

**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 rayonnements**

Par

Kerbab abdelhaq

Sur le thème

**Etude théoriques des Propriétés optiques linéaire et  
non linéaires de colorants substitués**

Soutenu le 02/07/2020 devant le jury composé de:

<b>M<sup>r</sup>.ELKEURTI Mohammed</b>	<b>Professeur</b>	<b>U . Saida</b>	<b>Président</b>
<b>M<sup>r</sup>.Guendouzi Abdelkrim</b>	<b>M.C.A</b>	<b>U . Saida</b>	<b>Encadreur</b>
<b>M<sup>r</sup>.HADJI Djebbar</b>	<b>M.C.A</b>	<b>U . Saida</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>M<sup>me</sup>.HCHMAOUI Malika</b>	<b>M.C.B</b>	<b>U . Saida</b>	<b>Examineur</b>

**Année Universitaire 2019 - 2020**

# *Remerciements*

*Tout d'abord, je remercie Dieu Tout-Puissant qui nous a donné la force de terminer ce travail.*

*Je remercie sincèrement notre professeur, qui est encadré dans cette étude dans le cadre de la préparation du projet de fin d'études, M. **GUENDOZI ABDELKRIM**, et en l'encourageant et en l'assistant, je n'aurai pas atteint ce stade de notre formation. J'ai toujours su nous faire confiance et je fournis l'assistance nécessaire, scientifiquement et moralement.*

*Je voudrais lui exprimer sa sincère reconnaissance et son respect.*

*Ce certificat l'a également remerciée pour tous les enseignants qui ont dispensé notre formation.*

*Je salue les efforts déployés par leurs responsables pour maintenir les laboratoires du Département de Chimie afin de mettre à notre disposition les moyens nécessaires à nos travaux pratiques, notamment*

*Enfin, je voudrais remercier tous ceux qui, de près ou de loin*

*Contribuer à ce travail*

# ***Dédicaces***

*Pour l'homme de ma vie, mon idéal éternel, mon soutien moral, ma source de joie et de bonheur, la personne qui vous a toujours sacrifiée pour me voir réussir, que Dieu vous protège dans son vaste paradis, mon père Ramaden, est votre.*

*À la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur; Maman Zettal Hadhoum que j'adore.*

*Aux personnes qui m'aiment, à tous ceux que j'aime et à tous mes frères, je dédie ce travail que leur grand bonheur leur apporte avant tout pour leurs conseils, leur aide et leurs encouragements.*

*Aux personnes qui m'ont toujours aidée et encouragée, qui ont toujours été à mes côtés, qui m'ont accompagnée sur le chemin du collège, mes bons amis, mes camarades de classe*

---

## **Table Des Matières**

<b>Introduction Générale.....</b>	<b>08</b>
<b>I) chapitre I: Généralité sur les colorants.....</b>	<b>11</b>
Introduction.....	13
I-1 Définition d'un colorant.....	14
I-1-1 colorants naturels.....	14
I-1-2 colorants synthétisés.....	15
I-2 Classification des colorants.....	15
I-2-1 Classification technologique.....	15
I-2-2 La classification chimique.....	16
I-2-2-1 Les colorants azoïques.....	16
I-2-2-2 Les colorants triphénylméthanes.....	16
I-2-2-3 Les colorants anthraquinoniques.....	17
I-2-2-4 Les colorants indigoïdes.....	17
I-2-2-5 Les colorants nitrés et nitrosés.....	17
I-2-3 Classification tinctoriale.....	18
I-2-3-1 Colorants cationiques ou basiques.....	18
I-2-3-2 Colorants anioniques ou acides.....	18
I-2-3-3 Colorants directs ou substantifs.....	18
I-2-3-4 Colorants à mordants.....	18
I-3 Impacts environnementaux.....	19
I-3-1 Normes algérienne.....	19

---

Références du chapitre I.....	20
<b>II)chapitre II: Introduction à l'Optique NonLinéaire.....</b>	<b>23</b>
Introduction.....	25
II-1 Rappels d'optique linéaire.....	26
II-2 Définition de l'optique non linéaire.....	26
II-2-1 Origine de la non linéarité optique et notion de polarisation.....	27
II-2-2 Équation de propagation d'onde dans un matériau nonlinéair.....	32
II-2-3 L'optique non linéaire quadratique.....	33
II-2-4 Réponses optiques non linéaires.....	33
II-3 Principe d'optique non linéaire.....	35
II-3-1 Polarisation.....	35
II-3-1-1 la polarisation linéaire.....	35
II-3-1-2 Polarisation non-linéaire.....	36
❖ Polarisation microscopique.....	36
❖ Polarisation macroscopique.....	37
II-3-2 Susceptibilités non linéaires.....	40
II-3-2-1 Susceptibilité non linéaire du deuxième ordre.....	40
II-3-2-2 Susceptibilité non linéaire du troisième ordre.....	42
II-4 Hyperpolarisation d'ONL.....	44

---

<b>II-5</b> Théorie d'optique non linéaire.....	45
Références du chapitre II.....	47
<b>III) chapitre III: Méthodologie.....</b>	<b>50</b>
Introduction.....	52
<b>III-1</b> Le théorique général sur l'hamiltonien.....	52
<b>III-1-1</b> Équation de Schrödinger.....	52
<b>III-1-2</b> Approximation de Born-Oppenheimer.....	53
<b>III-1-3</b> Méthodes semi-empiriques.....	54
<b>III-1-4</b> Approximation de Hartee.....	55
<b>III-1-5</b> L'approximation de Hartree-Fock.....	56
<b>III-2</b> Méthodes des fonctionnelles de la densité (DFT).....	58
<b>III-2-1</b> Fondements de la théorie.....	58
<b>III-2-2</b> Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	60
<b>III-2-2-1</b> Premier théorème de Hohenberg et Kohn.....	60
<b>III-2-2-2</b> Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.....	61
<b>III-2-3</b> Approche de Kohn et Sham.....	62
<b>III-2-4</b> L'approximation locale " LDA ".....	63
<b>III-2-5</b> L'approximation des gradients généralisés GGA.....	64

---

<b>III-2-6</b> Fonctionnelles hybrides.....	64
<b>III-2-6-1</b> Fonctionnelle hybride CAM-B3LYP.....	64
<b>III-3</b> La méthode NBO.....	65
<b>III-4</b> Les bases d'orbitales atomiques.....	65
<b>III-5</b> Approches théoriques de la réactivité chimique.....	67
<b>III-5-1</b> La théorie des orbitales moléculaires frontières (FMO).....	67
Références du chapitre III.....	70
<b>IV) chapitre IV: Resultats et discussions.....</b>	<b>74</b>
Introduction.....	75
<b>IV-1</b> Détails des calculs.....	75
<b>IV-2</b> Études de la structure géométriques des deux colorants imino A-B.....	75
<b>IV-2-1</b> Méthode orbitale de liaison naturelle (NBO).....	77
<b>IV-2-2</b> Analyse NBO.....	77
<b>IV-3</b> Moment dipolaire, polarisabilité et hyperpolarisabilité des colorants imino A-B.....	79
<b>IV-3-1</b> Moment dipolair.....	79
<b>IV-3-2</b> Polarisation.....	80
<b>IV-3-3</b> Hyperpolarisation.....	82
<b>IV-4</b> Analyse orbitalair.....	85
Références du chapitre IV.....	90
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>92</b>

# *Introduction Générale*

Au cours de ces dernières années, l'avancement de la science impose de nouvelles options et de nouvelles stratégies qui sont très efficaces et parfois faciles que celles utilisées dans le passé. C'est le cas de l'utilisation de nouveaux matériaux, méthodes ou technologies. L'utilisation de la modélisation moléculaire pour prédire les propriétés chimiques physiques telles que les propriétés optiques linéaires et ONL reste un domaine assez large. Ces dernières années, beaucoup d'efforts ont été concentrés sur la recherche de méthodes théoriques fiables telles que la DFT, cette DFT fonctionnelle montre dans certains cas des résultats très proches de ceux de l'expérimentation.

La recherche de nouveaux composés voire de composés déjà dans le domaine de l'optique non linéaire (ONL) est un sujet important pour les physiciens théoriciens et chimistes de ces dernières années. Ce domaine est encore un sujet large qui a été étudié et reste intense pour comprendre l'amélioration des phénomènes ONL. Ce phénomène a été décrit dans le deuxième chapitre. Notre objectif ici est de regarder une série colorants imino avec une note de A-B qui est dérivée de cet colorant imino porteur de l'hyperpolarisation la plus élevée. Au cours de ces trois mois, nous avons modestement présenté dans cette thèse de une étude théorique structurale et les propriétés électriques de cet colorants imino. Ce type de composé est une classe majeure de composés organiques, Ils ont également des fonctionnalités compatibles avec les applications ONL telles que la fluorescence et le phosphore [01].

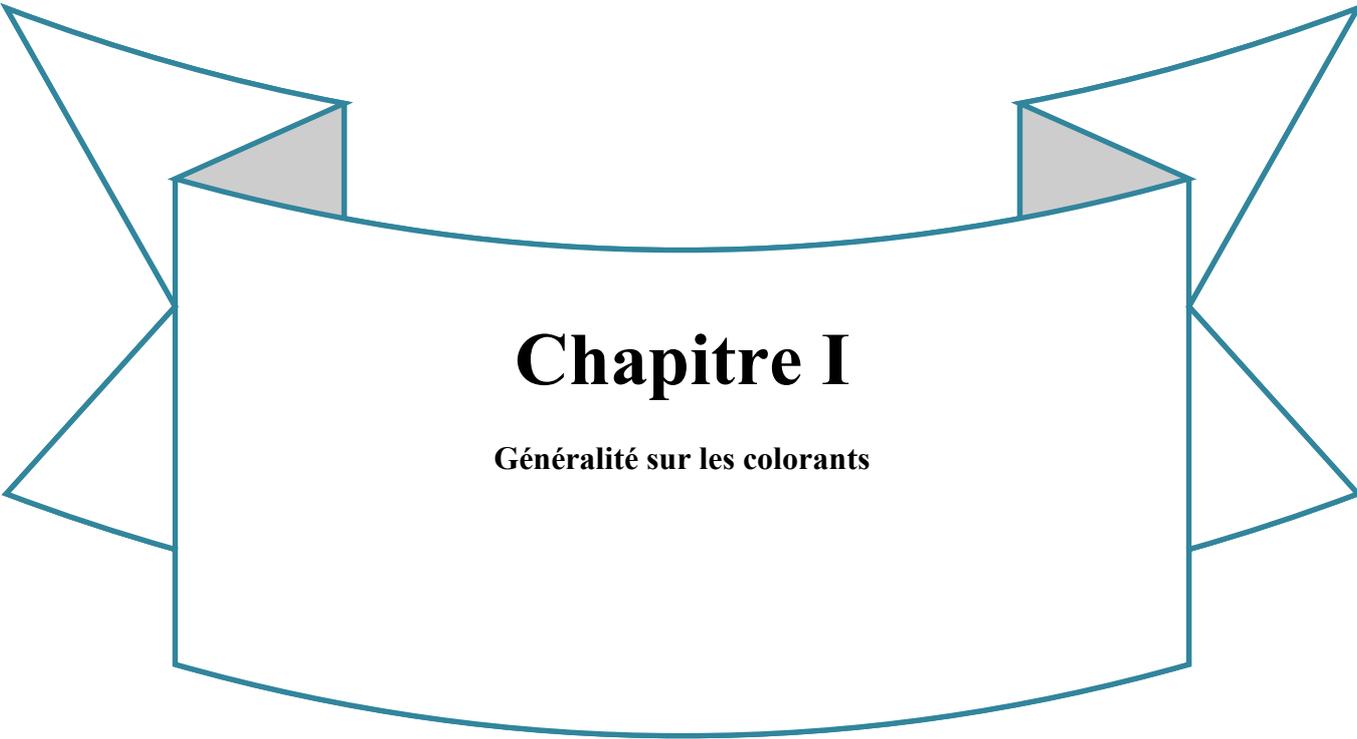
En raison de la facilité de mise en œuvre et de la capacité de concevoir des matériaux multifonctionnels. Les matières organiques, en particulier les colorants imino, sont très prometteuses dans le domaine ONL. L'un des facteurs les plus importants qui rendent la molécule active en optique non linéaire est une polarisation élevée. La désélection de l'emplacement des électrons affecte fortement ses propriétés (par exemple, les électrons  $\pi$  dans une molécule organique conjuguée). Ce facteur est clairement visible dans colorant imino B-s-t et colorant imino B-s-c et A-s-t de la Malaisie, respectivement. La présence d'attraction et de groupes d'électrons interagissant avec un système d'électrons conjugués a une forte influence sur les propriétés optiques non linéaires. Dans notre cas, l'effet de ces groupes n'a pas été étudié.

