbuzov et al. [5] en 1977, qui contestait le modèle additif et montrait que le composant tenseur de polarisabilité le plus important se trouvait sur l'axe b_2 (dans le plan moléculaire et perpendiculairement à l'axe C_2 , noté b_1 dans la référence [5]). F. Safinejad et al. [6] ont étudié les effets des solvants sur les fréquences vibratoires, la polarisabilité et la première hyperpolarisabilité β de **1**, à l'aide de la méthode Hartree-Fock (TDHF) dépendant du temps et de la densité dépendant du temps (TDDFT). Ils ont déjà mis en évidence

d'importantes variations de en fonction de la fonctionnalité d'échange de corrélation (XC), plus grande que celle de la polarisabilité moyenne et de l'anisotropie de la polarisabilité.

Malgré la difficulté de faire croître de grands monocristaux ayant une bonne qualité optique pour les applications avec des appareils, S. Janarthanan et al. [7] ont développé des monocristaux organiques d'anhydride **1** selon la méthode d'évaporation lente et ont observé un signal SHG lorsqu'ils sont irradiés par le laser Nd: YAG (1064 nm).


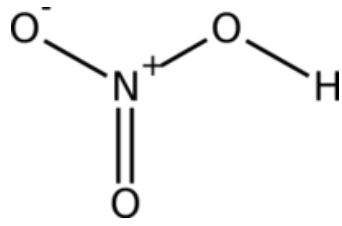
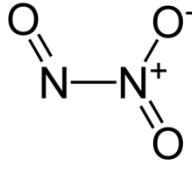
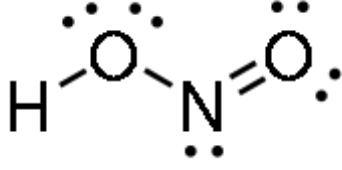
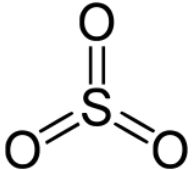
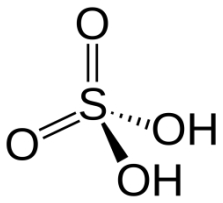
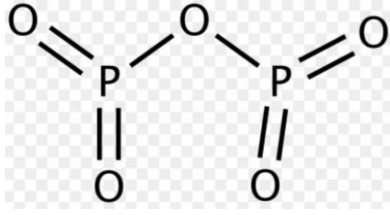
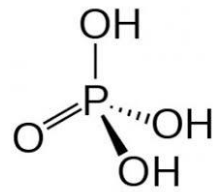
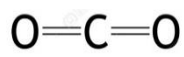
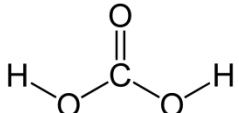
Néanmoins, les anhydrides permettent une optimisation structurelle afin de maximiser les réponses ONL. Le présent article a pour objectif de prédire et d'analyser la première hyperpolarisabilité de six dérivés d'anhydride **1-6** (Schéma 1). Ceci est réalisé en effectuant des calculs de chimie quantique à deux niveaux d'approximation HF et DFT. Notre étude théorique vise donc à déterminer lequel de ces dérivés d'anhydride porte le plus grand parmi ces six anhydrides. De plus, il vise à discuter de la performance relative de différents niveaux d'approximation ab initio.

1.3 Anhydrides

Les anhydrides sont les produits d'un composé qui a perdu une molécule d'eau (H_2O) ou plusieurs molécules d'eau par élimination au cours d'une réaction chimique. Un anhydride possède un groupement $-C(=O)-O-C(=O)-$. Très généralement, un atome qui portera plusieurs groupes hydroxyle ($-OH$) ou oxo ($=O$) formera facilement des anhydrides par perte d'eau. Ceci est très généralement pour les acides oxygénés de tous types : organiques ($-COOH$, $-SO_3H$, etc.) et inorganiques qui produisent des anhydrides d'acide. Une autre définition ; un anhydride est un composé oxygéné résultant de la perte d'une molécule d'eau entre deux groupes carboxyles.

Les anhydrides organiques qui sont généralement les produits de la condensation de deux fonctions acide carboxylique sur une même ou deux molécules différentes.

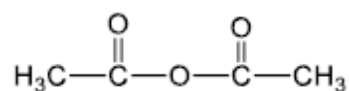
Parmi les anhydrides inorganiques on cite les exemples suivants cités dans le tableau : le pentoxyde d'azote, le trioxyde de diazote, trioxyde de soufre, pentoxyde de phosphore, dioxyde de carbone,

Anhydride	Produit d'hydrolyse
pentoxyde d'azote ou anhydride nitrique 	acide nitrique 
trioxyde d'azote ou anhydride nitreux 	acide nitreux 
trioxyde de soufre ou anhydride sulfurique ou gaz sulfurique 	acide sulfurique 
pentoxyde de phosphore ou anhydride phosphorique 	acide phosphorique 
dioxyde de carbone ou anhydride carbonique 	acide carbonique 

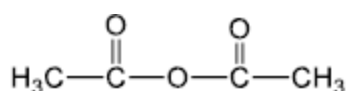
Les anhydrides dérivent des acides carboxyliques par déshydratation de deux molécules d'acides, identiques ou non. Leur nom est obtenu en faisant suivre le mot anhydride des adjectifs caractéristiques des acides, dans l'ordre alphabétique.

1.3.1 Les anhydrides d'acide

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



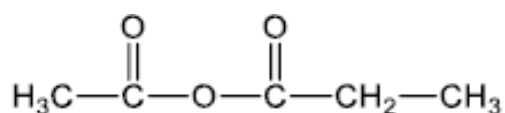
anhydride acétique



anhydride éthanoïque

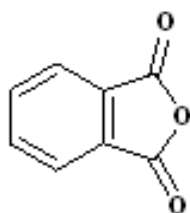
1.3.2 Les anhydrides mixtes

La nomenclature des anhydrides mixtes, on place les noms des deux acides par ordre alphabétique. En présence des substituants différents, les anhydrides sont nommés en faisant suivre le mot *anhydride* séparés par un tiret et cités dans l'ordre alphabétique.

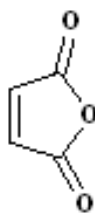


anhydride éthanoïque-propanoïque

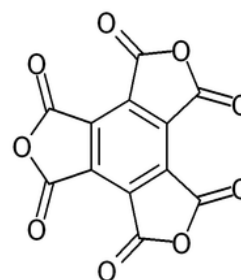
1.3.3 Les anhydrides cycliques



anhydride phtalique



anhydride maléïque



anhydride mellitique

1.4 Caractéristiques physicochimiques des anhydrides

Dans ce qui suit de ce chapitre, nous intéressons aux propriétés physiques et chimiques de l'anhydride phtalique et l'anhydride acétique.

1.4.1 Propriétés physiques

L'anhydride phtalique se présente généralement sous la forme de paillettes blanches, facilement sublimes par chauffage, d'odeur piquante. Il peut être livré également à l'état fondu sous forme d'un liquide incolore. Il est peu soluble dans l'eau (0,6 g/100 g à 20 °C), l'oxyde de diéthyle et le sulfure de carbone, mais se dissout facilement dans divers solvants organiques : acétone, butanone, éthanol, xylènes [8].

Concernant l'anhydride acétique, cet anhydride est présent sous la forme d'un liquide incolore, très mobile, lacrymogène et d'odeur piquante. L'anhydride acétique est soluble dans l'eau froide (120 g/l à 5 °C) et miscible à l'éthanol C_2H_5OH , à l'acide acétique CH_3COOH , à l'acétate d'éthyle $CH_3COOC_2H_5$, au trichlorométhane $CHCl_3$, à l'acétone $(CH_3)_2CO$. Leur température d'ébullition est de 1389.5 °C à la pression atmosphérique. Leur température d'auto-inflammation est proche de 392 °C [9, 11]. L'anhydride phtalique est utilisé dans plusieurs domaines dans l'industrie, dans la préparation de colorants [11, 12], et d'autres applications.

1.4.2 Propriétés chimiques

La déshydratation d'acide phtalique sous l'effet d'une température à 250 °C conduit à l'anhydride phtalique

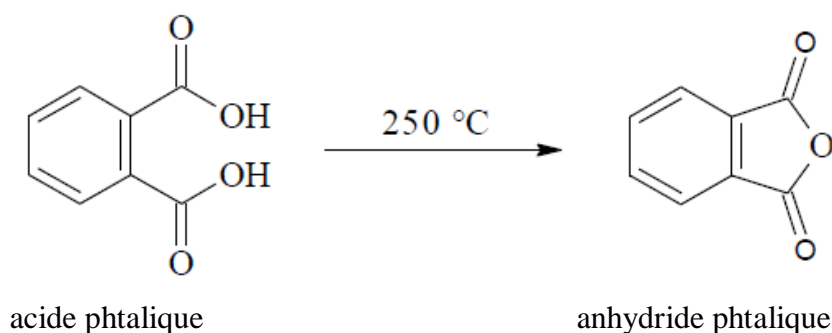


Figure 1.1 Synthèse d'anhydride phtalique

L'anhydride phtalique est un composé relativement peu stable : en présence d'humidité, il s'hydrolyse lentement en donnant de l'acide phtalique. Il réagit avec de nombreux composés et constitue d'ailleurs une matière première importante de l'industrie chimique. D'autre part, il réagit dangereusement avec les métaux alcalins, les bases et les acides forts, les oxydants et réducteurs puissants. Avec l'acide nitrique, le nitrite de sodium à chaud ou l'oxyde de cuivre à chaud, la réaction peut être violente avec risque d'explosion. Les métaux usuels ne sont pas attaqués par l'anhydride phtalique. Par contre, en présence d'eau, l'acide phtalique formé par hydrolyse réagit sur certains métaux, notamment le fer et l'acier [13].

La présence des deux sites hydrolysables dans la même unité de répétition rend les polymères des anhydrides appelés polyanhydrides des polymères très importants dans la chimie organique et même la chimie inorganique. À cause de leur dégradation rapide et de leurs propriétés mécaniques limitées, les polyanhydrides ont été utilisés dans le relargage contrôlé à court terme d'agents bioactifs [14]. Cette vitesse de dégradation de ce type de polymères peut également être contrôlée en ajustant le rapport entre les composants hydrophobes comme les acides gras et hydrophiles du copolymère. La présence d'un nombre important d'unités réduit cette vitesse de dégradation.