Le but de cette thèse est d'étudier théoriquement le moment dipolaire, la polarisation et la polarisation excessive du premier ordre d'une chaîne des colorants imino A-B. A travers ce travail, nous souhaitons contribuer à orienter la recherche sur l'activité ONL des dérivés de colorant imino qui sont encore

aujourd'hui un sujet de recherche important. En effet, pour obtenir des résultats intéressants, colorant imino doit être présent en grande quantité dans une large classe de composés organiques.

### **Références Introduction Générale:**

[01] S. Iwata, J. Tanaka, P. Saburo, Phosphorescence of the charge-transfer triplet states of some molecular complexes, J. Chem. Phys.1967,47-2203.



# **Chapitre I**

**Généralité sur les colorants**

---

# Chapitre I

## Table des matières

### Chapitre I

#### Généralité sur les colorants

Introduction.....	13
I-1 Définition d'un colorant.....	14
I-1-1 colorants naturels.....	14
I-1-2 colorants synthétisés.....	15
I-2 Classification des colorants.....	15
I-2-1 Classification technologique.....	15
I-2-2 La classification chimique.....	16
I-2-2-1 Les colorants azoïques.....	16
I-2-2-2 Les colorants triphénylméthanes.....	16
I-2-2-3 Les colorants anthraquinoniques.....	17
I-2-2-4 Les colorants indigoïdes.....	17
I-2-2-5 Les colorants nitrés et nitrosés.....	17
I-2-3 Classification tinctoriale.....	18
I-2-3-1 Colorants cationiques ou basiques.....	18
I-2-3-2 Colorants anioniques ou acides.....	18
I-2-3-3 Colorants directs ou substantifs.....	18
I-2-3-4 Colorants à mordants.....	18

---

I-3 Impacts environnementaux.....	19
I-3-1 Normes algérienne.....	19
Références bibliographiques.....	20

**Introduction:**

Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure et de leur composition chimique. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques

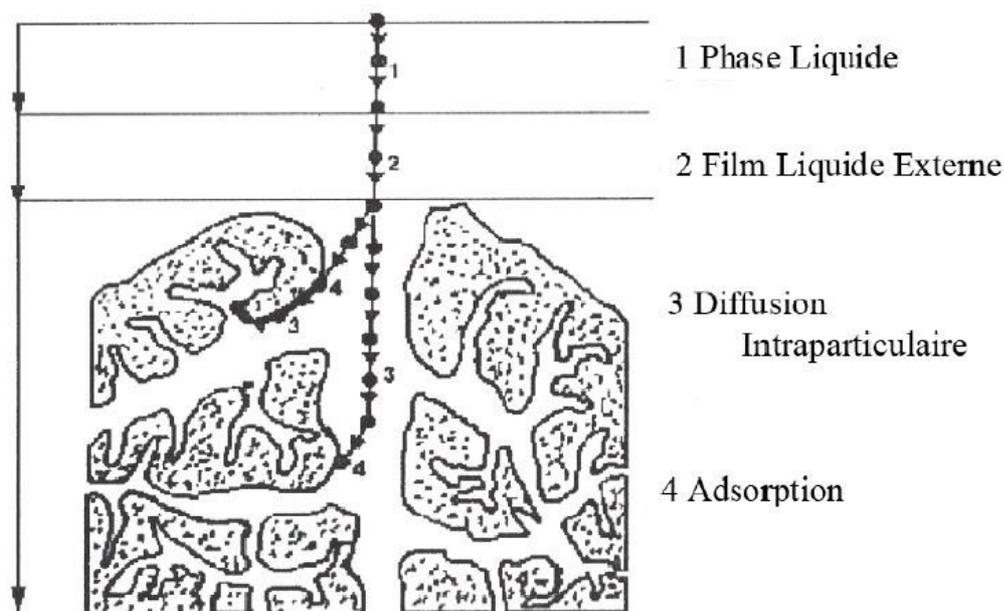


Figure I-01: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [01].

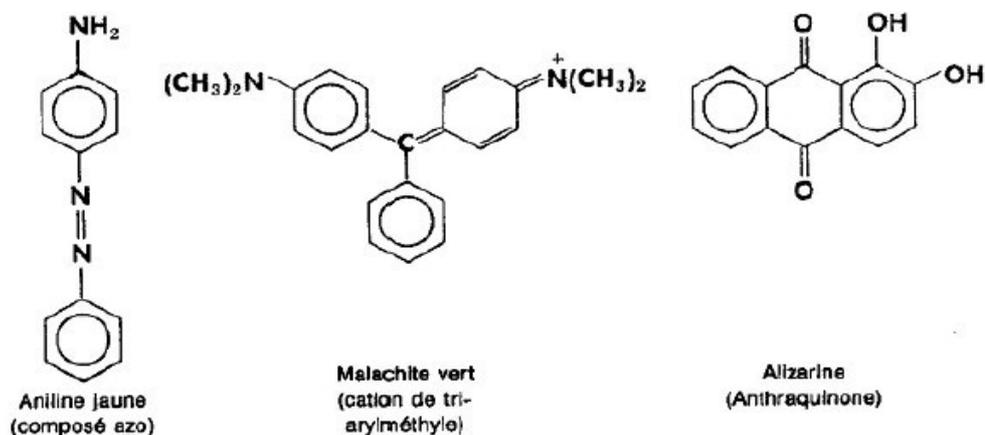


Figure I-02: Structure chimique de quelques colorants [02]

Les colorants rejetés par les industries textiles sont peu ou pas biodégradables et résistent bien aux traitements classiques d'épuration. Ils créent surtout une nuisance visuelle dans les eaux contaminées bien qu'un certain nombre d'entre eux est mutagène et cancérigène [03].

**I-1 Définition:**

Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique [04].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande et plus la couleur sera intense (Tableau 2). D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes [05].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-N=O)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyl (=C=O)	Amine tertiaire (-NR <sub>2</sub> )
Vinyl (-CH=CH-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO <sub>2</sub> )	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Donneurs d'électrons (-Cl)

**Tableau I-01:** Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [06]

Les chromophores sont des groupes aromatiques, conjugués, comportant des liaisons non-liantes ou des complexes de métaux de transition.

**I-1-1 colorants naturels:**

Ils sont trouvés généralement dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits).

On les trouve à l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines, exemple : garance, cochenille, indigo, pourpre

## **I-1-2 colorants synthétisés:**

Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène) [07]. Ils sont largement utilisés dans les industries grâce à la facilité de leurs synthèse, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux celles naturels [08].

Actuellement, les producteurs de matières colorantes déposent des marques protégées qui ne donnent aucune indication sur la structure, mais caractérisent la nuance et la procédure d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code qui permet d'insister sur une nuance (par exemple : R=Red ; Y=Yelow ou G= Green ; B=Bleu; 2B= more Bleu, etc.) ou une qualité (L=résistant à la lumière) [09].

## **I-2 Classification des colorants:**

Tous les composés aromatiques absorbent l'énergie électromagnétique mais seulement ceux qui ont la capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 400 à 800 nm). ces colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores (groupes aromatiques conjugués, comportant des liaisons non liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition), auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, peryléne, etc).

Lorsque le nombre de noyau aromatique augment, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons diminue tandis que l'activité des électrons ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, ...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système P, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [10]. Les chromophores et auxochromes habituels sont résumés dans le **tableau I-01**[11]. La classification des colorants peut être faite selon leur constitution chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoides etc.)

### **I-2-1 Classification technologique:**

La classification technologique permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant, et donc ses domaines d'utilisation, ses propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation ...). Il est souvent difficile de connaître la composition chimique des colorants car la

confidentialité sur la composition chimique est généralement préservée. Cette classification comprend trois éléments:

- Le nom générique de la classe d'application;
- La couleur;
- Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au "colore index"

## I-2-2 Classification chimique:

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore.

### I-2-2-1 Les colorants azoïques:

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [12]. Or ces composés organiques cancérogènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [13].

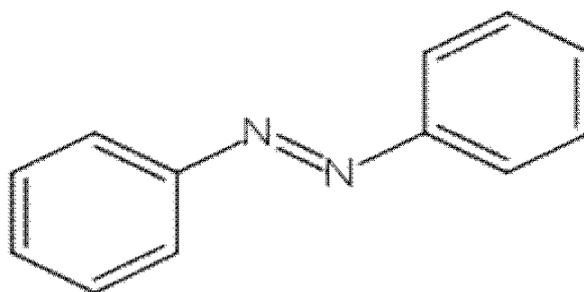
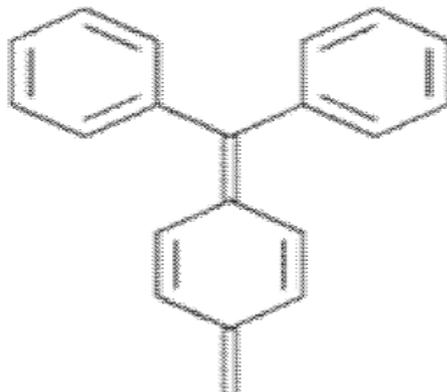


Figure I-03: structure du colorant azoïque

### I-2-2-2 Les colorants triphénylméthanes:

Les colorants triphénylméthanes dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent

la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthane sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille.



**Figure I-04:** structure du colorant triphénylméthane

### **I-2-2-3 Colorants anthraquinoniques:**

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose [14].

### **I-2-2-4 Colorants indigoïdes:**

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénisés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. [15].

### **I-2-2-5 Colorants nitrés et nitrosés:**

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

**I-2-3 Classification tinctoriale:**

**I-2-3-1 Colorants basiques ou cationiques:**

Sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Ils appartiennent à des classes chimiques très différentes telles que les azoïques, les dérivés du di et triphénylméthane. Ces colorants ont reçu le nom de colorants cationiques, mais présentent des structures différentes [16,17]. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres.

**I-2-3-2 Colorants acides ou anioniques:**

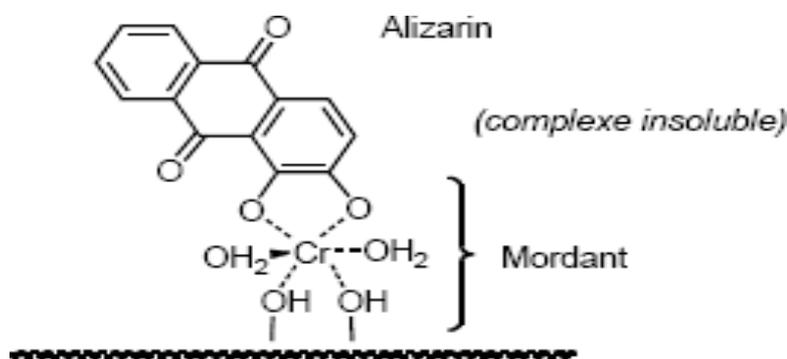
Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonâtes ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textile [18,17].

**I-2-3-3 Colorants directs ou substantifs:**

les colorants directs sont des colorants à caractères anioniques. Ils sont utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière. la majorité de ces colorants sont utilisés à la teinture des tissus de doublures [19].

**I-2-3-4 Colorants à mordants:**

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel métallique tel que l'aluminium, le chrome, le cobalt, le cuivre, le nickel ou le fer pour donner différents complexes colorés [20].



**Figure I-05:** Comportement du colorant à mordant en présence du textile.

### I-3 impacts environnementaux:

Plusieurs colorants sont visibles dans les milieux aqueux même à des très faibles concentrations (< 1 mg.L<sup>-1</sup>). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels [21]. Le rejet de ces eaux colorées dans l'écosystème est une source de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un risque potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

#### I-3-1 Normes algérienne:

La législation sur les rejets d'eaux résiduaires devient de plus en plus stricte. Le gouvernement Algérien est doté d'une réglementation 06-141 sur les rejets d'effluents textiles dans le milieu aquatique [22]. Le tableau suivant précise les limites algériennes de ces rejets.

Paramètre	Unité	Valeurs limites	Tolérance aux valeurs limites anciennes installations
Température	°C	30	35
Ph	-	6,5-8,5	6-9
DBO5	mg.L <sup>-1</sup>	150	200
DCO	mg.L <sup>-1</sup>	250	300
Matière décantable	mg.L <sup>-1</sup>	0,4	0,5
Matière non dissoute	mg.L <sup>-1</sup>	30	40
Oxydabilité	mg.L <sup>-1</sup>	100	120
Permanganate	mg.L <sup>-1</sup>	20	25

**Tableau I-02:** Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles.

**Références:**

- [01] Robert D., Parra S., Pulgarin C., Krzton A., Weber J.V., *Appl. Surf. Sci*, Vol 167, 2000.
- [02] Zouhaier Romdhani, *Colorimétrie et Chimie des Colorants Généralités et applications*, Presses Académiques Francophones, 2015.
- [03] F. Ramade, « Dictionnaire encyclopédique des pollutions ». Editions Ediscience International, Paris, 110. 2000.
- [04] J. Majault, « Textiles chimiques, fibres modernes». Editions Eyrolles, 2011.
- [05] Capon M., Courilleu V., Valette C. *Chimie des couleurs et des odeurs*, Nantes, Culture et technique. 1999.
- [06] Zhenwang L., Zhenlu C., Jianyan L. 15th World Conference on Non-Destructive Testing, October, Rome. 2000.
- [07] lahrichi, p. M. A., ouazzani, p. M. F., misbahi, p. M. K., & kandri, p. M. N. I. Présenté par: Janati Samir.
- [08] Griffiths, J. (1984). Developments in the light absorption properties of dyes-color and photochemical reactions. In *Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes* (pp. 1-30). Society of Chemistry Industry Oxford.
- [09] Heinrich, Z. (1991). *Color chemistry: Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments*. New York: VCH.
- [10] Zhenwang L, Zhenlu C, Jianyan L, The PT dyemolecular structure and itschromophoric luminescences mechanism. 15th Word Conference on Non-destructive Testing, 15-21 October2000 Rome.
- [11] Guivarch E. traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée <Electro-Fenton> Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de doctorat de l'université de Marne- la Vallée, 2004
- [12] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, *J. Photochem. Photobiol. A: chem.* 140 (2001) 87-92.
- [13] U. Pagga, D. Brown, *Chemosphere* 15(4) (1986) 479-491.
- [14] Carolin Fleischmann, Melanie Lievenbrück, and Helmut Ritter, *Polymers and Dyes: Developments and Applications*, *Polymers* 7, 2015.

[15] A. Guillemonat, Chimie organique, A. Colin.. 1970.

[16] RAY-CASTRO, C; LODEIRO, P. Propriétés acide-base de biomasse d'algue, Un modèle reflétant des effets électrostatiques et hétérogénéité chimique. *Entour. Scien. Technol.* 37, 2003, p. 5159-5167.

[17] MAATHER, F; SAWALHA, R; PERALTA-VIDEA, J; ROMERO-GONZA'LEZ, J; DUARTE-GARDEA, M; JORGE, L; GARDEA, T. Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*). *J. Chem. Thermo.* 39, 2007, p. 488–492.

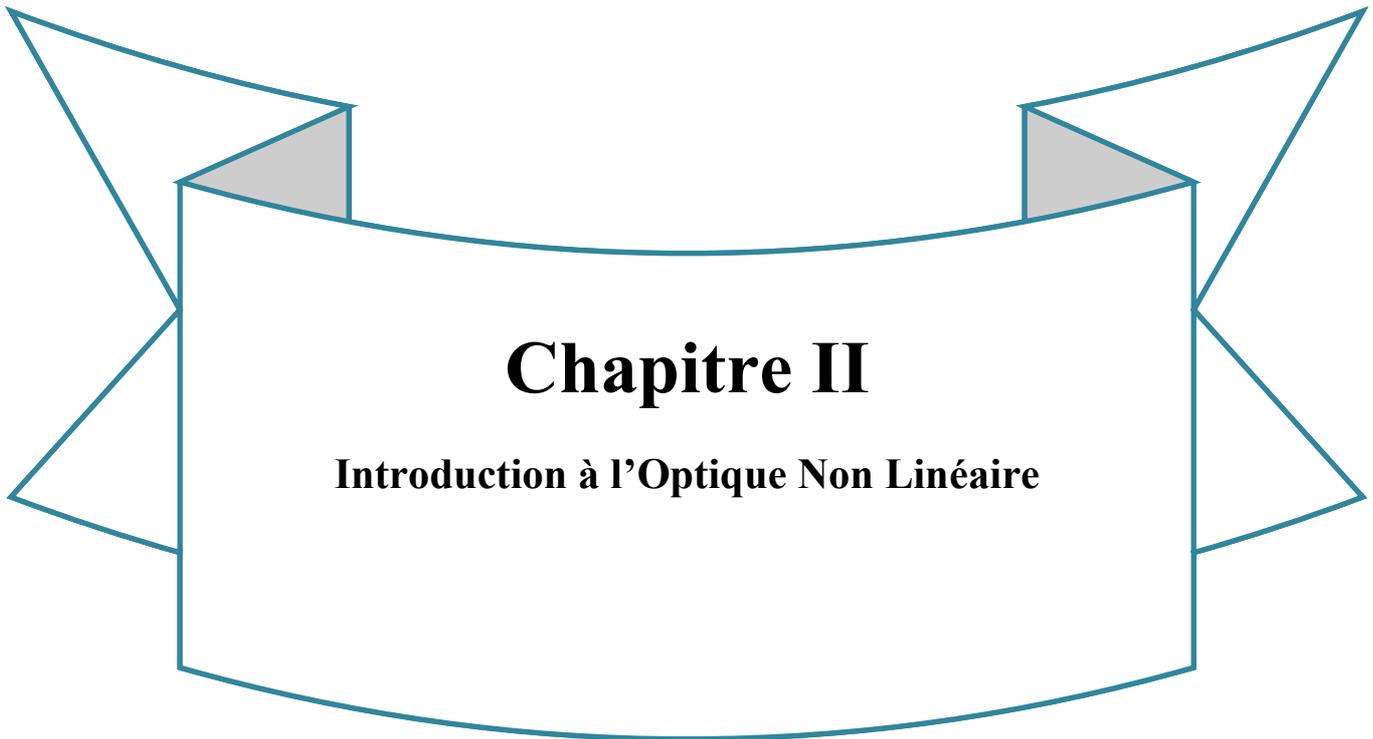
[18] GUILLARD, C; DISDIER, J; MONNET, C; DUSSAUD, J; MALATO, S; BLANCO, J; MALDONADO, M.I; HERRMANN, J.M. *Appli. Catal. B: Environ.* 46, 2003, p. 319-332.

[19] Rosenberg, N., Rousselin, X., & Gervais, P. (1988). Rhinite et asthme professionnels aux colorants réactifs. *Documents pour le Médecin du Travail*, 34, 111-114.

[20] Hiemstra, T., & Van Riemsdijk, W. H. (1996). A surface structural approach to ion adsorption: the charge distribution (CD) model. *Journal of colloid and interface science*, 179(2), 488-508.

[21] Nozet, H., & Majault, J. (1976). *Textiles chimiques: fibres modernes*. Eyrolles.

[22] Capon, M., Courilleau-Haverlant, V., & Valette, C. (1993). *Chimie des couleurs et des odeurs. Cultures et techniques*.



# **Chapitre II**

**Introduction à l'Optique Non Linéaire**

# Chapitre II

## Table des matières

### Chapitre II

#### Introduction à l'Optique Non Linéaire

Introduction.....	25
II-1 Rappels d'optique linéaire.....	26
II-2 Définition de l'optique non linéaire.....	26
II-2-1 Origine de la non linéarité optique et notion de polarisation.....	27
II-2-2 Équation de propagation d'onde dans un matériau nonlinéair.....	32
II-2-3 L'optique non linéaire quadratique.....	33
II-2-4 Réponses optiques non linéaires.....	33
II-3 Principe d'optique non linéaire.....	35
II-3-1 Polarisation.....	35
II-3-1-1 la polarisation linéaire.....	35
II-3-1-2 Polarisation non-linéaire.....	36
❖ Polarisation microscopique.....	36
❖ Polarisation macroscopique.....	37
II-3-2 Susceptibilités non linéaires.....	40

---

II-3-2-1 Susceptibilité non linéaire du deuxième ordre.....	40
II-3-2-2 Susceptibilité non linéaire du troisième ordre.....	42
II-4 Hyperpolarisation d'ONL.....	44
II-5 Théorie d'optique non linéaire.....	45
Références du chapitre II.....	47

**Introduction:**

Le domaine de la physique appelé optique traite l'interaction de la lumière avec la matière. Dans la nature, on observe, en général, que cette interaction ne dépend pas de l'intensité de l'illumination. Les ondes lumineuses sont alors de faible intensité et n'interagissent pas entre elles lorsqu'elles pénètrent et se propagent dans un milieu. Ceci est le domaine de l'optique dite linéaire. Lorsque la lumière devient plus intense, les propriétés optiques commencent à dépendre de l'intensité et d'autres caractéristiques de l'illumination. C'est le domaine de l'optique non linéaire noté aussi ONL.

Ce vaste domaine représente l'étude des phénomènes qui se produisent comme une conséquence de la modification des propriétés optiques d'un système matériel par la présence de lumière. Typiquement, la lumière laser ne soit suffisamment intense pour modifier les propriétés optiques d'un matériau. En fait, le début de l'apparition du domaine d'optique non linéaire est né avec la découverte de la génération de second harmonique par Franken et ses collaborateurs en 1961, peu après la démonstration du premier laser de travail par Maiman en 1960.

Ce groupe (Franken et al.), a mis en évidence ce phénomène en générant à travers un cristal de quartz la seconde harmonique à environ 347,2 nm d'un laser à rubis pulsé d'une longueur d'onde de 694,3 nm [01,02].

Par la suite, de nombreuses études ont porté sur les effets optiques non linéaires permettant de comprendre de mieux en mieux ces effets et donc ce domaine a continué à réaliser des progrès aussi bien en physique fondamentale que pour des applications pratiques. La description générale des propriétés optiques non-linéaires s'appuie principalement sur les ouvrages de R.L. Sutherland "Handbook of Nonlinear Optics" [3], Y.R. Shen "The principles of nonlinear optics" [04] et Robert W. Boyd "Nonlinear Optics" [05]. Ce dernier a récemment mené de nombreuses études théoriques sur le comportement non-linéaire des matériaux que nous traiterons ultérieurement.

Cette partie est organisée de la façon suivante: nous commencerons par rappeler les principes de base et le formalisme de l'optique non linéaire en utilisant comme point de départ les équations de Maxwell. Nous nous intéresserons ensuite plus particulièrement aux processus non linéaires du second ordre et aux propriétés de la susceptibilité non linéaire d'ordre 2, puis aux processus non linéaires du troisième ordre et aux particularités de la susceptibilité non linéaire d'ordre 3.

**II-1 Rappels d'optique linéaire:**

Le domaine de l'optique est en évolution permanente. En effet, chaque année des progrès sur le traitement des lois de la lumière ainsi que sur les comportements et les propriétés sont réalisés. Ce domaine est intéressant dans plusieurs secteurs tels que la médecine, le secteur militaire, le traitement des données, ...

L'optique se dissocie en deux sous-domaines: l'optique non linéaire qui est le résultat d'une interaction entre un matériau et une lumière avec un champ non négligeable par rapport à l'amplitude du champ électrique atomique ( $\approx 10^{10}Vm^{-1}$ ) et l'optique linéaire qui représente le résultat des interactions entre la matière et un champ inférieur au champ électrique atomique. Les phénomènes de l'optique linéaire sont nombreux, parmi eux il y a la diffusion, la réfraction, la réflexion, etc. Dans ce cas, l'intensité lumineuse transmise est proportionnelle à l'intensité lumineuse incidente. C'est ce qui est représenté par la loi de Beer-Lambert qui est une relation empirique reliant l'absorption de la lumière aux propriétés du milieu qu'elle traverse et peut s'exprimer sous la forme suivante:

$$I = I_0e^{-\alpha l} \tag{II.1}$$

Où  $\alpha$  désigne le coefficient d'absorption linéaire du milieu (en  $cm^{-1}$ ) et  $l$  représente l'épaisseur du milieu traversé (en cm).

On peut également exprimer la loi de Beer-Lambert dans un milieu homogène et isotrope par cette expression qui relie l'absorbance à la transmittance:

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log(T) = \epsilon l C \tag{II.2}$$

Où  $A$  est l'absorbance (sans unité),  $T$  désigne la transmittance de la solution (sans unité),  $\epsilon$  est le coefficient d'extinction molaire (en  $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ ) s'exprimant par une longueur d'onde et une transmittance donnée, et  $C$  représente la concentration molaire de la solution (en  $mol.L^{-1}$ ).