L'anhydride acétique s'hydrolyse directement au contact avec l'eau (H_2O) en donnant l'acide acétique ; cette réaction, lente à froid, est assez violente à chaud ; de plus, en présence de certains catalyseurs (acides, par exemple), cet anhydride devient explosif. L'anhydride acétique réagit violemment avec les oxydants puissants comme l'acide chromique), avec les alcools ou les aminés. Il corrode le fer, l'acier et certains métaux. Sa décomposition thermique peut donner naissance à des produits dangereux, tels que l'acide acétique et le monoxyde de carbone. Certaines catégories de plastiques, de caoutchoucs et de revêtements peuvent être attaqués par l'anhydride acétique. Cet anhydride est un liquide inflammable dont les vapeurs peuvent former des mélanges explosifs avec l'air. Les agents d'extinction préconisés sont le dioxyde de carbone, les poudres chimiques et les mousses type « alcool ». L'eau n'est pas conseillée ; toutefois, elle pourra être utilisée en grande quantité pour les feux importants. En raison de la toxicité des fumées émises lors de la combustion de l'anhydride acétique, les personnes chargées de la lutte contre l'incendie seront équipées d'appareils de protection respiratoires autonomes et isolants [15, 16]. L'anhydride acétique s'hydrolyse directement au contact avec l'eau (H_2O) en donnant l'acide acétique ; cette réaction, lente à froid, est assez violente à chaud ; de plus, elle devient explosive en présence de certains catalyseurs (acides,

par exemple). L'anhydride acétique réagit violemment avec les oxydants puissants (surtout l'acide chromique), avec les alcools ou les aminés. Il corrode le fer, l'acier et certains métaux. Sous l'effet de haute température, leur décomposition peut donner naissance à des produits dangereux, tels que l'acide acétique et le monoxyde de carbone. Certaines catégories de plastiques, de caoutchoucs et de revêtements peuvent être attaquées par l'anhydride acétique. Cette anhydride est un liquide inflammable dont les vapeurs peuvent former des mélanges peut explosifs avec l'air. Les agents d'extinction préconisés sont le dioxyde de carbone, les poudres chimiques et les mousses type « alcool ». L'eau n'est pas conseillée ; toutefois, elle pourra être utilisée en grande quantité pour les feux importants. En raison de la toxicité des fumées émises lors de la combustion de l'anhydride acétique, les personnes chargées de la lutte contre l'incendie seront équipées d'appareils de protection respiratoires autonomes et isolants [9, 15, 16].

L'expérience montre que l'anhydride maléique et l'anhydride trimellitique sont des irritants oculaires extrêmement puissants. Ces anhydrides sont principalement utilisés dans la production de polyesters, et de résines alkyles. L'anhydride maléique peut aussi servir de composante dans la fabrication de matériaux d'emballage alimentaire.

On note aussi que L'anhydride trimellitique est utilisé dans certaines applications commerciales (comme par exemple peintures et revêtements, matières plastiques et en caoutchouc). Il pourrait aussi entrer dans la composition des résines utilisées dans la fabrication des bouteilles recyclables (par exemple bouteilles de lait, d'eau et de jus). Il s'agit également d'un ingrédient des vernis à ongles.

Ce type de composés ce présentent essentiellement sous forme pulvérulente ou cristalline [17]. Dans cette étude nous avons intéressés à étudier théoriquement les propriétés optiques linéaires et d'optique nonlinéaires utilisant des méthodes de chimie quantique (telle que la méthode Hartree Fock HF et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)) de six anhydrides notés de **1** à **6**.

CHAPITRE 2

METHODOLOGIE

2.1 Les méthodes de chimie quantique

Les méthodes de chimie quantique 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 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 associée 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 :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_k \nabla_k^2 - \sum_k \sum_{\nu} \frac{Z_{\nu} e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{k\nu}} + \frac{1}{2} \sum_k \sum_{l \neq k} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kl}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\nu} \frac{\nabla_{\nu}^2}{M_{\nu}} + \frac{1}{2} \sum_k \sum_{\mu} \frac{Z_{\nu} Z_{\nu} e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{kl}} \quad (2.4)$$

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

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

M_v est la masse du noyau v ;

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

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

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

Les cinq termes de l'équation 2.5 sont respectivement :

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

et finalement

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

Par la suite les unités atomiques seront utilisées ; l'unité de longueur est le Bohr $a_0 = 0.5292$,

l'unité des charges est relative à l'électron e , l'unité de masse est la masse de l'électron m_e ;

on obtient alors $m_e = 1$, $e=1$ et $4\pi \epsilon_0=1$.

2.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer

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

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

donc

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

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 $\Psi_R(r) \varphi(R)$ dans l'équation de Schrödinger (équation 2.3), on obtient :

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

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

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

avec

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

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

La résolution de l'équation de Schrödinger pour ce hamiltonien électronique mène aux fonctions d'ondes électroniques. Une fonction d'onde électronique donnée dépend

paramétriquement des coordonnées nucléaires, dans le sens où, pour un différent choix de ces paramètres, on obtient différentes fonctions d'ondes électroniques.

2.2 Méthode Hartree-Fock

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

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

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

2.2.1 Les équations Hartree-Fock

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

On pose :

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

L'expression F_{lt} se développe en :

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

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

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

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

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

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

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

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

Les équations Hartree-Fock, prennent la forme :

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

2.2.2 Approximation LCAO de systèmes à couches fermées

Équations de Roothaan

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

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

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

Nous introduisons les notations suivantes :

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

et :

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

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

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

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

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

ou encore introduisant les éléments de la matrice densité

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

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

on constate que :

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

et donc

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

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

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

Ces équations sont nommées *les équations de Roothaan*

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

2.3 La fonctionnelle B3LYP

La B3LYP représente la fonctionnelle hybride la plus populaire de la chimie computationnelle. Elle a été introduite par l'équipe de Becke en 1993 [18]. 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 [19, 20]. Un exemple ciblé par rapport aux systèmes d'intérêt ici est la comparaison entre différents niveaux de calcul [21], qui

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

2.4 Les bases d'orbitales atomiques

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

2.4.1 Bases minimales

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

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

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

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

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

2.4.2 Bases étendues

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

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

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

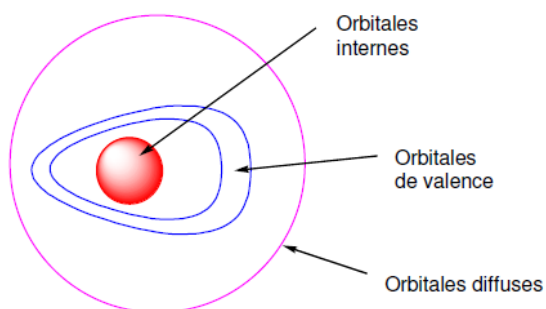


Figure 2.1 Les zones à traiter dans la conception d'une base

Les orbitales internes

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

La zone de valence

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

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

- L'ajout d'*orbitales de polarisation*. Il faut donner à la densité électronique un maximum de plasticité. Ceci se fait en ajoutant à la couche de valence des fonctions de l supérieur :

orbitales p , d ...pour H, d , f , g ...pour les atomes de la deuxième période etc. En effet, au voisinage d'un atome d'hydrogène ne possédant qu'une orbitale $1s$, aucune direction de l'espace ne peut être privilégiée. Avec les orbitales p , on peut particulariser une *direction*, et avec un mélange sp , une *direction* et un *sens*, et ainsi de suite avec les hybrides sd , spd etc.

La zone diffuse

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

2.5 Polarisabilité et hyperpolarisabilité

2.5.1 Généralités sur le moment dipolaire

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

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

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.

Unités de dipôle électrique

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

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

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

Soit dans le système *SI* :

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

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

2.5.2 La polarisabilité

Notion de polarisabilité

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

La polarisation totale P est la somme des différents types de polarisation [22-24] :

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

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

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

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

Quand un matériau est soumis à un champ électrique, les nuages électroniques des atomes constituant la matière se déforment, si bien que les noyaux ne se trouvent plus confondus avec le centre de charge des électrons ; "le milieu est dit polarisé" [25]. Tant que le rapport E/E_{at} (E : champ électrique incident et E_{at} : champ intra-atomique) est très faible on peut négliger les phénomènes nonlinéaires [26].

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

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

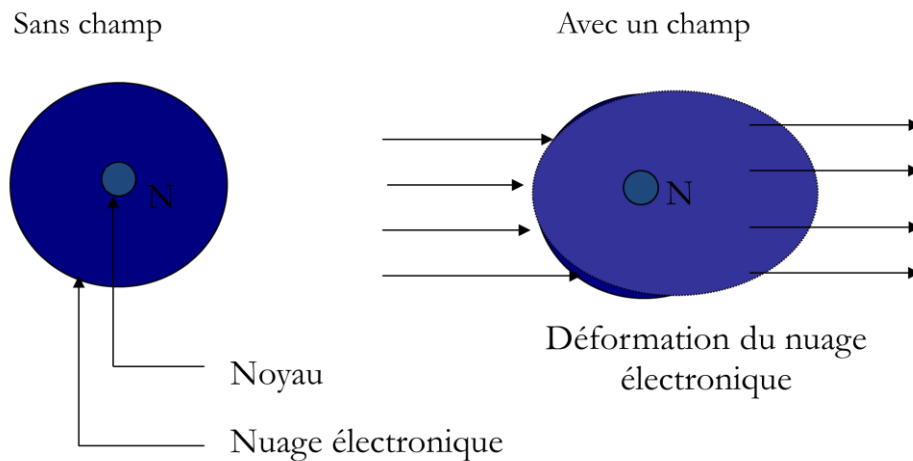


Figure 2.2 Principe de polarisation

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

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

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

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

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

L'unité SI de polarisabilité

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

2.5.3 L'hyperpolarisabilité du premier ordre β

Principe de l'optique nonlinéaire

L'optique Nonlinéaire (ONL) est l'ensemble des phénomènes qui résultent de la nonlinéarité de la réponse d'un milieu matériel à l'action d'une onde électromagnétique du domaine optique. Elle est une conséquence de l'invention du laser, qui permet la génération de champ fort.