**II-2 Définition de l'optique non linéaire:**

L'optique est une partie de l'électromagnétisme étudié par Maxwell qui a vérifié que l'induction des ondes hertziennes, et de la lumière, sont des phénomènes qui ont une même origine: les ondes électromagnétiques, correspondant à l'oscillation du champ électrique et du champ magnétique. L'Optique

Non Linéaire (ONL) correspond à l'étude de la réponse optique des matériaux lorsqu'ils sont soumis à une radiation très intense, Lorsque la matière est soumise à un champ électrique oscillant  $E$ , les charges positives sont entraînées dans le sens du champ alors que les charges négatives sont entraînées dans les sens inverse du champ induisant un dipôle oscillant. Dans le cas de fréquences élevées, on peut considérer que seuls les électrons sont animés, les noyaux restant fixes. Lorsqu'une onde lumineuse peu intense se propage dans un matériau, elle excite les électrons du milieu qui vibrent à la même fréquence que l'excitation, et qui remettent ensuite une onde de même fréquence optique, la polarisation  $P$  reste proportionnelle au champ  $E$ , C'est le domaine de l'optique linéaire. Dans ce cas, la polarisation macroscopique induite par l'onde optique s'exprime de façon linéaire en fonction du champ électrique sous la forme.

$$P = \epsilon_0 \chi^{(1)} E \tag{II.3}$$

$$P = P_0 + \epsilon_0 \cdot \chi^{(1)} \cdot E \tag{II.4}$$

Avec:  $\epsilon_0$  la permittivité du vide et  $\chi^{(1)}$  la susceptibilité électrique linéaire du matériau (un tenseur d'ordre un).

Les fortes intensités lumineuses émises par les lasers provoquent une anharmonicité des mouvements de vibration des électrons autour de leurs positions d'équilibre. L'électron réémet donc des ondes de fréquences différentes de celles de son excitation. La polarisation dévie alors du régime linéaire. La réponse est dite «non linéaire». La polarisation  $P$  doit alors Être développée en fonction des puissances croissantes du champ électrique.

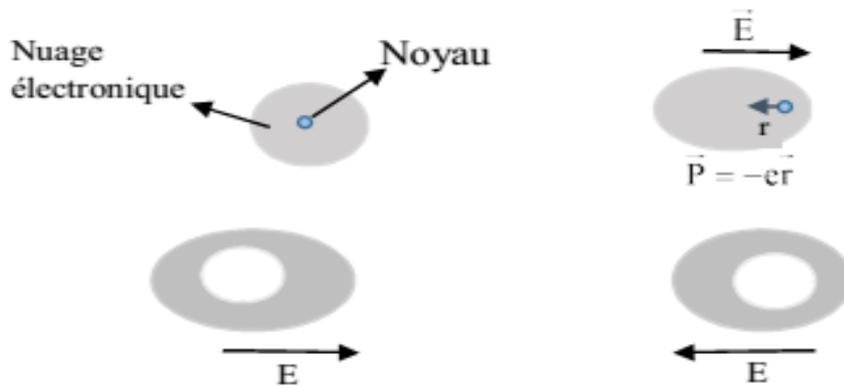
$$P = P_{(0)} + \epsilon_{(0)} (\chi^{(1)} \cdot E + \chi^{(2)} \cdot E \times E + \chi^{(3)} \cdot E \times E \times E \dots) \tag{II.5}$$

$$P = P_{(0)} + P^{(1)} + P^{(2)} + P^{(3)} = P^{(L)} + P^{(NL)} \tag{II.6}$$

### II-2-1 Origine de la non linéarité optique et notion de polarisation:

Les matériaux étudiés en optique sont souvent considérés comme un ensemble de particules chargées: des électrons et des ions (noyaux des atomes). Lorsqu'un milieu est soumis à un champ électrique oscillant  $E$  (voir **Figure II-01**), les charges positives sont entraînées dans le sens du champ alors que les charges négatives ( $e$ ) sont entraînées dans le sens inverse, créant ainsi un dipôle oscillant. Dans le cas d'une excitation faible, le déplacement des électrons peut être représenté par un simple dipôle microscopique

oscillant, proportionnel au champ, ce qui conduit à la génération d'une polarisation linéaire au niveau macroscopique.



**Figure II-01:** Représentation schématique de la déformation du nuage électronique d'une molécule soumise à un champ électrique oscillant.  $r$ : déplacement.

Il existe 3 mécanismes de polarisation:

- Polarisation électronique : cette polarisation est liée à la modification de la répartition des charges internes à chaque atome ou ion.
- Polarisation atomique : cette polarisation concerne les déplacements des atomes ou des ions par rapport à leurs positions d'équilibre dans l'édifice auquel ils appartiennent (molécule ou réseau cristallin).
- Polarisation d'orientation : celle-ci concerne les édifices atomiques ou moléculaires possédant un moment dipolaire permanent.

L'hypothèse de linéarité du milieu optique traversé par la lumière admet des conséquences importantes:

- Le champ électromagnétique suit le principe de superposition (si deux champs peuvent se propager dans le milieu, alors il en est de même de toute combinaison linéaire de ces deux champs).
- L'indice de réfraction du milieu est indépendant de l'intensité de la lumière.

- La pulsation de la lumière est inchangée lorsqu'elle traverse le milieu.
  
- Deux faisceaux de lumière traversant la même région d'un milieu linéaire n'interagissent pas entre eux et se propagent comme si l'autre était absent du milieu (conséquence du principe de superposition).

Cependant, si le champ électrique de l'onde lumineuse est beaucoup plus intense (de l'ordre des forces de cohésion atomiques) c.à.d. si le champ appliqué n'est plus négligeable devant le champ atomique ( $>10^{10}$  V/m), on parle d'ONL. L'approximation linéaire n'est plus valable lorsque le champ électromagnétique devient très intense. Cette forte intensité donne lieu à une polarisation NL dans le matériau.

De nouvelles propriétés optiques ont ainsi pu être révélées:

- L'indice de réfraction varie avec l'intensité lumineuse.
  
- La lumière peut changer de pulsation. Elle peut par exemple passer du rouge au bleu lorsqu'elle traverse un milieu NL.
  
- Deux faisceaux lumineux peuvent interagir dans un milieu matériel NL.

Lorsqu'on parle de l'optique NL, la propriété de non linéarité concerne le milieu traversé par la lumière et non pas la lumière elle-même. Aucun phénomène NL ne peut apparaître quand la lumière se propage en espace libre.

La réponse d'un matériau soumis à un champ intense est d'induire une polarisation microscopique résultante (moment dipolaire); cette dernière est alors développée en fonction de champ électrique local:

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_0 + \boldsymbol{\alpha}E + \boldsymbol{\beta}E^2 + \boldsymbol{\gamma}E^3 + \dots \quad (\text{II.7})$$

Où  $\boldsymbol{\mu}_0$  est le moment dipolaire permanent,  $\boldsymbol{\alpha}$  la polarisabilité linéaire,  $\boldsymbol{\beta}$  et  $\boldsymbol{\gamma}$  sont les polarisabilités du 2ème et du 3ème ordre, respectivement.

Dans le cas où on considère le matériau comme une distribution volumique de dipôles induits, la polarisation macroscopique  $\boldsymbol{P}$  est définie comme la résultante de tous les dipôles microscopiques et elle

s'exprime de la même façon que pour la polarisation microscopique, par un développement en série de Taylor en fonction de l'intensité de l'onde lumineuse incidente [06,07,08]:

$$\bar{P} = \epsilon_0(\chi^{(1)}\bar{E}(\omega) + \chi^{(2)}\bar{E}(\omega)\bar{E}(\omega) + \chi^{(3)}\bar{E}(\omega)\bar{E}(\omega)\bar{E}(\omega)+\dots) \tag{II.8}$$

Où  $\epsilon_0$  est la permittivité de vide.

Le premier terme décrit les phénomènes linéaires (réfraction, réflexion, diffraction); il rend compte des propriétés linéaires du matériau:

- Indice de réfraction :  $n = \text{Re}(\sqrt{1 + \chi^{(1)}})$

- Absorption linéaire :  $\alpha = \text{Im}(\sqrt{1 + \chi^{(1)}})$

Le deuxième terme correspond aux effets NL de deuxième ordre tels que la génération de seconde harmonique. Ces effets dépendent fortement de la symétrie du milieu. On peut préciser que les effets liés aux non linéarités d'ordre 2 (plus généralement les effets NL d'ordre pair) n'existent pas dans un milieu centro-symétrique. En effet, si le milieu considéré est centro-symétrique, la polarisation induite par le champ  $\bar{E}$  doit être opposée à celle induite par un champ  $-\bar{E}$ :  $\overline{P^{NL}(\bar{E})} = -\overline{P^{NL}(-\bar{E})} \Rightarrow \chi^{(2)}\bar{E}\bar{E} = -\chi^{(2)}\bar{E}\bar{E} \Rightarrow \chi^{(2)} = 0$  Dans ce cas, la susceptibilité d'ordre 2 ne peut être que nulle.

Le troisième terme correspond à l'effet NL de troisième ordre tel que la génération de troisième harmonique, la diffusion Raman stimulée, etc. Ces effets ne dépendent pas de la symétrie du milieu.

Le terme  $\chi^{(1)}$  est nommé tenseur de susceptibilité linéaire. Les termes  $\chi^{(2)}$  et  $\chi^{(3)}$  sont les tenseurs de susceptibilité quadratique et cubique, respectivement.  $\chi^{(1)}$  est une grandeur sans dimension qui est de l'ordre de l'unité,  $\chi^{(2)}$  a la dimension de l'inverse du champ électrique (m/V),  $\chi^{(3)}$  a la dimension de l'inverse du carré du champ dont l'unité est m<sup>2</sup>/V<sup>2</sup>.

La polarisation est donc la somme d'une polarisation linéaire et d'une polarisation NL. La partie NL fait intervenir les susceptibilités NL optiques  $\chi^{(n)}$  qui sont des tenseurs de rang n+1.

Dans le cas d'une propagation d'une onde électromagnétique monochromatique plane  $E(t)$  de pulsation  $\omega$  de la forme:

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t - kz) \tag{II.9}$$

$$\vec{P} = \epsilon_0 \left( \chi^{(1)} E(t) + \chi^{(2)} E^2(t) + \chi^{(3)} E^3(t) \right) \tag{II.10}$$

$$\vec{P} = \epsilon_0 \left( \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - kz) + \chi^{(2)} E_0^2 \cos^2(\omega t - kz) + \chi^{(3)} E_0^3 \cos^3(\omega t - kz) \right) \tag{II.11}$$

En utilisant les identités trigonométriques appropriées de  $\cos^2(\omega t)$  et  $\cos^3(\omega t)$ , il vient:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \left( \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - kz) + \chi^{(2)} E_0^2 \frac{1}{2} [1 + \cos(2\omega t - 2kz)] + \chi^{(3)} E_0^3 \left[ \frac{3}{4} \cos(\omega t - kz) + \frac{1}{4} \cos(3\omega t - 3kz) \right] \right) \tag{II.12}$$

On obtient ainsi de nouvelles composantes fréquentielles dues à la polarisation NL:

- $2\omega$  : Génération de seconde harmonique.
- $3\omega$  : Génération de troisième harmonique.

Par conséquent, les phénomènes optiques NLs peuvent être visualisés comme un processus de mélange d'ondes, où les ondes échangent leurs énergies entre elles à travers le matériau NL. En général, les phénomènes NL du second ordre peuvent être décrits par l'étude de l'interaction de deux ondes de fréquences différentes  $\omega_1$  et  $\omega_2$  qui génèrent une troisième onde de fréquence  $\omega_3$ .