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

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

Le phénomène de polarisation induite qui apparaît lors de l'interaction d'un rayonnement laser, avec un matériau ONL, s'exprime suivant le modèle du Bloembergen [27], par la relation :

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

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

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

Où β_{ijk} et γ_{ijkl} qui sont respectivement les éléments des tenseurs des hyperpolarisabilités de premier ordre β et du deuxième ordre γ décrivent l'écart à la linéarité de la loi de la polarisation linéaire [28].

L'utilisation de la théorie de R. P. Fynman [29] conduit à :

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

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

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

Où E_0 est l'énergie totale du système non perturbé

Dans le cas d'excitations par des champs électriques statiques (de pulsation $\omega = 0$), les tenseurs α , β , et γ sont totalement symétriques dans une opération de permutation de leurs indices [29] ; cela n'est plus vrai lors d'excitations par des champs optiques ou dynamiques ($\omega \neq 0$), un phénomène de dispersion étant alors à prendre en considération [30].

La relation 1.14 indique que pour un système centrosymétrique, tous les termes comprenant des puissances impaires de ξ sont nuls [28, 29]. Ceci implique que, dans ce cas, μ , et β sont nuls.

Expérimentalement, la polarisabilité linéaire et les hyperpolarisabilités de premier et du deuxième ordre mesurées sont définies par [31] :

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

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

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

2.5.4 Exemples des phénomènes optiques nonlinéaires

Il existe plusieurs types de phénomènes d'optique nonlinéaires, dans cette partie nous rappelons brièvement les phénomènes nonlinéaires qui nous semblent importants, sont techniquement utilisés, et qu'on peut étudier théoriquement. Parmi lesquelles on cite la

génération de second harmonique. Il repose sur les phénomènes d'optique nonlinéaires du deuxième ordre, qui sont la génération de second harmonique GSH.

C'est en 1961 que le phénomène de génération de second harmonique fut mis en évidence pour la première fois, par Franken et al. (35) [32], ils détectent la transmission du signal de second harmonique émis par une lame de quartz à faces parallèles, illuminée par un faisceau focalisé issu d'un laser à rubis émettant à 694.3 nm des impulsions d'une durée d'environ 1 milliseconde.

Bloembergen et al., furent ensuite les premiers, en 1962, à développer de manière théorique ce phénomène appliqué aux surfaces dans une configuration de réflexion [33]. Pour cela, ils résolurent les équations de Maxwell pour les diélectriques nonlinéaires. Puis les recherches s'amplifièrent concernant l'utilisation de cette nouvelle technique. Ce qui permit notamment l'observation en 1962 d'une réponse nonlinéaire à partir d'un matériau centrosymétrique, cette fois, mais sous l'effet additionnel d'un potentiel électrique [34]. En 1968, l'interface entre deux milieux possédant une symétrie de centre dévoila aussi des aptitudes à générer un signal de second harmonique [35]. Il était alors admis que le signal SH G avait pour origine les termes quadripolaires de la polarisation nonlinéaire.

La génération de second harmonique (GSH), permet le doublage de fréquence ω de l'onde incidente se propageant dans le matériau nonlinéaire considéré. Ce phénomène correspond à la sommation de fréquence $\chi^{(2)}(-2\omega, \omega, \omega)$ [36]. La GSH ne peut avoir lieu que dans des matériaux non centrosymétriques. Dans le cas contraire, pour des raisons de symétrie, le tenseur $\chi^{(2)}$ est nul [37].

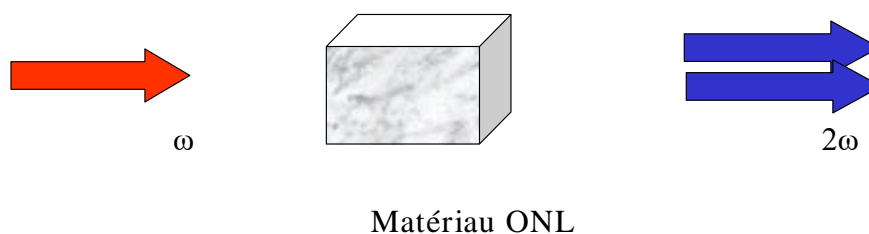


Figure 2.3 Principe de la génération de second harmonique

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

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

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 Introduction :

Dans ce 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 statique du premier ordre de dérivés d'anhydride **1-6**. Dans un premier temps on s'intéresse à l'étude structurale pour ces anhydrides **1-6**, un calcul d'optimisation de géométrie a été entrepris, en utilisant la DFT/B3LYP avec la base 6-31G (d,p).

3.2 Détails des calculs

Deux types de calculs ont été utilisés dans ce travail ;

Une partie des calculs dont les résultats sont présentés dans ce chapitre a été faite au niveau Hartree Fock. Une autre partie des calculs a été effectuée au niveau DFT avec la fonctionnelle B3LYP utilisant la base d'orbitale atomique 6-31G(d,p). Cela nous a permis d'étudier l'effet de la corrélation électronique introduite par la DFT sur le moment dipolaire μ , la polarisabilité α et l'hyperpolarisabilité du premier ordre statique β . Les structures géométriques des différents anhydrides ont été optimisées au niveau B3LYP/6-31G(d,p) communément utilisée

dans la littérature [38], le choix de cette base est justifié par le fait qu'elle donne des bons résultats en ce qui concerne les paramètres géométriques moléculaires [39].

La dernière partie sera consacré sur l'étude des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO, en met le lien entre l'hyperpolarisabilité β totale et le gap |HOMO-LUMO|, cette partie a été faite en utilisant les deux méthodes HF et B3LYP avec la même base d'orbitale atomique 6-31G(d,p).

3.3 Études de la structure géométrique de l'anhydride 1

L'estimation des géométries très proches des géométries expérimentales joue un rôle important dans la détermination des propriétés électroniques. Ces géométries doivent avoir des énergies les plus basses. La géométrie pour chacun des dérivés d'anhydrides **1-6** a été optimisée. Elles ont été caractérisées par des calculs de fréquences. Toutes les fréquences des géométries optimisées sont positives.

Les structures géométriques de différents dérivés d'anhydride ([Schéma 3.1](#)) ont été optimisées au niveau DFT avec la base 6-31G (d,p). Le schéma ci-après montre les structures géométriques des anhydrides étudiés dans ce travail, qui sont numérotés de **1** à **6**.

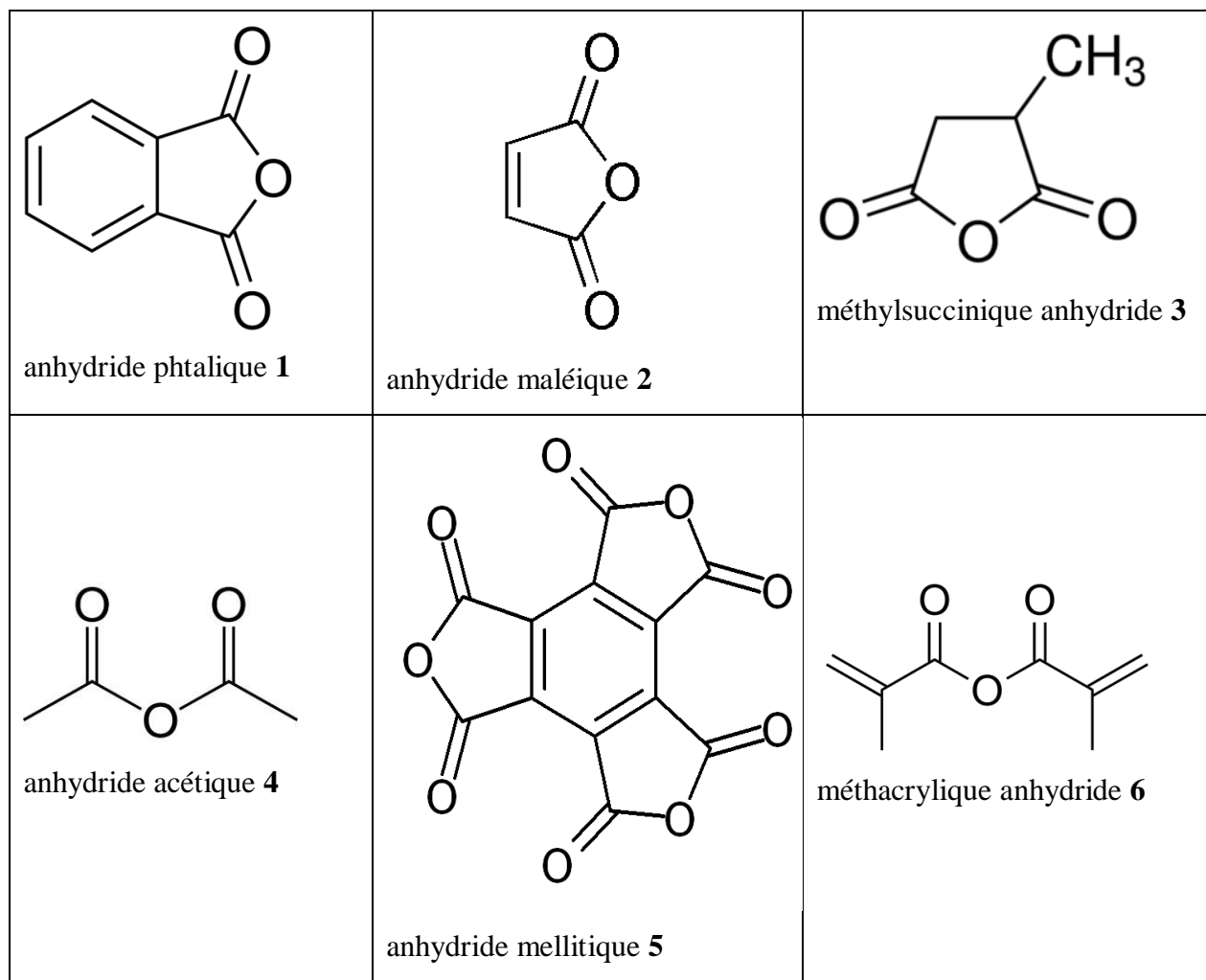


Schéma 1 Structures des dérivés d'anhydride **1-6**.