De même, pour les phénomènes NL du troisième ordre, il faut considérer trois ondes qui interagissent. Le tableau suivant illustre quelques propriétés des effets linéaires et NL:

Ordre	Tenseur	Effets	Application
1	$\chi^{(1)}$	Absorption et émission linéaires, Réfraction	fibres optiques
2	$\chi^{(2)}$	Génération de seconde harmonique: $2\omega$ ; $\omega, \omega$ Transposition de fréquence $\omega_3$ ; $-\omega_1, \pm\omega_2$ Effet Pockels: $(\omega ; \omega, 0)$	Doubleurs de fréquences Amplification et oscillateur paramétrique optique Modulateurs électro-optiques
3	$\chi^{(3)}$	Génération de troisième harmonique $3\omega$ ; $\omega, \omega, \omega$ Mélanges à 4 ondes $\omega_4$ ; $\omega_1, \pm\omega_2, \pm\omega_3$ Effet Kerr optique $(\omega ; \omega, -\omega, \omega)$	Spectroscopie Effet Raman stimulé Portes optiques ultra-rapides

**Tableau II-01:** Principaux phénomènes linéaires et non linéaires et quelques applications.

### II-2-2 Équation de propagation d'onde dans un matériau non linéaire:

Lorsqu'une onde électromagnétique se propage dans un milieu matériel, elle est décrite suivant les équations de Maxwell. Le milieu étudié étant sans charges et électriquement neutre, les équations de Maxwell s'écrivent sous la forme simplifiée suivante:

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \times \vec{E} &= \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \vec{\nabla} \times \vec{H} &= \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{D} &= 0 \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{B} &= 0\end{aligned}\tag{II.13}$$

Ces équations sont complétées par les équations de constitution sous la forme:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \text{ et } \vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M}\tag{II.14}$$

Où  $\vec{E}$  est le champ électrique,  $\vec{B}$  désigne le champ d'induction magnétique,  $\vec{D}$  est le déplacement électrique,  $\vec{H}$  est le champ magnétique,  $\vec{P}$  et  $\vec{M}$  désignent respectivement les polarisations électriques et magnétique. représente la perméabilité de vide.

Les milieux étudiés étant des diélectriques non magnétiques ( $\vec{M}$  est nul), on peut déduire des équations précédentes la relation suivante:

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E} + \frac{1}{c^2 \epsilon_0} \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2} = \mathbf{0}\tag{II.15}$$

Où  $c=(3 \times 10^8 \text{ms}^{-1})$  est la vitesse de la lumière dans le vide telle que  $\epsilon_0 \mu_0 c^2 = 1$ , En remplaçant le vecteur de déplacement électrique  $\vec{D}$  par son expression, on obtient l'équation d'onde en ONL:

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2}\tag{II.16}$$

La polarisation  $\vec{P}$  est la somme d'une polarisation linéaire et  $P_L$  d'une polarisation non linéaire  $P_{NL}$ :

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = -\mu_0 \frac{\partial^2 (\vec{P}_L + \vec{P}_{NL})}{\partial t^2} \quad (\text{II.17})$$

L'Eq(II.17) est appelé équation d'onde NL, elle possède la même forme que l'équation d'onde connue, mais elle présente un terme source lié à la polarisation NL créé sous l'effet d'un champ exciteur très intense. Cette polarisation apparaît comme un terme de perturbation dans l'équation de propagation de la lumière.

### II-2-3 L'optique non linéaire quadratique:

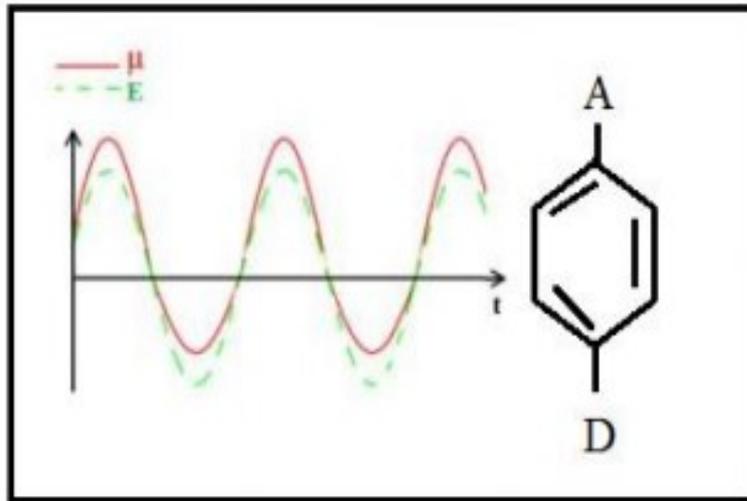
L'optique non linéaire quadratique correspond au troisième terme de l'équation (II-6), c'est le plus facile à mettre en œuvre. Dans ce cas, les ondes cohérentes excitées dans le milieu auront des fréquences produites par un mélange de fréquences [09]. L'optique non-linéaire quadratique concerne plus particulièrement les phénomènes liés à l'interaction de deux champs électriques de pulsation  $\omega_1$  et  $\omega_2$  avec un matériau non linéaire, La polarisation non linéaire s'écrit dans ces conditions:

$$P_i^{nl} = \epsilon_0 \sum_j k \chi_{ij}^{(2)} E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) \quad (\text{II.18})$$

Cette polarisation induite possède des composantes qui oscillent à de multiples fréquences qui ne sont en réalité que des combinaisons de fréquences (sommées, différences) des ondes incidentes. Elle agit donc comme une source des nouveaux champs électriques oscillants à des nouvelles fréquences.

### II-2-4 Réponses optiques non linéaires:

En appliquant un champ électromagnétique plus intense générant des énergies proches de celle des interactions coulombiennes Noyau/Électrons, l'oscillation devient anharmonique (asymétrique). Dans le cas de l'exemple d'une molécule constituée d'un groupement accepteur d'électrons (A) et d'un groupement donneur d'électrons (D) reliés par un système de liaisons  $\pi$  délocalisées, le non linéarité de la réponse peut s'illustrer par une différence de la délocalisation électronique lors de l'excitation par un champ oscillant.



**Figure II-02:** Représentation qualitative de non linéarité de la réponse d'un matériau  $\mu$  sous l'effet d'un champ électromagnétique intense  $E$ .

- Si la réponse du milieu est non linéaire, on généralise la relation :

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E} \quad (\text{II.3})$$

Par un développement limité:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E} + \epsilon_0 \chi^{(2)} \mathbf{E}^2 + \epsilon_0 \chi^{(3)} \mathbf{E}^3 + \dots \quad (\text{II.19})$$

$\mathbf{P}_{(1)} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E}$  Polarisation linéaire du 1er ordre.

$\mathbf{P}_{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} \mathbf{E}^2$  Polarisation non linéaire d'ordre 2.

$$P_{(3)} = \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3 \text{ Polarisation non linéaire d'ordre 3.}$$

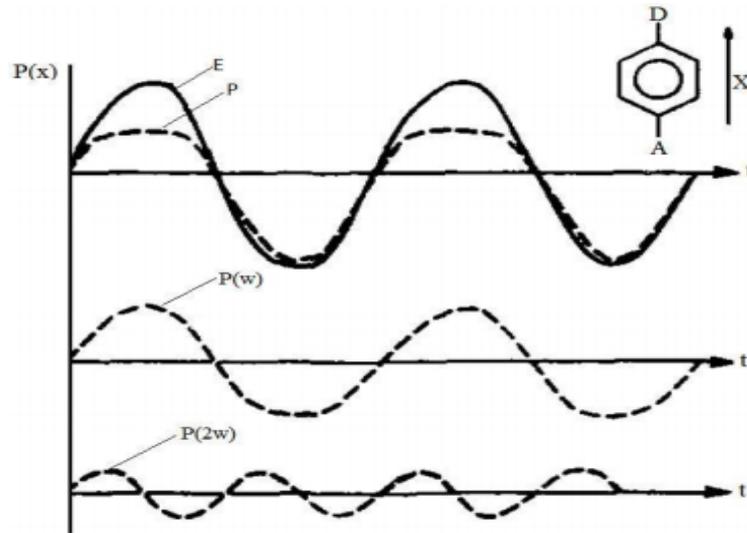


Figure II-03: Polarisation en fonction de champ électromagnétique d'intensité w.

### II-3 Principe d'optique non linéaire:

#### II-3-1 -Polarisation:

On parle d'optique non-linéaire dans le cas de phénomènes optiques pour lesquels la relation entre la polarisation volumique  $P$  ou le déplacement  $D$  et le champ électrique  $E$  n'est plus linéaire. Ceci se produit lorsque le champ électrique de l'onde électromagnétique est proche du champ électrique dans les atomes. La polarisabilité correspond à la réponse linéaire du moment dipolaire de la molécule, alors que les première et deuxième hyper polarisabilité son associé aux réponses quadratiques et cubiques de ce moment dipolaire.

##### II-3-1-1 la polarisation linéaire:

L'irradiation d'un matériau anisotrope par une onde lumineuse caractérisée par un champ électrique  $E$  [ $V.m^{-1}$ ] associé à un champ magnétique  $H$  [ $A.m^{-1}$ ], donne naissance à la déformation du nuage électronique par la force coulombienne, ce qui engendre une polarisation induite. Cette dernière prend le caractère linéaire dans le cas où le champ électrique de l'onde lumineuse est faible ( $E < 10^5 V.m^{-1}$ ) par rapport aux champs électriques des électrons de valence ( $10^{10}$  à  $10^{11} V.m^{-1}$ ) [10]. Est exprimée par la polarisation:

$$P = \alpha E \tag{II.20}$$

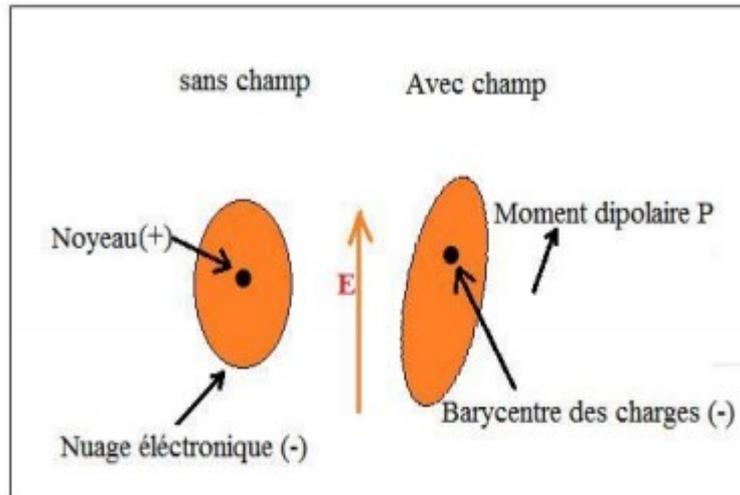


Figure II.04: Effet d'un champ électrique sur un atome et son nuage électronique.

### II-3-1-2 Polarisation non-linéaire:

L'interaction du champ électrique  $E$  d'une onde lumineuse et d'un milieu diélectrique (supposé non magnétique) est gouvernée par la polarisation  $P$ . Cette polarisation représente la densité de moment dipolaire électrique par unité de volume et traduit le déplacement des charges faiblement liées du milieu sous l'influence du champ électrique. Lorsque ce champ est suffisamment intense ( $E \gg 10^5 \text{ V.m}^{-1}$ ) la réponse du milieu (donc la polarisation) est une fonction non-linéaire de l'excitation [10]. La polarisation ONL est déterminée au niveau macroscopique ou bien microscopique.

#### ❖ Polarisation microscopique:

Les susceptibilités  $\chi_{ijk}^{(n)}$  définies de manière macroscopique comme étant la réponse d'un milieu à un signal optique, peuvent être reliées aux paramètres moléculaires du milieu comme les niveaux d'énergie ou les moments dipolaires. Dans le cas d'un système constitué de  $N$  entités identiques soumises à l'excitation d'une irradiation optique et dans l'hypothèse où l'interaction entre chaque entité et la lumière est indépendante de l'interaction des autres (on néglige les interactions entre les dipôles induits), le système est considéré comme homogène et à réponse locale. A l'application des grandeurs microscopiques, le vecteur de la polarisation électrique non linéaire dans la fonction du champ électrique externe appliqué devient:

$$\vec{P} = (\alpha^* \vec{E}_{loc} + \beta^* \vec{E}_{loc}^2 + \gamma^* \vec{E}_{loc}^3 + \dots) \quad (\text{II.21})$$

où  $N$  désigne la densité volumique des particules (nombre de particules par unité de volume),  $\vec{E}_{loc}$  le champ électrique local,  $\alpha^*$  la polarisabilité linéaire,  $\beta^*$  l'hyperpolarisabilité optique du premier ordre et  $\gamma^*$  l'hyperpolarisabilité optique du second ordre (rencontrée souvent sous le terme  $\gamma$ ).

En appliquant l'approximation du champ local de Lorentz-Lorentz dans le cas d'un matériau supposé non polaire et isotrope, et dans le domaine des hautes fréquences ( $> 1$  THz), on obtient:

$$\vec{E}_{loc} = f_{\omega} \vec{E} \tag{II.22}$$

où  $f_{\omega}$  désigne le facteur de correction du champ électrique local de Lorentz intervenant au point où se trouve la molécule et exprimé par la relation suivante:

$$f_{\omega} = \frac{n_{\omega}^2 + 2}{3} \tag{II.23}$$

où  $n_{\omega}$  désigne l'indice de réfraction linéaire du milieu à la pulsation  $\omega$ . Dans le cas particulier d'un soluté dissous dans un solvant non polaire (à faible moment dipolaire) pour donner une solution, la relation entre l'hyperpolarisabilité optique du second ordre du soluté et la susceptibilité électrique non linéaire du troisième ordre de la solution peut s'exprimer par la relation suivante [11,12]:

$$\chi_{soluté}^{(3)} = \frac{\chi_{solution}^{(3)} M_{soluté}}{f_{\omega}^4 N_A C_{soluté}} \tag{II.24}$$

où  $M_{soluté}$  désigne la masse molaire du soluté,  $N_A$  la constante d'Avogadro ( $N_A \approx 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) et  $C_{soluté}$  la concentration massique du soluté.

❖ **Polarisation macroscopique:**

La bonne caractérisation de la polarisation d'un milieu est indispensable si l'on veut pouvoir modéliser correctement les processus non linéaires qui sont en jeu dans un dispositif expérimental. L'état de polarisation du milieu étudié dépend de l'onde électromagnétique incidente mais surtout de la susceptibilité, ou fonction réponse, du milieu. En effet, lorsque la lumière traverse un milieu matériel, il se produit des échanges d'énergie entre lumière et matière. Aux faibles intensités lumineuses, ces interactions se traduisent en particulier par la modification de la vitesse de phase de la lumière et par divers phénomènes de diffusion (Brillouin, Raman, Rayleigh).

L'interaction de la matière avec un champ électrique  $\vec{E}$  est liée à la force de Lorentz: les charges positives qui constituent la matière (noyaux) se déplacent sous l'action de cette force dans le sens du champ électrique alors que les charges négatives (électrons) se déplacent en sens inverse. L'action du champ consiste ainsi à écarter symétriquement de leur position d'équilibre, les charges de signe opposé. Le champ électrique induit donc des dipôles électriques et polarise la matière. La relation liant la polarisation au champ électrique s'écrit [13,14]:

$$\vec{P}_i(\vec{r}, t) = \chi_{ij}^{(1)} \vec{E}_j(\vec{r}, t) \quad (\text{II.25})$$

où  $\chi_{ij}^{(1)}$  désigne la susceptibilité électrique linéaire du milieu, souvent notée  $\chi$ . Dans ces conditions, la lumière se propage selon l'équation suivante:

$$\vec{\nabla}^2 \vec{E} - \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \mathbf{0} \quad (\text{II.26})$$

où  $\epsilon$  désigne la permittivité diélectrique ( $\epsilon = \mathbf{1} + 4\pi\chi$ ).

En considérant une onde plane monochromatique, les solutions de l'équation (II.26) sont du type:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{(i\vec{k}z - \omega t)} \quad (\text{II.27})$$

où l'amplitude du vecteur d'onde constant  $\vec{k}$  est désignée par la relation:

$$k^2 = \epsilon \frac{\omega^2}{c^2} \quad (\text{II.28})$$

Dans le cas d'un milieu sans perte,  $\chi$  et  $\epsilon$  sont réels. L'introduction de la vitesse de propagation dans le milieu par l'expression  $k^2 = \omega^2/v^2$  conduit à l'indice de réfraction linéaire  $n_0$  du milieu:

$$n_0 = \frac{c}{v} = \sqrt{\epsilon} \quad (\text{II.29})$$

D'après les termes de l'expression(II.25), il résulte de l'hypothèse de réponse locale et instantanée du milieu matériel que le moment dipolaire, induit au point  $\vec{r}$  et à l'instant  $t$ , dépend essentiellement de la valeur instantanée de l'intensité du champ électrique en ce point. Lorsque le champ électrique est celui de la lumière, il peut être modélisé comme une onde électromagnétique oscillant à très haute fréquence. Ce champ

électrique engendre alors la création d'un ensemble de dipôles oscillants à la fréquence optique. Si l'onde lumineuse est supposée assez intense pour que l'amplitude du champ électrique incident soit non négligeable face à l'amplitude du champ électrique atomique ( $\approx 10^{10} \text{ V.m}^{-1}$ ), alors le champ électrique incident écarte les charges de plus en plus loin de leur position d'équilibre. On peut faire une description simple de ce phénomène par une analogie mécanique en représentant cette liaison par un ressort reliant la masse du noyau à celle de l'électron. Lorsque l'on tire modérément et périodiquement sur ce ressort (on applique un champ électrique), l'allongement de ce dernier est proportionnel à la force appliquée (le moment dipolaire est proportionnel au champ électrique). Si l'on tire trop fort ou que la fréquence est résonnante avec celle du système, l'allongement devient une fonction non linéaire de la force appliquée. Dans ces conditions, la relation reliant l'allongement à la force peut être développée en puissances de la force. De même, dans le système d'unités CGS, la polarisation  $\vec{P}$  se développe en puissances du champ électrique comme [15,16, 17]:

$$\vec{P} = \vec{P}_l(\vec{r}, t) = \chi_{ij}^{(1)} E_j(\vec{r}, t) + \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k(\vec{r}, t) + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l(\vec{r}, t) + \dots \quad (\text{II.30})$$

où:

- $\chi_{ij}^{(1)}$  désigne la susceptibilité électrique linéaire du premier ordre (tenseur de rang 2) et décrit les phénomènes de l'optique linéaire (réflexion, réfraction et diffusion de la lumière, ...). Les parties réelle et imaginaire sont respectivement liées à l'indice de réfraction linéaire  $n_0$  et à l'absorption linéaire du matériau  $\alpha$ .
- $\chi_{ijk}^{(2)}$  la susceptibilité électrique non linéaire du second ordre (tenseur de rang 3 et nul dans des milieux centrosymétriques) et décrit les effets non linéaires du deuxième ordre (l'effet Pockels, la génération de second harmonique, ...).
- $\chi_{ijkl}^{(3)}$  la susceptibilité électrique non linéaire du troisième ordre (tenseur de rang 4) et décrit les effets non linéaires du troisième ordre. Les parties réelle et imaginaire sont respectivement liées à l'indice de réfraction non linéaire  $n_2$  et à l'absorption à deux photons  $\beta$  (l'effet Kerr optique, la génération de troisième harmonique, ...).
- $\chi_{ijkl}^{(n)}$  la susceptibilité électrique non linéaire du  $n^{\text{ième}}$  ordre (tenseur de rang n+1) et décrit les effets non linéaires du  $n^{\text{ième}}$  ordre.

➤ Et  $E_j, E_k, E_l$  les composantes spatiales de l'intensité du champ électrique.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés particulièrement aux termes  $\chi_{ijk}^{(2)}$  et  $\chi_{ijkl}^{(3)}$  qui représentent les interactions non linéaires du deuxième et troisième ordre. Ces interactions ont pu être observées seulement après l'apparition des premiers lasers car, auparavant, l'intensité des ondes lumineuses utilisées et disponibles était trop faible pour que ces interactions se manifestent. En 1961, Franken [18] a mis en évidence le premier phénomène ONL en obtenant la génération du second harmonique de l'émission d'un laser à rubis par un cristal de quartz avec un flux lumineux incident d'environ  $10 \text{ MW.cm}^{-2}$  (effet exprimé par  $\chi_{ijk}^{(2)}$ ). Ses travaux ont marqué le début d'une grande activité dans le domaine de l'ONL.

### II-3-2 Susceptibilités non linéaires:

#### II-3-2-1 Susceptibilité non linéaire du deuxième ordre:

La susceptibilité non linéaire d'ordre 2 est un tenseur de rang trois constitué de 27 composantes, qui sont représentées par une matrice tridimensionnelle de coefficients  $\chi_{ijk}^{(2)}$  suivant les axes du repère cartésien optique x, y et z. Elle représente les phénomènes de la génération de la seconde harmonique, la génération de la somme et de la différence de fréquences, l'effet Pokels, ....

Supposons pouvoir représenter le vecteur du champ électrique de l'onde optique sous forme d'une somme discrète d'un certain nombre de composantes de fréquence comme suit:

$$\vec{E}(z, t) = \sum_n \vec{E}_n(z, t) \tag{II.31}$$

La sommation dans cette équation doit être prise uniquement pour les fréquences positives.

Avec:

$$\vec{E}_n(z, t) = E_n(r) e^{-i\omega t} + c. c \tag{II.32}$$

Où le  $c. c$  représente le complexe conjugué. Cette équation est supposée décrire une onde monochromatique de pulsation, qui se propage suivant l'axe z et qui pénètre un milieu non centro-symétrique. Nous définissons maintenant les composantes du tenseur de susceptibilité du second ordre d'une

manière générale  $\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_{n+m}, \omega_n, \omega_m)$  comme des constantes de proportionnalité reliant l'amplitude de la polarisation non linéaire en fonction du produit des amplitudes du champ et qui s'écrit comme suit:

Les indices i, j et k se réfèrent aux composantes cartésiennes des champs. La notation (nm) indique que, lorsqu'on effectue la sommation de n et m, la somme doit être maintenue fixe.

L'équation de la polarisation du second ordre (II.32) peut être écrite d'une manière simple sous cette forme:

$$P_{2\omega} = \epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E}_\omega \vec{E}_\omega \tag{II.33}$$

Cette équation peut s'écrire sous une autre forme [19]:

$$P_{2\omega}(t) = 2\epsilon_0 \chi^{(2)} EE^* + \epsilon_0 \chi^{(2)} (E^2 e^{-i\omega t} + c. c) \tag{II.34}$$

L'apparition du terme de pulsation  $2\omega$  est liée à la génération de la seconde harmonique.

La commutativité des produits  $E_j(\omega)E_k(\omega) = E_k(\omega)E_j(\omega)$  autorise la réduction du nombre de composantes indépendantes à 18 composantes et permet d'écrire la polarisation sous la forme suivante:

$$\begin{bmatrix} P_x(\omega) \\ P_y(\omega) \\ P_z(\omega) \end{bmatrix} = \epsilon_0 \begin{bmatrix} \chi_{111} & \chi_{122} & \chi_{133} & \chi_{123} & \chi_{113} & \chi_{112} \\ \chi_{211} & \chi_{222} & \chi_{233} & \chi_{223} & \chi_{213} & \chi_{212} \\ \chi_{311} & \chi_{322} & \chi_{333} & \chi_{323} & \chi_{313} & \chi_{312} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2(\omega) \\ E_y^2(\omega) \\ E_z^2(\omega) \\ 2E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_y(\omega) \end{bmatrix} \tag{II.35}$$

La démonstration de la symétrie du tenseur  $\chi^{(2)}$  par rapport aux permutations des trois indices du repère (x, y, z) effectué par Kleinman [20] permet d'écrire:

$$\chi_{ijk} = \chi_{ikj} = \chi_{jik} = \chi_{jki} = \chi_{kij} = \chi_{kji}$$

Il ne reste dans ce cas que 10 composantes du tenseur qui sont indépendantes. Et donc les composantes de la polarisation non linéaire du deuxième ordre peuvent être simplifiées sous la forme matricielle suivante:

$$\begin{bmatrix} P_x(\omega) \\ P_y(\omega) \\ P_z(\omega) \end{bmatrix} = \epsilon_0 \begin{bmatrix} \chi_{111} & \chi_{122} & \chi_{133} & \chi_{123} & \chi_{113} & \chi_{112} \\ \chi_{112} & \chi_{222} & \chi_{233} & \chi_{223} & \chi_{213} & \chi_{122} \\ \chi_{113} & \chi_{223} & \chi_{333} & \chi_{233} & \chi_{313} & \chi_{123} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2(\omega) \\ E_y^2(\omega) \\ E_z^2(\omega) \\ 2E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_y(\omega) \end{bmatrix} \quad (II.36)$$

Nous pouvons simplifier les composantes du tenseur de susceptibilité non linéaire du deuxième ordre en introduisant une notation contracté  $d_{il}$  qui est reliée à la susceptibilité non linéaire du deuxième ordre par cette équation:

$$d_{il} = \frac{\chi_{ijk}}{2} \quad (II.37)$$

Avec j, k et l sont reliés comme signalé dans le tableau ci-dessous [21]:

jk	11	22	33	23=32	13=31	12=21
l	1	2	3	4	5	6

**Tableau I. 2:** Relation qui lie les indices de contraction i, j et k.

En se basant sur la relation qui lie les indice j, k et l et en tenant compte de la relation (II.37), nous réécrivons la polarisation non linéaire du deuxième ordre de l'équation (II.36) sous cette forme:

$$\begin{bmatrix} P_x(\omega) \\ P_y(\omega) \\ P_z(\omega) \end{bmatrix} = 2\epsilon_0 \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2(\omega) \\ E_y^2(\omega) \\ E_z^2(\omega) \\ 2E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_y(\omega) \end{bmatrix} \quad (II.38)$$