Les valeurs des paramètres géométriques optimisés (longueurs de liaisons, angle de liaisons (angle de valence), angles dièdres) correspondant à la molécule **1** du schéma 3.1 sont présentées dans le [tableau 3.1](#)

3.3.1 Application de la méthode RMSD

Le RMSD signifie en anglais Root-Mean-Square Deviation, en français la "déviation de la racine de la moyenne des carrés" le RMSD est utilisée dans tous les domaines en économie, en biologie, physique, chimie ... etc. Bref dans tous les domaines où l'on a besoin de comparer des ensembles de valeurs. En effet, le RMSD consiste souvent à comparer des valeurs théoriques avec des valeurs observées pour voir à quel point le modèle théorique représente bien la réalité. Pour cela, chaque valeur théorique x_i est comparée à la valeur y_i observée. On

va donc soustraire l'une par l'autre et mettre au carré $(x_i - y_i)^2$, cela nous donne une idée de la distance qui les sépare. Ensuite, nous allons additionner toutes les distances et en faire la moyenne. Enfin, nous prenons la racine carrée de cette moyenne.

$$\text{RMSD} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - y_i)^2}{n}} \quad (3.1)$$

Dans notre cas, les valeurs RMSD montrent un accord acceptable entre nos valeurs obtenues avec la fonctionnelle B3LYP et celle de l'expérimentales. Dans les études théoriques le RMSD est toujours très utilisé pour vérifier la validité de nos calculs.

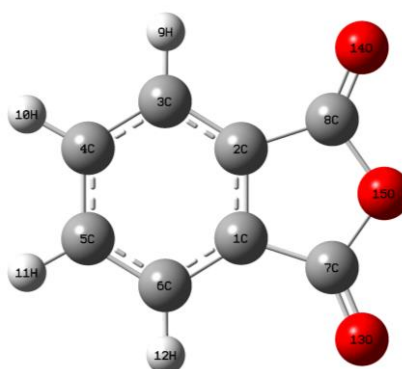


Figure 3.1 Structures de l'anhydride phtalique **1** optimisée au niveau B3LYP/6-31G(d,p).

Table 3.1 Paramètres structuraux et RMSD d'anhydride **1** ; calculs HF et B3LYP avec la base d'orbitale atomique 6-31G(d,p); comparaison avec des résultats expérimentaux, (distances en (Å), angles en (°)).

Paramètre	HF	B3LYP	Exp ^a
C ₅ -H ₁₁	1.074	1.085	1.086
C ₃ -H ₉	1.073	1.085	1.086
C ₁ -C ₂	1.374	1.389	1.389
C ₂ -C ₃	1.380	1.387	1.390
C ₃ -C ₄	1.386	1.396	1.397
C ₄ -C ₅	1.394	1.401	1.408
C ₅ -C ₆	1.386	1.396	

C ₂ -C ₈	1.483	1.480	1.479
C ₁ -C ₇	1.483	1.480	
C ₈ -O ₁₄	1.173	1.196	1.195
C ₈ -O ₁₅	1.365	1.393	1.397
C ₇ -O ₁₅	1.365	1.393	
C ₇ -O ₁₃	1.173	1.197	
H ₉ -O ₁₄	3.048	3.055	
H ₁₂ -O ₁₃	3.048	3.056	
RMSD	0.015	0.003	
∠O ₁₄ -C ₈ -O ₁₅	122.8	122.2	122.0
∠O ₁₅ -C ₇ -O ₁₃	122.8	122.2	122.0
∠C ₁ -C ₂ -C ₃	121.9	121.7	122.0
∠C ₂ -C ₃ -C ₄	116.7	116.9	117.0
RMSD	0.5	0.2	
∠C ₆ -C ₁ -C ₂ -C ₃	-0.0	0.0	
∠C ₈ -C ₂ -C ₁ -C ₇	-0.0	0.0	
∠O ₁₄ -C ₈ -C ₁₅ -C ₇	-179.9	179.9	
∠C ₈ -C ₁₅ -C ₇ -C ₁₃	179.9	-179.9	

^aDonnées micro-onde [40]

3.3.2 Distances

D'après les résultats trouvés et enregistrés dans le [tableau 3.1](#), pour les distances, la méthode DFT avec la fonctionnelle B3LYP donne meilleurs résultats par rapport à la méthode HF. Les résultats B3LYP sont proches à celle de l'expérimentales [40] déterminé par des mesures micro-ondes en phase gazeuse. En effet, la valeur du RMSD obtenu est de 0.003 et de 0.015 Å pour un calcul B3LYP et HF, respectivement. Le manque de la corrélation électronique dans la méthode HF influe sur les distances de liaisons de l'anhydride **1**. La précision obtenue par le niveau DFT/B3LYP confirme la similitude entre les paramètres géométriques calculés à ce niveau et les données expérimentales trouvées par les mesures micro-onde [40].

3.3.3 Angles de valences

Les angles de valences calculés à partir des deux calculs HF et B3LYP sur l'anhydride phtalique **1** ont été comparés avec les données expérimentales disponibles [40]. Dans le [tableau 3.1](#) nous présentons les résultats ainsi que les valeurs du RMSD qui permet de calculer les différences entre les deux ensembles de valeurs (HF et B3LYP) d'une part, et avec l'expérimentale [40] d'une autre part. De même, la fonctionnelle B3LYP donne des valeurs proches à celle trouvés expérimentalement [40]. On note aussi que la méthode HF donne aussi des résultats acceptables. L'angle de valence $\angle O_{14}-C_8-O_{15}$ est de 122.8 et 122.2 ° par la méthode HF et la fonctionnelle B3LYP, respectivement, utilisant la même base d'orbitale atomique 6-31G(d,p).

Une erreur de 0.2 et de 0.5 Å a été obtenue avec la fonctionnelle B3LYP et la méthode HF, respectivement.

3.3.4 Angles de dièdres

Des résultats similaires ont été obtenus avec les deux niveaux de calcul concernant les valeurs des angles dièdres calculés. En effet, l'angle dièdre $\angle C_8-C_{15}-C_7-C_{13}$ et $\angle O_{14}-C_8-C_{15}-C_7$ est de (-179.9, 179.9°) et de (179.9, -179.9°), respectivement, avec la méthode HF et la fonctionnelle B3LYP, utilisant la même base d'orbitale atomique 6-31G(d,p). On note un accord acceptable entre nos valeurs calculées et les valeurs expérimentales trouvées par A. P. Pejlovas et al. [40]. Plusieurs études théoriques montrent l'efficacité de la fonctionnelle B3LYP pour la prédiction des paramètres géométriques [41-43]. Une étude théorique récente a été faite par D. Hadji et al. [44] sur les mêmes types d'anhydride étudiés dans ce travail montre que la DFT donne des résultats proches à celle de l'expérimentale [40]. Ces données montrent la validité de nos calculs réalisés durant ce travail.

3.4 Moment dipolaire, polarisabilité et hyperpolarisabilité des anhydrides 1-6

3.4.1 Moment dipolaire

Les valeurs du moments dipolaire μ trouvés avec la méthode HF et la fonctionnelle B3LYP utilisant la même base d'orbitale atomique 6-31G(d,p) sont regroupés dans le [tableau 3.2](#).

Ces résultats montrent que l'anhydride **1** a un moment dipolaire fort. En effet, des valeurs de 6.70 et 5.78 D ont été obtenus avec la méthode HF et la B3LYP, respectivement.

Table 3.2 Moment dipolaire μ , la polarisabilité moyenne $\langle\alpha\rangle$, la première hyperpolarisabilité statique totale β_{tot} en unité atomique (a.u.) des anhydrides **1-6** obtenus au niveau HF et B3LYP avec la base 6-31G(d,p). Tous les résultats ont été obtenus pour des géométries optimisées au niveau B3LYP/6-31G(d,p).

	μ			$\langle\alpha\rangle$			β_{tot}	
	HF	B3LYP	Exp ^a	HF	B3LYP	Exp ^a	HF	B3LYP
1	6.70	5.78	5.65	78.74	83.21	99.45	19.98	49.44
2	4.83	4.05	4.22	42.83	56.21	56.08	98.29	125.65
3	5.29	4.58		54.03	58.10		66.99	73.36
4	4.35	3.75		45.92	49.13		65.98	38.72
5	0.00	0.00		128.14	139.09		4.29	8.61
6	4.56	3.68		86.99	91.54		34.56	6.05

^a[45]

L'inclusion de la corrélation électronique introduite par la fonctionnelle B3LYP réduit systématiquement le moment dipolaire μ (tableau 3.2, figure 3.2), ce qui améliore l'accord avec l'expérience [45]. Des valeurs entre 5.65 et 4.22 ont été obtenus expérimentalement pour l'anhydride **1** et **2**, respectivement par B. A. Arbuzov et al. [45]. On note que le méllitique trianhydride (l'anhydride **5**) est totalement symétrique, leur valeur du moment dipolaire obtenue avec les deux méthodes HF et la fonctionnelle B3LYP est nulle (tableau 3.2, figure 3.2), ce qui en accord avec la théorie qui montre qu'une molécule symétrique a un moment dipolaire nul ($\mu=0$). Après le composé **5**, l'anhydride **6** porte la valeur la plus petite par rapport aux autres cinq anhydrides. Leur valeur est de 4.56 et de 3.68 D utilisant la méthode HF et la fonctionnelle B3LYP, respectivement. Le composé **1** est donc le composé ayant le caractère polaire le plus fort et l'ordre du moment dipolaire est comme suit :

$$\mathbf{5} (\mu = 0) < \mathbf{6} < \mathbf{4} < \mathbf{2} < \mathbf{3} < \mathbf{1}$$

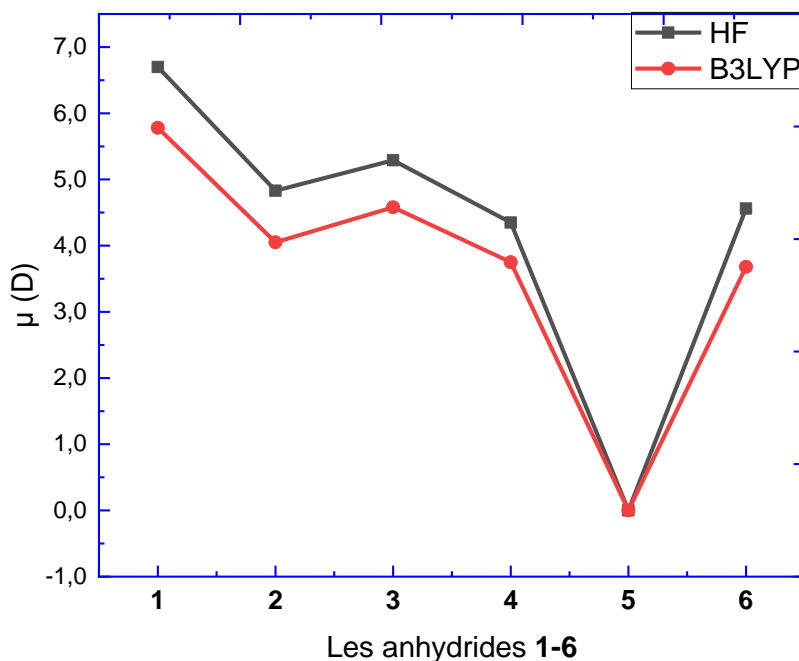


Figure 3.2 μ en fonction des anhydrides, calcul HF et B3LYP avec la base 6-31G(d,p)

3.4.2 Polarisabilité

Un anhydride très polarisé ou une molécule polaire d'une manière générale peut donner des fortes attractions avec d'autres molécules. Leur polarisabilité joue un rôle cruciale dans la modélisation de nombreuses propriétés moléculaires [46, 47]. La connaissance de la polarisabilité α est très importante dans l'étude des propriétés des matériaux. Sous Gaussian 09, le calcul de la polarisabilité a été effectué suivant la détermination de six contributions du tenseur de polarisabilité α_{ij} . Les composantes ont été obtenues par dérivations numériques successives de l'énergie totale par rapport aux composantes du champ électrique dans la limite d'un champ nul. Avec Gaussian les valeurs du champ ont de l'ordre de 10^{-3} u.a.

La polarisabilité moyenne a été calculée à partir des composantes de polarisabilité par la formule [48] :

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (9)$$

Sous Gaussian 09, six contributions de la polarisabilités ont été calculées : α_{xx} , α_{xy} , α_{yy} , α_{xz} ,

α_{yz} , α_{zz} .

La polarisabilité moyenne étudiée durant ce travail a été obtenue suivant la relation suivante :

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

Les calculs de la polarisabilité moyenne ont été faite au niveau HF et DFT avec la fonctionnelle B3LYP utilisant la même base d'orbitale atomique 6-31G(d,p). L'utilisation de la fonctionnelle B3LYP nous a permis d'étudier l'effet de la corrélation électronique introduite par cette fonctionnelle sur les valeurs de la polarisabilité α .

Les valeurs de la polarisabilités moyenne α obtenus pour l'ensemble des anhydrides étudiés de **1-6** dans cette partie d'étude sont enregistrées dans le [tableau 3.2](#) et présentés dans la [figure 3.3](#).

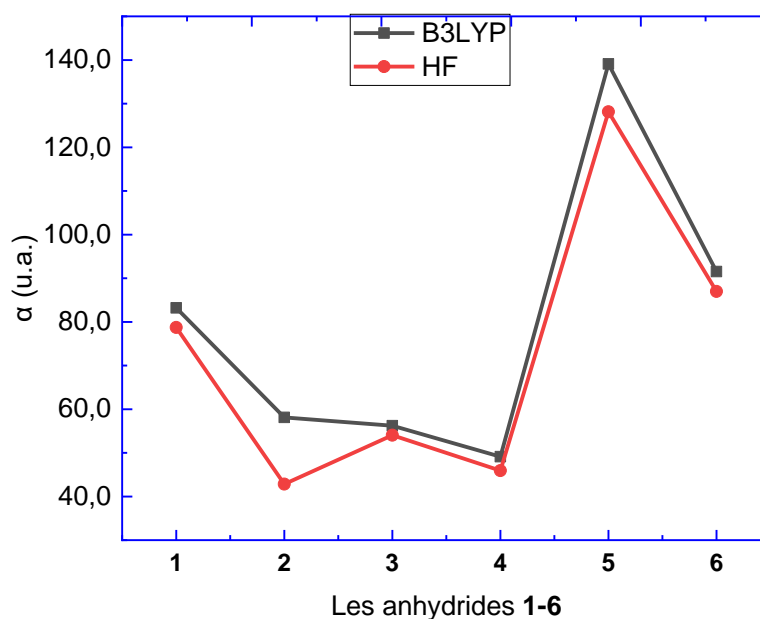


Figure 3.3 α en fonction des anhydrides calcul HF et B3LYP avec la base 6-31G(d,p)

Les résultats de la méthode HF et la fonctionnelle B3LYP obtenus avec la base d'orbitale atomique 6-31G(d,p) montrent que la polarisabilité moyenne α est dépendue directement au volume moléculaire. En effet, la plus forte valeur de α est obtenue pour l'anhydride **5** (mélitique trianhydride). La même constatation a été obtenue dans plusieurs études théoriques récentes [44, 49]. Ces études théoriques montrent le lien direct entre la polarisabilité α et le volume moléculaire V . Les calculs montrent également que la présence

du groupe de méthyle (cas de l'anhydride **3**) entraîne une augmentation de α de 3.36 % par rapport à **2**.

Les résultats expérimentaux de la polarisabilité α moyenne obtenus avec B. A. Arbuzov et al. [45] montrent un écart de 16.24 et 2.02 u.a. pour les anhydrides **1** et, respectivement, par rapport aux nos résultats B3LYP/6-31G(d,p). Cette différence peut être due à la paramétrisation de la méthode.

À la suite des premiers travaux de Le Fevre et al. [50], B. A. Arbuzov et al. [45]. Ces auteurs ont observé une exaltation substantielle de α en passant de l'anhydride **2** à l'anhydride **1**. Des valeurs de 58.10 et 83.21 u. a. ont été obtenue avec la fonctionnelle B3LYP utilisant la même base d'orbitale atomique 6-31G(d,p). Une augmentation de 25.11 u.a. a été remarquée allant de l'anhydride **2** à **1**. Et donc, la même conclusion a été obtenue dans ce travail. Les auteurs ont montré que les fortes valeurs de α ont été obtenus suivant l'axe des y. ce vecteur noté b_2 dans leur travail. Bien que pour l'anhydride **2**, cela aurait pu être prévu en raison de l'expansion du composé dans cette direction, le cas de l'anhydride **1** était moins évident. Si on prend en considération l'étude qui a été faite par Prezhdo et al. [51] sur les polarisabilités des amides cycliques. Cette étude montre que le maléimide et ses dérivés pourraient être considérés à la place des dérivés de l'anhydride maléique.

3.4.3 Hyperpolarisabilité

L'ensemble des résultats des hyperpolarisabilités statiques du premier ordre β des anhydrides **1-6** obtenus sur les géométries optimales avec les deux méthodes HF et la DFT/B3LYP utilisant la base d'orbitale atomique 6-31G(d,p) sont illustrés dans le [tableau 3.2](#), la [figure 3.4](#) et [figure 3.6](#) donnent un aperçu visuel de ces résultats.

Le calcul de l'hyperpolarisabilité totale β_{tot} passe par le calcul des dix contributions de la première hyperpolarisabilité β_{xxx} , β_{xxy} , β_{xyy} , β_{yyy} , β_{xxz} , β_{xyz} , β_{yyz} , β_{xzz} , β_{yzz} , β_{zzz} .

β_{tot} est défini comme suit :

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

avec :

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

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

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

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

Les résultats montrent que l'anhydride **2** a des fortes valeurs d'hyperpolarisabilité β par rapport aux autres dérivés d'anhydrides étudiés dans ce travail. Habituellement, la méthode HF sont inférieures à celles évaluées avec la fonctionnelle B3LYP.

L'anhydride maléique **2** est dipolaire, et son caractère dipolaire diminue lors de l'ajout d'un groupe méthyle, ce qui montre la faible valeur β de l'anhydride **3** par rapport à l'anhydride **2**.

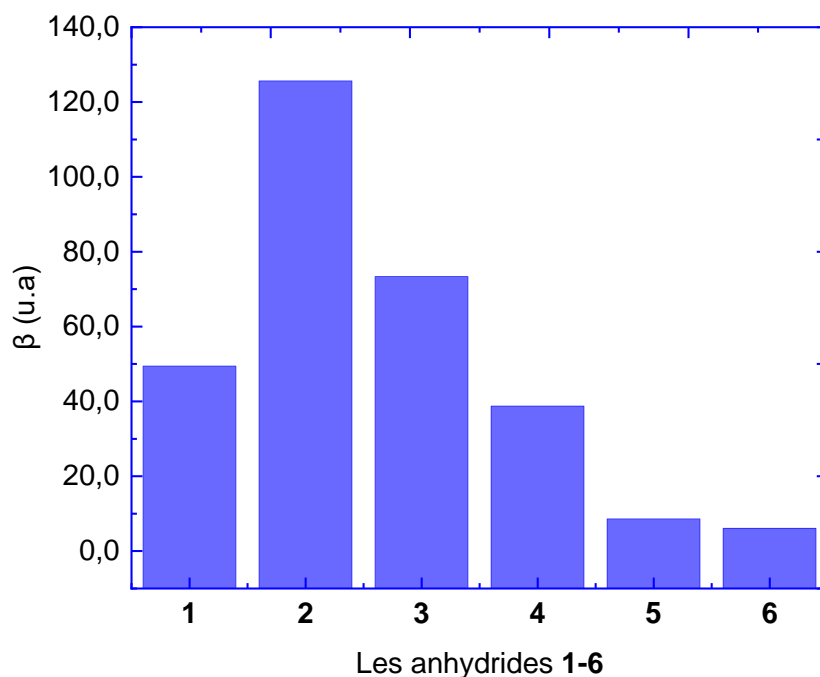


Figure 3.4 β en fonction des anhydrides calcul B3LYP/6-31G(d,p)

En termes absolus, les premières valeurs d'hyperpolarisabilité de ces dérivés d'anhydride ne sont pas grandes, mais néanmoins du même ordre de grandeur que les acides aminés [52].