### II-3-2-2 Susceptibilité non linéaire du troisième ordre:

Soi trois ondes monochromatiques de pulsation respectivement  $\omega_1$  ,  $\omega_2$  et  $\omega_3$  traversant un milieu non linéaire, l'expression du vecteur du champ électrique sera écrit comme suit:

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_1 e^{-i\omega_1 t} + \vec{E}_2 e^{-i\omega_2 t} + \vec{E}_3 e^{-i\omega_3 t} + c. c \quad (\text{II.39})$$

Nous pouvons écrire la polarisation non linéaire du troisième ordre sous cette forme:

$$P_i^{(3)}(t) = \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l(t) \quad (\text{II.40})$$

Cette polarisation contient 44 composantes, dont 22 fréquences qui ont la même direction de propagation des ondes et les 22 autres fréquences qui ont une direction inverse. Ces fréquences sont comme suit:

$$\omega_1, \omega_2, \omega_3, 3\omega_1, 3\omega_2, 3\omega_3, (\omega_1 + \omega_2 + \omega_3),$$

$$(\omega_1 + \omega_2 - \omega_3), (\omega_2 + \omega_3 - \omega_1), (\omega_1 + \omega_3 - \omega_2),$$

$$(2\omega_1 \pm \omega_3), (2\omega_1 \pm \omega_2), (2\omega_2 \pm \omega_3), (2\omega_2 \pm \omega_1), (2\omega_3 \pm \omega_2), (2\omega_3 \pm \omega_1)$$

Le tenseur de la susceptibilité électrique du troisième ordre  $\chi_{ijkl}^{(3)}$  représente un tenseur de rang 4 qui contient au total 81 composantes. Cela signifie que lorsque l'on veut déterminer la susceptibilité non linéaire du troisième ordre du milieu étudié, nous cherchons à trouver toutes les composantes du tenseur de la susceptibilité du troisième ordre  $i, j, k, l$  qui sont les axes cristallographiques du matériau étudié. Cette susceptibilité donne une description des effets optiques non linéaires du troisième ordre.

Cette expression du tenseur de la susceptibilité non linéaire  $\chi_{ijkl}^{(3)}$  sera simplifiée pour avoir des valeurs non nulles et indépendantes [22]. Dans certains travaux basés sur les propriétés optiques et les processus non linéaires du troisième ordre, sont représentées toutes les simplifications du tenseur non linéaire du troisième ordre pour chacune des classes cristallographiques.

Pour le cas des milieux isotropes, le tenseur possède les caractéristiques de symétries représentées par ces équations:

$$\chi_{xxxx} = \chi_{yyyy} = \chi_{zzzz} = \chi_{xxyy} + \chi_{xyxy} + \chi_{yyxx}$$

$$\chi_{yyzz} = \chi_{zzyy} = \chi_{zzxx} = \chi_{xxzz} = \chi_{xxyy} = \chi_{yyxx}$$

$$\chi_{yzzy} = \chi_{zyzy} = \chi_{zxzx} = \chi_{xzzx} = \chi_{xyxy} = \chi_{yxyx}$$

$$\chi_{yzyz} = \chi_{zyyz} = \chi_{zxxz} = \chi_{xzzx} = \chi_{xyyx} = \chi_{yxyx}$$

Le tenseur de la susceptibilité non linéaire du troisième ordre  $\chi_{ijkl}^{(3)}$  ne contient donc que trois composantes qui sont indépendantes les unes des autres:  $\chi_{xxxy}$ ,  $\chi_{xyxy}$  **et**  $\chi_{xyyx}$ .

En effet, les composantes du tenseur de la susceptibilité non linéaire sont généralement complexes et s'écrivent sous la forme d'une sommation d'une partie réelle  $\chi'^{(3)}$  (lié aux variations non linéaires de l'indice de réfraction) et une partie imaginaire  $\chi''^{(3)}$  (responsable des phénomènes liés à l'absorption non linéaire de la lumière):

$$\chi^{(3)} = \chi'^{(3)} + i\chi''^{(3)} \tag{II.41}$$

Avec:

$$\chi'^{(3)} = \left(\frac{4n_0^2 \epsilon_0 c}{3}\right) n_2 \quad \text{et} \quad \chi''^{(3)} = \left(\frac{n_0^2 \epsilon_0 c \lambda}{3\pi}\right) \beta \tag{II.42}$$

Où  $n_2$  désigne l'indice de réfraction non linéaire du milieu et  $\beta$  représente le coefficient d'absorption non linéaire du milieu étudié.

## II-4 Hyperpolarisation d'ONL:

Les polarisabilités moléculaires sont associées à la facilité avec laquelle le nuage électronique d'une molécule donnée se déforme sous l'influence d'un champ électromagnétique extérieur et sont responsables des interactions intermoléculaires [23,24]. Puisque la réorganisation de la distribution des charges étant principalement représentée par la variation du moment dipolaire, les hyperpolarisabilités électroniques sont les grandeurs physiques qu'il importe d'optimiser pour une application en optiques non linéaires.

Les phénomènes d'optique non linéaire présentent en effet d'importantes potentialités dans le domaine des télécommunications optique ainsi que pour le traitement et le stockage optique de l'information: conversion des fréquences lasers et modulation électro-optique, enregistrement d'hologramme, reconnaissance de forme, etc. [25].

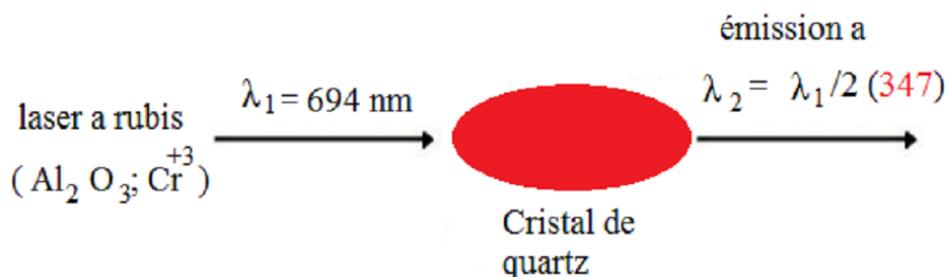
Ainsi, la polarisabilité correspond à la réponse linéaire du moment dipolaire de la molécule, alors que les premières et deuxième hyper polarisabilités sont associées aux réponses quadratiques et cubiques de ce moment dipolaire.

Évaluer les hyperpolarisabilités des systèmes moléculaires est devenu un domaine d'étude privilégié de la chimie théorique et quantique. La liaison en directe de ses propriétés moléculaires avec la mise en œuvre de nouveaux composés permettant des applications en optique non linéaire proposent de multiples travaux de recherches qui s'intéressent à l'évaluation des polarisabilités. En effet la réponse moléculaire est plus accessible au calcul que les techniques de mesures expérimentales.

Des grandes premières hyperpolarisabilités sont généralement associées à des molécules organiques constituées de groupements donneurs et attracteurs d'électrons séparés par un segment conjugué, qui permet de relayer la déformation du nuage électronique d'un bout à l'autre du système. [26]

## II-5 Théorie d'optique non linéaire:

L'optique non linéaire (ONL) concerne en large domaine d'application les matériaux. En effet sous l'effet d'un champ électromagnétique à forte intensité ils subissent une modification de leur structure électronique induisant une variation de leurs propriétés optiques. Dans les années 60 Franken et coll. observe le premier phénomène optique non linéaire. Lors d'une expérience sur du quartz, ils ont constaté lors de l'irradiation d'un cristal de quartz par laser à rubis que le faisceau transmis comprenait une onde supplémentaire et de fréquence double. Ce groupe (Franken et al.), a mis en évidence ce phénomène en générant à travers un cristal de quartz la seconde harmonique à environ 347,2 nm d'un laser à rubis pulsé d'une longueur d'onde de 694,3 nm.



**Figure II.5:** Irradiation d'un cristal de quartz par un laser à rubis que le faisceau transmis comprenait une onde supplémentaire et de fréquence double.

L'optique non linéaire est une conséquence de l'invention du laser, qui permet la génération du champ fort. Ce champ fort permet de modifier la réponse électromagnétique de la lumière et que ne peut pas être décrite par des relations linéaires. Les propriétés optiques peuvent varier en des puissances supérieures du champ électromagnétique incident ou fonction de la racine carrée du cube, quand applique un champ électrique sur un matériau les nuages électroniques des atomes constituant la matière se déforment on dit que le milieu est polarisé donc la polarisabilité devient:

$$P = P_0 + \chi^1 E + \chi^2 E^2 + \chi^3 E^3 + \dots \quad (II.43)$$

Le matériau possède des propriétés non linéaires car sa susceptibilité n'est pas constante. On comprend les temps caractéristiques de cette modulation sont typiquement faibles de l'ordre  $10^{-3}$  sec et très faibles jusqu'à  $10^{-15}$  sec pour les composés organiques.

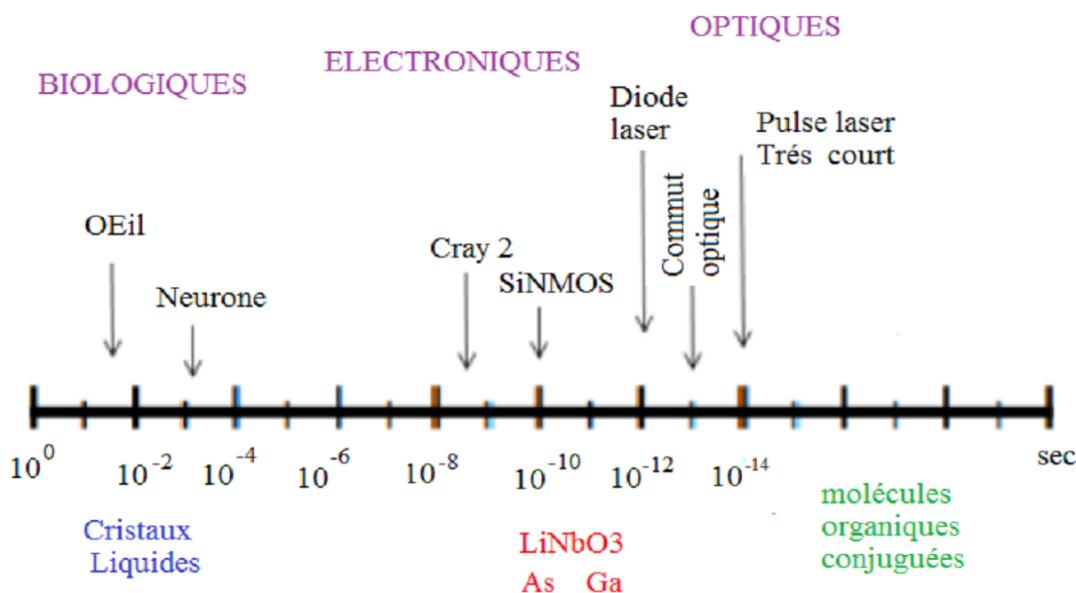
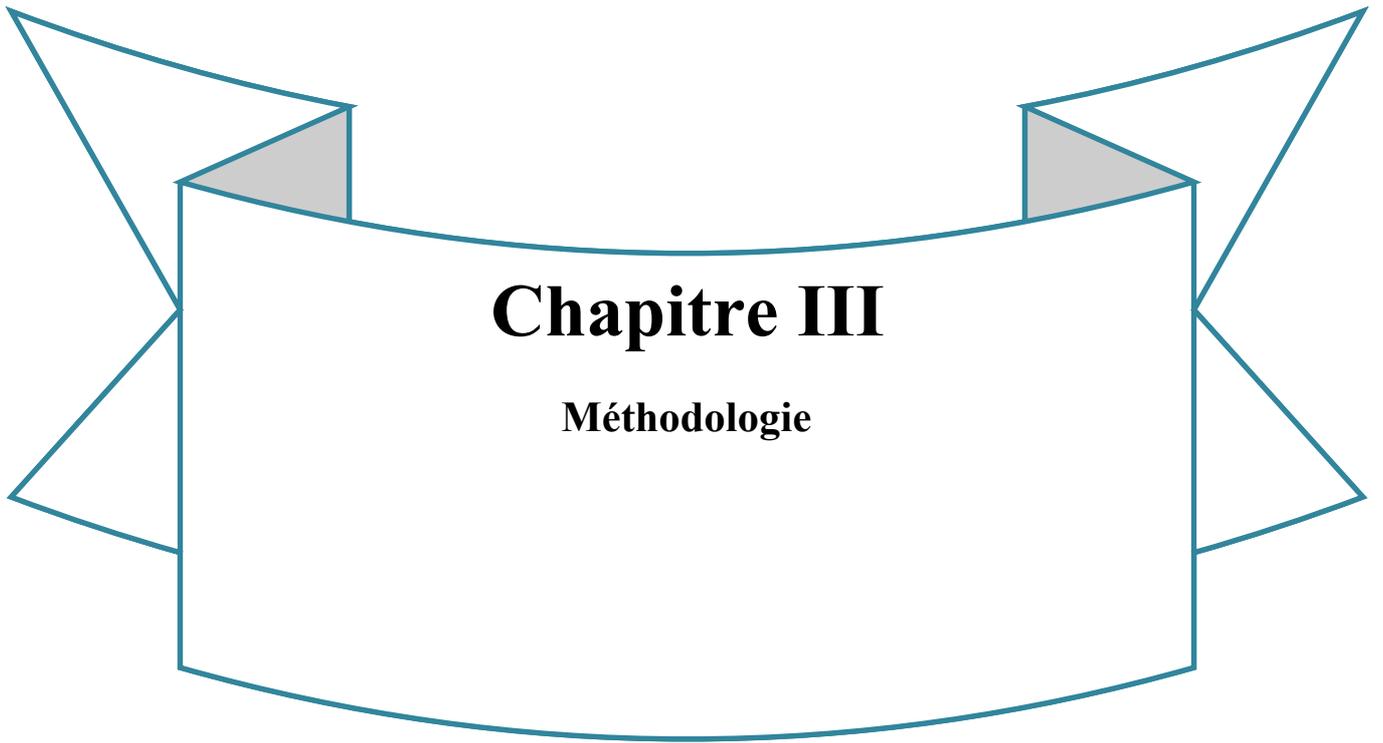