Ce qui signifie que la formation d'oligomères contenant des unités de ce type d'anhydrides pourrait donner lieu à de très grandes réponses de second ordre β . Une autre stratégie pour améliorer l'hyperpolarisabilité de ces anhydrides consiste à rechercher les homologues de

soufre (S), sélénium (Se) et tellure (Te) pour chaque anhydride, comme cela a été réalisé par Kamada et al. [53] dans le cas des dérivés du furanne (Figure 3.5).

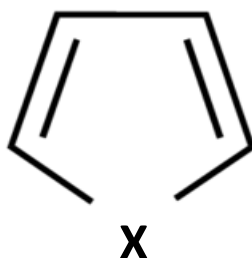


Figure 3.5 Les homologues du furane (X=O, S, Se, Te).

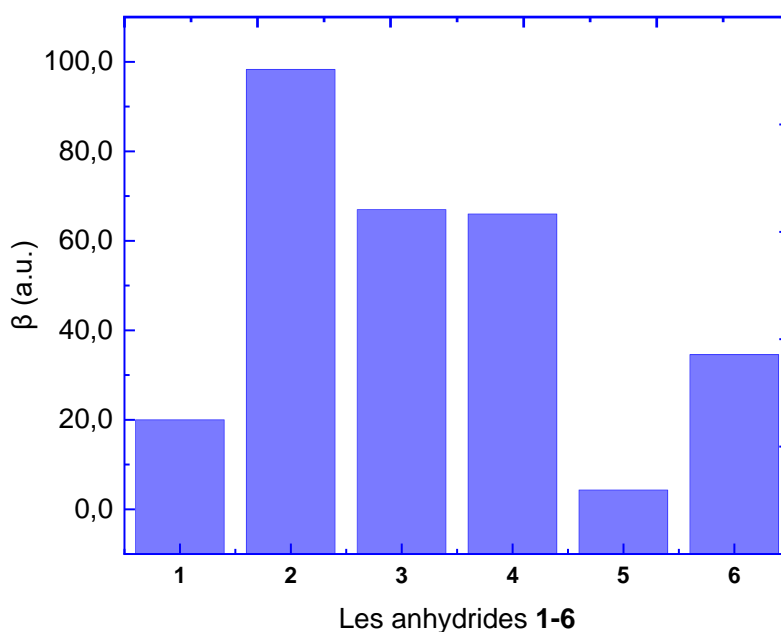


Figure 3.6 β en fonction des anhydrides, calcul HF/6-31G(d,p)

La symétrie moléculaire et la conjugaison jouent un rôle important sur les propriétés électriques et surtout sur les propriétés optiques nonlinéaires. Dans certaines classes de molécules (les systèmes organiques), les électrons π aux lieux d'être localisés sur des liaisons indépendantes, sont en réalité complètement délocalisés sur toute la molécule. Cette délocalisation électronique se traduit en général par une stabilité du système. Les anhydrides avaient attiré beaucoup plus d'attention à cause de leurs propriétés qui dépendent spécialement de leur caractère polaire, et la distribution des électrons π . Dans cette partie de

ce chapitre nous avons clarifié l'effet de la symétrie moléculaire sur les propriétés électriques de ces anhydrides, en particulier entre le moment dipolaire μ et l'hyperpolarisabilité du premier ordre β .

La haute symétrie d'anhydride mellitique (anhydride **5**), qui présente un arrangement cyclique (groupe de symétrie D_3) influe sur les valeurs des hyperpolarisabilités β . Cette symétrie est clairement révélée par le moment dipolaire totalement nul et la première hyperpolarisabilité très faible. L'anhydride **5** prend la forme d'une hélice peu marquée. Cette non-planéité est attribuée aux interactions nucléophiles-électrophiles entre les atomes d'oxygène des cycles à cinq chaînons et les atomes de carbone des carbonyles. En raison du désordre, les deux types de longueur de liaisons C-C internes au cycle benzénique de l'anhydride mellitique, non équivalentes, ne peuvent être résolus.

La valeur du moment dipolaire et l'hyperpolarisabilité totale β_{tot} de l'anhydride **5** (Tableau 3.2) montre la dépendance directe entre μ et β . Cette conclusion a été montrée par plusieurs études théoriques.

3.5 Analyse orbitalaire

Pour chaque molécule, il existe un nombre d'orbitales moléculaires noté Ψ . Cette orbitale moléculaire Ψ , qui est définie par l'ensemble des orbitales atomiques φ_i qui la constituent. On peut écrire cette orbitale moléculaire de la façon suivante Ψ utilisation :

$$\Psi = \sum_i c_i \varphi_i$$

Parmi les caractéristiques électriques de la molécule il y a l'écart entre l'orbitale moléculaire la plus haute occupée HOMO et l'orbitale moléculaire la plus basse vacante LUMO appelé $\text{gap}|HOMO-LUMO|$. Ce gap est mesuré par observation des transitions électroniques HOMO-LUMO, c'est-à-dire par la transition d'absorption de plus faible énergie ou par la transition d'émission de plus haute énergie. Dans les polymères, le contrôle du gap a été proposé en 1993 par E. E. Havinga et al. [54]. Les auteurs fixent des groupements donneurs et attracteurs d'électrons le long d'une chaîne conjuguée entraîne un rapprochement de la HOMO et de la LUMO, qui conduit à un polymère à faible gap. Dans cette étude, nous avons six anhydrides

1-6, on essaye d'étudier leurs valeurs des énergies HOMO, LUMO et des gaps, ainsi, la dépendance entre ces gaps et les valeurs des hyperpolarisabilités β .

L'ensemble des résultats de calcul d'énergie de l'orbitale le plus haute occupée HOMO, l'orbitale la base vacante LUMO, l'écart énergétique nommé le gap $|\text{HOMO-LUMO}|$ et les hyperpolarisabilités totales des anhydrides **1-6** β ont été rassemblés dans le [tableau 3.3](#). La localisation et la nature des orbitales moléculaires les plus hautes occupées et les plus bases vacantes sont montrées dans [la figure 3.8](#) Tous les résultats sont obtenus utilisant la méthode HF et la DFT avec la fonctionnelle B3LYP et la base d'orbitale atomique 6-31G(d,p).

Tableau 3.3 Les énergies E_{HOMO} , E_{LUMO} , $\text{Gap}|\text{HOMO-LUMO}|$ ($\Delta\varepsilon$) des anhydrides **1-6**, calcul B3LYP/6-31G(d,p)

	E_{HOMO}		E_{LUMO}		$\Delta\varepsilon$		β_{tot}	
	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP
1	-0.382	-0.290	0.036	-0.097	0.418	0.193	19.98	49.44
2	-0.442	-0.299	0.026	-0.117	0.468	0.182	98.29	125.65
3	-0.422	-0.292	0.037	-0.106	0.459	0.186	66.99	73.36
4	-0.441	-0.273	0.145	-0.026	0.586	0.247	65.98	38.72
5	-0.460	-0.325	-0.049	0.166	0.411	0.491	4.29	8.61
6	-0.380	-0.271	0.086	-0.064	0.465	0.207	34.56	6.05

Les résultats de calculs des gaps et de β ([tableau 3.3](#) et [figure 3.7](#)) montrent une relation inverse entre les deux propriétés. En effet, le gap le plus important et le plus faible sont obtenus pour l'anhydride **5** et l'anhydride **2**, respectivement. Ces valeurs correspondent aux valeurs de β la plus faible 8.61 et la plus forte 125.65 u.a. de l'anhydride **5** et l'anhydride **2**, respectivement. Dans une étude théorique récente [52] sur les propriétés optiques nonlinéaires des dérivés de ferrocène, les auteurs ont montré qu'il y a une relation inverse entre la première hyperpolarisabilité totale β_{tot} et les valeurs du gap HOMO-LUMO. D'autres études théoriques similaires [42, 55-56] sur les mêmes propriétés ONL montrent la relation inverse entre $\Delta\varepsilon$ et β_{tot} .

Utilisant des calculs DFT pour étudier l'hyperpolarisabilités des complexes de dichloride styryle bipyridine, A. Baccouche et al. [56]. ont montré la relation inverse entre la première hyperpolarisabilité β et les valeurs des gaps HOMO-LUMO. Aussi, F. Bures et al. [55] ont montré la même constatation dans leur étude théorique des hyperpolarisabilités pour systèmes push-pull des complexes de dichloride styryle bipyridine. En effet, des hyperpolarisabilités élevées ont été obtenu pour des faibles écarts énergétiques HOMO-LUMO utilisant des calculs DFT. Les auteurs ont montré que l'activité ONL est augmentée avec la diminution des gaps $|\text{HOMO-LUMO}|$.

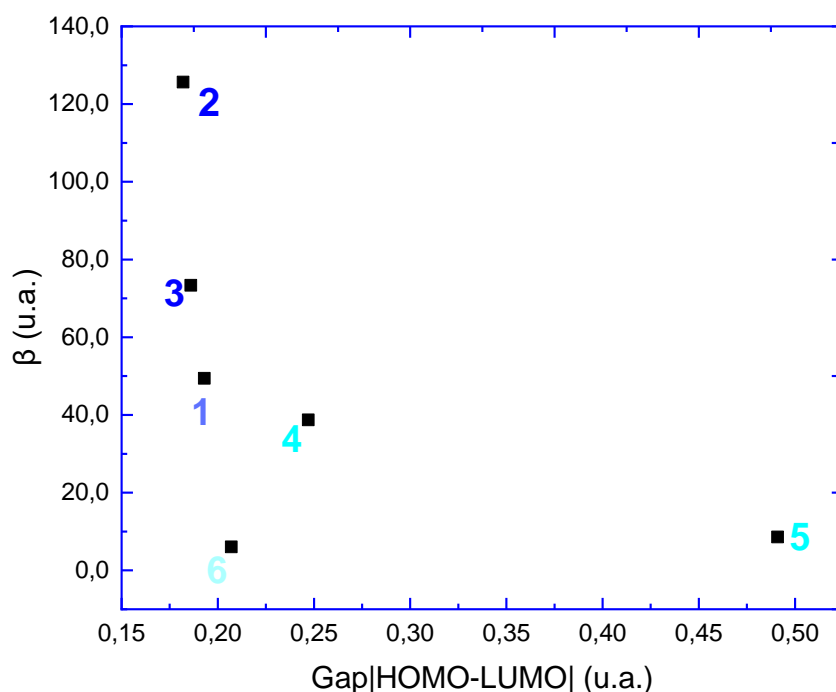


Figure 3.7 β en fonction des $\text{Gap}|\text{HOMO-LUMO}|$ calcul B3LYP/6-31G(d,p)

D'après les valeurs du gap énergétique HOMO-LUMO pour l'ensemble des anhydrides **1-6** (tableau 3.3), on constate que l'orbitale la plus haute occupée HOMO est plus stable que l'orbitale non occupée LUMO. La figure 3.8 montre la surface d'isodensité des orbitales HOMO et LUMO pour l'ensemble des orbitales moléculaires frontières des anhydrides **1-6**.

À première vue des énergies et de la surface d'isodensité de l'anhydride **5**, on remarque un écart énergétique élevé de 0.5 u.a. séparant les orbitales HOMO et LUMO. En effet, les

valeurs des hyperpolarisabilités du premier ordre β correspondantes sont de 8.61 u.a. La HOMO présente un caractère π . La densité électronique est mieux localisée sur les atomes d'oxygène et de carbone. La LUMO est formée principalement par des orbitales atomiques types p_z . Cette orbitale est délocalisée sur les liaisons C-C des cycles à cinq carbones. Les surfaces d'isodensité des orbitales moléculaires frontières les plus hautes occupées HOMO et les plus basses vacantes LUMOs, montrent que l'effet de la symétrie moléculaire est reflété dans la répartition de la densité électronique des orbitales moléculaires HOMO et LUMO dans le cas de l'anhydride **5**.

Concernant l'anhydride phtalique (anhydride **1**), l'orbitale moléculaire la plus haute occupée est de type π formée principalement par des orbitales atomiques p_z des atomes d'oxygène. Dans la LUMO, l'analyse des coefficients d'orbitale moléculaire et la surface d'isodensité de cette orbitale montrent un caractère π localisée sur les orbitales p_z de carbone et p_z de l'oxygène.

Pour l'anhydride **2** (l'anhydride maléique), la HOMO est formé principalement par des orbitales atomiques p_y d'oxygène et de carbone. Dans la LUMO, l'analyse des coefficients de l'orbitale moléculaire et la surface d'isodensité de cette orbitale montrent un caractère π localisée sur les orbitales p_z et de carbone et p_z de l'oxygène. Cette similarité du type d'orbitales peut montrer qu'il y a un transfert de charge du HOMO vers la LUMO. Ce transfert influe directement sur les valeurs des hyperpolarisabilités du premier ordre β . La présence du méthyle n'influe pas sur la surface des orbitales frontières.

Dans le cas de l'anhydride **4**, la description des orbitales frontières nous indique que la densité électronique de l'orbitale HOMO est principalement localisée sur les atomes de carbones et d'oxygènes. Cette orbitale montre un caractère π . Elle est majoritairement concentrée sur les orbitales $2p_x$ et $3p_x$ d'oxygènes, et des orbitales $2p_x$ de carbone. Une contribution négligeable des orbitales $3s$ de carbones a été notée. Dans le cas de la LUMO, la surface d'isodensité et les valeurs des coefficients des orbitales moléculaires montrent un caractère π . Cette orbitale est localisée sur les orbitales $2p_y$ et $2p_z$ d'oxygène et de carbones.

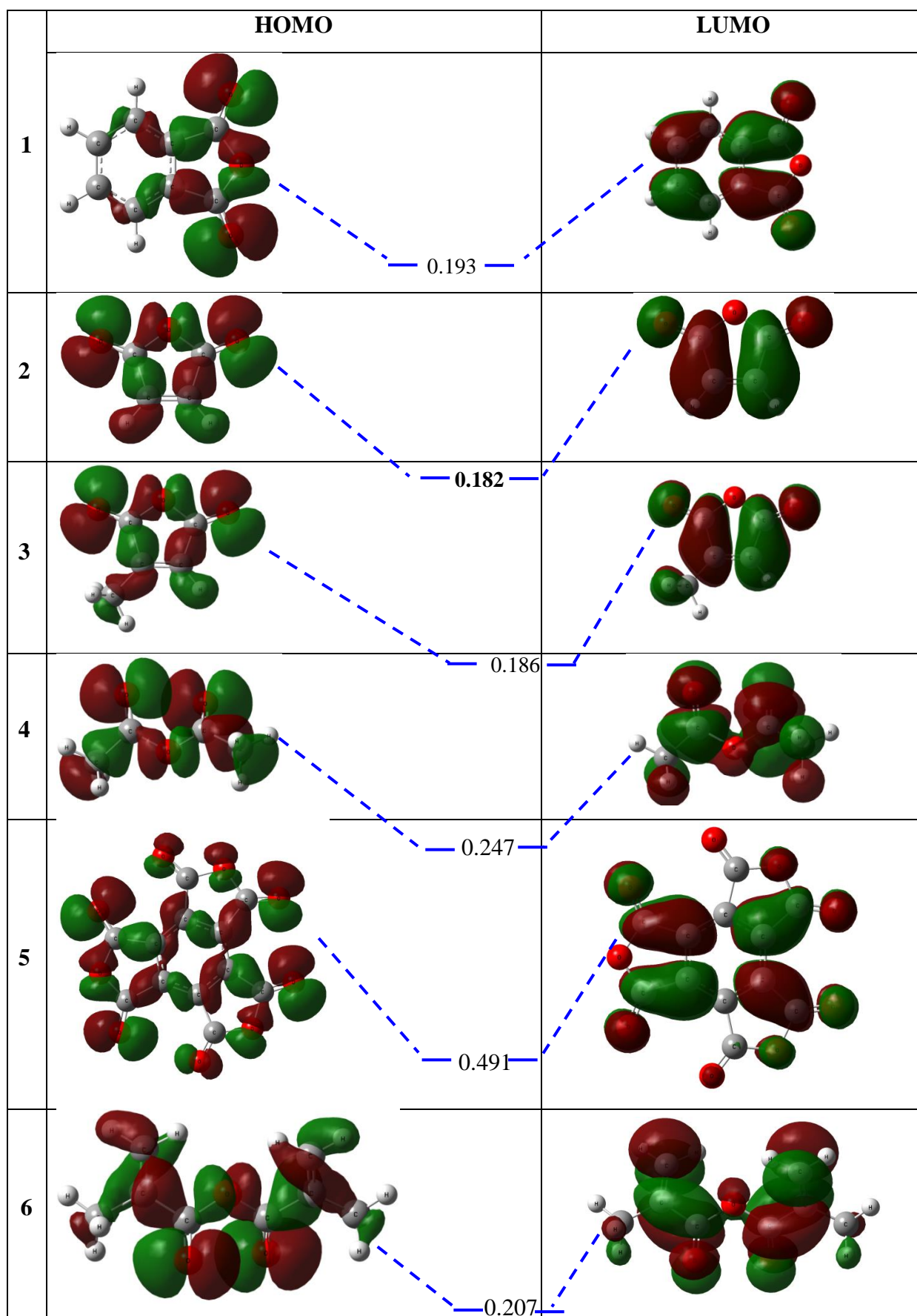


Figure 3.8 Les orbitales HOMO et LUMO des anhydrides **1-6**, calcul B3LYP/6-31G(d,p)

3.6 Conclusion

Les résultats trouvés dans ce travail montrent des valeurs différentes d'une méthode à l'autre (la méthode HF et la fonctionnelle B3LYP). En effet, les molécules étudiées sont des molécules connus dans la chimie organique, et spécialement dans la synthèse organique. Ces anhydrides possédant des propriétés ONL moyennes. Ces effets peut augmenté les hyperpolarisabilités de ce type de composés. Ces simulations sont faites sur des molécules isolées, et ne tiennent pas compte de l'effet de l'environnement. Or ce dernier a une grande importance sur les propriétés optiques des molécules.

Les calculs DFT avec la fonctionnelle B3LYP de la polarisabilité moyenne montrent un écart faible entre nos valeurs et celles de l'expérimentale. Cet écart peut être du à la paramétrisation de la méthode et les conditions utilisées dans les mesures expérimentales. Les calculs montrent que la polarisabilité est proportionnelle au volume moléculaire. En effet, l'anhydride **5** montre la polarisabilité la plus élevée.

L'étude montre que parmi ces anhydrides, l'anhydride phtalique **1** et l'anhydride maléique **2** ont des hyperpolarisabilités importantes par rapport aux autres dérivés d'anhydrides étudiés dans ce travail. Une relation inverse entre les valeurs du gap $|HOMO-LUMO|$ et l'hyperpolarisabilité du premier ordre β a été obtenue. Ces valeurs du gap sont corrélées et varient dans le sens inverse des hyperpolarisabilités statiques totales. Ces simulations ne sont donc pas simples, et les résultats obtenus doivent être interprétés soigneusement. Avec ces calculs théoriques on peut donc prédire si une molécule sera meilleure qu'une autre, ce qui est déjà très intéressant pour orienter la synthèse vers des molécules plus performantes en optique nonlinéaire.

Conclusion générale

Au cours de notre mémoire de master, nous nous sommes attachés à calculer et étudier en détail le moment dipolaire μ , les propriétés optiques linéaires (la polarisabilité) et d'optique nonlinéaires (la première hyperpolarisabilité β) pour des dérivés d'anhydride. Les calculs sont faits sur des anhydrides isolés, et ne tiennent pas compte de l'influence de l'environnement, comme l'effet de solvant sur β . Or ce dernier a une grande importance sur les valeurs des hyperpolarisabilités β .

Ces propriétés électriques constituent l'intérêt principal dans ce travail théorique. Durant cette étude, nous avons utilisés des méthodes de chimie quantique tel que la méthode HF et la DFT avec la fonctionnelle B3LYP.

Plusieurs résultats ont été obtenus. Tout d'abord, l'estimation via la fonctionnelle B3LYP a montrée que les valeurs des polarisabilités sont en accord avec d'autres résultats expérimentaux.

D'après les calculs qui sont faites sur ces dérivés d'anhydrides, on peut donc prédire si un anhydride parmi ces anhydrides étudiés dans ce travail sera meilleur qu'une autre, comme le cas de l'anhydride **1** et l'anhydride **2**. Les plus efficaces parmi ces anhydrides sont celles qui possèdent un écart HOMO-LUMO faible.

Les valeurs des hyperpolarisabilités β montrent que la corrélation électronique introduite par la fonctionnelle B3LYP augmente les hyperpolarisabilités par rapport aux résultats obtenus avec la méthode HF. Ce qui confirme l'efficacité de cette fonctionnelle (B3LYP) dans la description de la distribution électronique, qui est directement relié avec le moment dipolaire μ et la polarisabilité moléculaire α , en effet dans cette étude on calcule juste les polarisabilités moyennes.

Les résultats de calculs des gaps et de la première hyperpolarisabilité statique β montrent une relation inverse entre les deux propriétés. En effet, le gap $| \text{HOMO-LUMO} |$ le plus important et le plus faible sont obtenus pour l'anhydride **5** et l'anhydride **2**, respectivement. La première hyperpolarisabilité statique β la plus faible et la plus forte sont correspond à l'anhydride **5** et l'anhydride **2**, respectivement. Donc, la première hyperpolarisabilité est inversement proportionnelle au gap. L'analyse des surfaces d'isodensité des orbitales HOMO et LUMO montrent que la HOMO et la LUMO sont majoritairement formés par des orbitales π . Pour le

5, la densité électronique est mieux localisée sur les atomes d'oxygène et de carbone. Des faibles contributions des orbitales atomiques s des hydrogènes ont été notées pour le cas de l'anhydride **5**. L'effet de la symétrie moléculaire est bien reflété dans la répartition de la densité électronique des orbitales moléculaires HOMO et LUMO.

Parmi les perspectives, on note que la formation d'oligomères contenant des unités de ce type d'anhydrides pourrait donner lieu à de très grandes réponses optiques nonlinéaires de second ordre β . Aussi, la recherche des homologues de soufre (S), sélénium (Se) et tellure (Te) pour chaque anhydride améliore la première hyperpolarisabilité β de ces anhydrides.

Références

- [1] S. Iwata, J. Tanaka, P. Saburo, Phosphorescence of the charge-transfer triplet states of some molecular complexes, *J. Chem. Phys.* 1967, 47-2203.
- [2] G.A. Koohmareh, Synthesis and characterization of new disperse-red functionalized polyimide for use as nonlinear optical material. *Designed monomers and polymers*, 2012, 15, 275–288.
- [3] J. George, S.K. Premachandran, Growth of phthalic anhydride in a closed crystal-vapour system, *J. Cryst. Grow*, 1978, 43, 126.
- [4] J. George, S. K. Premachandran, Growth and morphology of phthalic anhydride crystals. *J. Cryst. Growth*, 1977, 37, 189–193.
- [5] B. A. Arbuzov, L .K. Novikova, A. N. Vereshchagin, Polarizability anisotropy of maleic and phthalic anhydrides, *Russ. Chem. Bull*, 1977, 26, 1996–1997.
- [6] F. Safinejad, C. D. Thompson, M. A. Khiavi, Optical and vibrational properties of 1,2-benzenedicarboxylic anhydride. *J. Mol. Model*, 20019, 15, 1119–1124.
- [7] S. Janarthanan, Y. C. Rajan, R. S. Samuel, S. Pandi, Crystal growth, spectral, thermal and optical properties of phthalic anhydride (PA) single crystal. *Adv. Mat. Res.* 2007, 584, 36–140.
- [8] S. V. Bhandari, T.Patonary, *Bio-org.Med.Chem.letters*, 2008, 18, 6244-6247.
- [9] H. Hoechst, *Produits chimiques organiques Hoechst, solvants Hoechst*, 5 éd. Francfort, Hoechst, 1975, 211215, 352-353.
- [10] Acetic anhydride. Chemical safety data sheet SD-15. Washington, Manufacturing Chemists Association, 1962.
- [11] J. E. Coon, W.B. Sediawan, J. E. Auwaerter, E. McLaughlin, *J. Solution Chem.* 1988, 17, 519.
- [12] R. C. Weast, J. G. Grasselli, *CRC Handbook of Data on Organic Compounds*, 2nd Editon, CRC Press, Inc. F.L, Boca Raton, 1989, 1.

- [13] M. Yu. Moskalik, V. I. Meshcheryakov, B. A. Shainyan et Russian Journal of Organic Chemistry, 2009, 45, 11.
- [14] N. Kumar, R. S. Langer, A. J, Domb. Polyanhydrides: an overview, Adv. Drug. Deliver Rev, 2002, 54, 889-910.
- [15] N.I. Sax, Dangerous properties of industrial materials. New York, Londres, Van Nostrand Reinhold Company, 1984, 85-86.
- [16] O. Cincinnati, Occupational health guideline for acetic anhydride, NIOSH/OSHA, 1978.
- [17] H. De James, Kim, Cyclic Acid Anhydrides: Human Health Aspects, World Health Organization, 2009.
- [18] A. D. Becke, J. Chem. Phys, 1993, 98, 5648.
- [19] P. W. Atkins, R. S. Friedman, Molecular Quantum Mechanics, third edition, Oxford University Press, 1997.
- [20] J. Andzelm, E. Wimmer, J. Chem. Phys, 1992, 96, 1280.
- [21] A. M. Ferrari, P. Uglienco et E. Garrone, J. Chem. Phys, 1996, 105, 4129.
- [22] A. Von Hippel, Dielectrics and waves, Artech House, Boston London, 1995.
- [23] A. Chelkowski, Fizyka dielektrykow, PWN, Warszawa. 1993.
- [24] B. Hilczer, Elektrety piezopolimery, PWN, Warszawa, 1992.
- [25] B. Boulanger, J. Zyss, International tables for cristallography, 2006, D, 178-219.
- [26] B. Boulanger, J. Zyss, Chapter 1.7 : Nonlinear optical properties, in International tables for cristallography, 2003.
- [27] N. Bloembergen, Prac.IEEE,51,124,1963 et "Nonlinear Optics", Benjamin, New York, 1965.
- [28] A. D. Buckingham, J. Chem. Phys, 1959, 30, 1580.
- [29] R.P. Feynman, Phys. Rev, 340, 1939 et R.E. Stanton, J. Chim. Phys, 1962 1298.

- [30] P.A. Franken et J.F. Ward, *Rev.Mod.Phys*, 1963, 23.
- [31] A.D. Buckingham et B.J. Orr, *J.Chem.Scc.Ouant.Rev*, 1967, 195.
- [32] P. A. Franken, Hill, A. E, Peters, C. W et Weinreich, G. *Phys. Rev. Lett*, 1961, 7,118.
- [33] N. Bloembergen et P.S. Pershan, *Phys. Rev*, 1962, 128, 606-622.
- [34] R.W. Terhune,P.D. Maker, C.M. Savage, *Phys. Rev. Lett*, 1962, 8, 404-406.
- [35] N. Bloembergen, R.K. Chang. S.S. Jha, C. H. Lee, *Phys. Rev*, 1968, 174, 813-822
- [36] B.E.A. Saleh, M.C. Teich. *Fundamentals of photonics*, Wiley-Interscience, New York, 1991.
- [37] W. Boyd. *Nonlinear Optics*, Academic Press, 1992.
- [38] J. P. Perdew, In *Electronic Structure of Solids*, edited by P. Ziesche, H.Eschrig ed. Academic Verlag, Berlin, 1991.
- [39] W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, *ab initio molecular orbital theory*, Wiley Interscience Publication. New York, 1986.
- [40] A.P. Pejlovas, M. Sun, S.G. Kukolich, *Microwave measurements of the spectra and molecular structure for phthalic anhydride. J. Mol. Spec*, 2014, 299,43–47.
- [41] D. Hadji, H. Brahim, *Theor. Chem. Acc*, 2018, 137:180.
- [42] D. Hadji, A. Rahmouni, *Med. J. Chem.* 2015, 4, 185-192.
- [43] H. Sabzyan, Z. Kalantar, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 2003, 663, 149-157.
- [44] D. Hadji, B. Champagne, *Chemistry Africa* (2019).
- [45] B.A. Arbuzov, L.K Novikova, A.N. Vereshchagin, *Russ. Chem. Bull*, 1977, 26, 1996–1997.
- [46] J. Wang, X. Q. Xie, T. Hou et X. Xu, *J. Phys. Chem*, 2007, 111, 4443.
- [47] S. Qaneinasab, Z. Bayat, *J. Chem. Pharm. Res*, 2011, 3, 561.

- [48] C. J. F. Bottcher, *Theory of Electric Polarisation*, Elsevier, Amsterdam, 1973.
- [49] D. Hadji, A. Rahmouni, D. Hammoutène, O. Zekri, *J. Mol Liq*, 2019, 286, 110939.
- [50] Le Fevre RJW, *Molecular Refractivity and Polarizability. Adv. Phys. Org. Chem*, 1965, 3, 1–90.
- [51] V.V. Prezhdo, P. Kowalski, T. Kowalska, V.V. Zubkhova, K. Olan, O.V. Prezhdo, Molecular polarizability anisotropy of some five-membered cyclic imides. *J. Molec. Struct*, 2011, 997:20–29.
- [52] M. de Wergifosse, J. de Ruyck, B. Champagne, How the Second-Order Nonlinear Optical Response of the Collagen Triple Helix Appears: A Theoretical Investigation. *J. Phys. Chem. C*, 2011, 118:8595–8602.
- [53] K. Kamada, M. Ueda, H. Nagao, K. Tawa, T. Sugino, Y. Shmizu, K. Ohta, Molecular design for organic nonlinear optics: polarizability and hyperpolarizabilities of furan homologues investigated by ab initio molecular orbital method, 2000, 104, 4723–4734.
- [54] E. E. Havinga, W. T. Hoeve et H. Wynberg, *Synth. Met*, 1993, 55, 299.
- [55] F. Bureš, D. Cvejn, K. Melanova, L. Benes, J. Svoboda, V. Zima, O. Pytela, T. Mikysek, Z. Ruzickova, I.V. Kityk, A. Wojciechowski, N. Alzayed, *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4, 468–478.
- [56] A. Baccouche, B. Peigné, F. Ibersiene, D. Hammoutène, A. Boutarfaia, A. Boucekkine, C. Feuvrie, O. Maury, I. Ledoux et H. L. Bozec, *J. Phys. Chem. A*, 2010, 114, 5429-5438.