Figure II.06: Échelle des temps de réponse de différents systèmes à une excitation électromagnétique.

**Références:**

- [01] P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, G. Weinreich, Phys. Rev. Lett., (1961), 7, 118.
- [02] J.A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing and P.S. Pershan, Interaction between light waves in a nonlinear dielectric, Phys. Rev., 127, 1918(1962).
- [03] R. Sutherland, Handbook of Nonlinear Optics, 2nd Edition, Marcel Dekker, 2003.
- [04] Y. Shen, The Principles of Nonlinear Optics, Wiley-Interscience, 1984.
- [05] R. Boyd, Nonlinear optics, Academic press, INC. 1992.
- [06] Y. R. Shen, The Principles of Nonlinear Optics, Wiley Interscience, 1984.
- [07] Christophe Humbert, Développement d'une nouvelle spectroscopie optique non linéaire utilisant la génération de fréquence somme doublement résonnante Application à l'étude de couplage vibrationnelles et électroniques aux interfaces films minces-métaux, Thèse de l'université de Bruxelles, 2003.
- [08] Fabrice Raineri, Optique non linéaire dans les cristaux photoniques en semi-conducteurs III-V, thèse de l'Université Paris Sud, 2004.
- [09] M. G. Papadopoulos, A. J. Sadlej, J. Leszczynski. "Nonlinear optical properties of matter from molecules to condensed phases". Vol 1 Springer Verlag (2006).
- [10] Benoît Trophème. Université de Grenoble, thèse de doctorat, pp 15,16, (2012).
- [11] R. KREMER, Université de Metz, thèse de doctorat, p 12, (1999).
- [12] S. R. Marder, and J. E. Sohn, Materials for nonlinear optics, chemical perspectives, American Chemical Society, Washington DC, 455 (1992)
- [13] P. N. Prasad, and D. J. Williams, Nonlinear optical effects in organic materials, John Wiley and Sons Inc. (1991)
- [14] R. W. Boyd, Nonlinear optics, Academic Press Inc. (1992)

- [15] Y. R. Shen, *The principles of nonlinear optics*, John Wiley and Sons Inc. (1984)
- [16] I. Fuks-Janczarek, *Etudes théoriques et expérimentales des effets optiques non linéaires du troisième ordre dans de nouveaux matériaux à conjugaison électronique élevée*, Thèse de l'Université d'Angers, 598 (2003)
- [17] B. Sahraoui, *Propriétés optiques non linéaires du troisième ordre dans des nouveaux dérivés du tétrathiafulvalène*, Thèse de l'Université d'Angers, 239 (1996)
- [18] F. Sanchez, *Optique non linéaire*, Universités Physique, Ellipse, Paris (1999)
- [19] P. Franken, A. Hill, C. Peters, and G. Weinreich, *Generation of optical harmonics*, *Phys. Rev. Lett.*, 7, 4, 118-120 (1961)
- [20] D.A. Kleinman, *Nonlinear dielectric polarization in optical media*, *Physical Review*. 126 (1962) 1977.
- [21] R.D. Guenther, *Modern Optics*, Edición: 1, John Wiley & Sons Inc, New York, 1990.
- [22] Y.R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, Wiley, 1984.
- [23] *Chemical Reviews*, thematic issue *Optical Nonlinearity in Chemistry*, 1994.
- [24] Matyushov D, R. SCHMID. *J. Chem. Phys*, 104, 8627, 1996.
- [25] BLANCHARD-DESCE M, J. M. LEHN, M. BARZOUKAS, I. LEDOUX. J. ZYSS. *Chem. Phys.*, 181, 1994, 281.
- [26] ANDRÉ J. –M, J. DELHALLE. *Chem. Rev*, 91, 843, 1991



# **Chapitre III**

**Méthodologie**

---

# Chapitre III

## Table des matières

### Chapitre III

#### Méthodologie

Introduction.....	52
III-1 Le théorique général sur l'hamiltonien.....	52
III-1-1 Équation de Schrödinger.....	52
III-1-2 Approximation de Born-Oppenheimer.....	53
III-1-3 Méthodes semi-empiriques.....	54
III-1-4 Approximation de Hartee.....	55
III-1-5 L'approximation de Hartree-Fock.....	56
III-2 Méthodes des fonctionnelles de la densité (DFT).....	58
III-2-1 Fondements de la théorie.....	58
III-2-2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	60
III-2-2-1 Premier théorème de Hohenberg et Kohn.....	60
III-2-2-2 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.....	61
III-2-3 Approche de Kohn et Sham.....	62

---

<b>III-2-4</b> L'approximation locale " LDA ".....	63
<b>III-2-5</b> L'approximation des gradients généralisés GGA :.....	64
<b>III-2-6</b> Fonctionnelles hybrides.....	64
<b>III-2-6-1</b> Fonctionnelle hybride CAM-B3LYP.....	64
<b>III-3</b> La méthode NBO.....	65
<b>III-4</b> Les bases d'orbitales atomiques.....	65
<b>III-5</b> Approches théoriques de la réactivité chimique.....	67
<b>III-5-1</b> La théorie des orbitales moléculaires frontières (FMO).....	67
Références du chapitre III.....	70

**Introduction:**

Avec l'arrivée de méthodes théoriques de calcul de plus en plus sophistiquées et les ressources de computation plus accessibles, la chimie informatique est maintenant devenue un outil de plus en plus utile à la fois pour l'industrie et le milieu académique [01].

La modélisation par ordinateur d'une molécule implique généralement une Présentation graphique de la géométrie ou de la configuration des atomes de la molécule n, suivie de l'application d'une méthode théorique [02].

La modélisation moléculaire est un terme général qui englobe différentes techniques de graphisme moléculaire et de chimie computationnelle permettant d'afficher, simuler, analyser, calculer et stocker les propriétés des molécules [03].

**III-1 Le théorique général sur l'hamiltonien:****III-1-1 Équation de Schrödinger:**

En 1925 le physicien autrichien Erwin Schrödinger [04] proposa une équation très utile en mécanique quantique pour étudier les systèmes quantiques composés de N particules (problème à N corps). En régime stationnaire, elle est donnée par:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) = E\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) \quad (\text{III.1})$$

$\hat{H}$  : L'opérateur Hamiltonien non relativiste.

$\Psi(\vec{r})$  : La fonction d'onde

$E$  : est l'énergie de l'état fondamental décrit par la fonction propre .

$\vec{r}_i$  et  $\vec{R}_I$  sont les coordonnées des électrons et des noyaux respectivement.

Étant donné qu'un solide peut être modélisé par un système de N particules lourdes chargées positivement (noyaux) et de particules plus légères chargées négativement Z (électrons), le problème se pose

quand les particules N+Z interagissent entre eux électro- magnétiquement. Dans ce cas, l'Hamiltonien exact du système s'écrit:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_N + \hat{V}_{Nn} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{NN} \quad (\text{III.2})$$

Avec:

$$\hat{T}_n = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \vec{\nabla}_i^2 : \text{est l'opérateur de l'énergie cinétique des électrons}$$

$$\hat{T}_N = -\frac{1}{2} \sum_{I=1}^N \vec{\nabla}_I^2 : \text{est l'opérateur de l'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$\hat{V}_{Nn} = -\sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} : \text{est l'opérateur de l'énergie potentielle d'attraction noyaux électrons.}$$

$$\hat{V}_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{est l'opérateur de l'énergie potentielle de répulsion entre deux électrons } i \text{ et } j.$$

$$\hat{V}_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^N \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} : \text{est l'opérateur de l'énergie potentielle de répulsion entre deux noyaux } I \text{ et } J.$$

**Remarque:** dans un système d'unités atomiques on a:

$$\hbar = m_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$$

La résolution d'une telle équation pour un tel système commence à devenir difficile dès que le nombre de particules (noyaux + électrons) dépasse trois (quelques hydrogénoïdes) et par conséquent des approximations sur l'Hamiltonien sont nécessaires pour permettre la résolution de l'équation de Schrödinger.

### III-1-2 Approximation de Born-Oppenheimer:

Cette approximation est basée sur le fait que les électrons sont beaucoup plus légers que les noyaux. C'est-à-dire que le mouvement de ces derniers est bien plus lent. En se basant sur cette idée, Born et Oppenheimer [05] ont proposé une approximation qui permet de séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons. Ce découplage de la dynamique électronique de celle de la dynamique nucléaire est connu sous le nom d'approximation adiabatique ou approximation de Born Oppenheimer. Ainsi, des simplifications

importantes s'imposent. En effet, L'énergie cinétique des noyaux peut être considérée nulle et l'énergie potentielle Noyau-Noyau peut être considérée comme constante. D'où la l'Hamiltonien simplifié:

$$H = \hat{H}_{\text{él}} = \hat{T}_n + \hat{V}_{Nn} + \hat{V}_{nn} \quad (\text{III.3})$$

Du moment que le mouvement des noyaux est devenu indépendant de celui des électrons, la fonction d'onde globale du système s'écrit comme un produit des fonctions d'ondes électronique et celle des noyaux

Cette dernière étant indépendante des positions des électrons, d'où L'équation de Schrödinger stationnaire suivante:

$$\hat{H}_{\text{él}} \Psi_{\text{él}}^{\vec{R}_I}(\vec{r}_i) = E_{\text{él}} \Psi_{\text{él}}^{\vec{R}_I}(\vec{r}_i) \quad (\text{III.4})$$

L'énergie totale du système est donnée par:

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{él}} + E_{\text{nuc}} \quad \text{tel que} \quad E_{\text{nuc}} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^N \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I \vec{R}_J|}$$

A ce niveau, le problème peut toujours être considéré comme un problème à corps et donc d'autres approximations ou simplification sont encore nécessaires, d'où l'approximation suivante de Hartree.

### III-1-3 Méthodes semi-empiriques:

Elles sont utilisées pour modéliser les systèmes moléculaires de grande dimension. Elles sont basées sur deux approximations, la première consiste à ne considérer que la couche de valence (les électrons de valence qui interviennent dans les liaisons chimiques et définissent donc les propriétés du système). La seconde annule les intégrales de répulsion électroniques multicentres. Utilisant des paramètres ajustés aux résultats expérimentaux, elles peuvent conduire parfois à d'importantes erreurs dans l'évaluation des énergies totales. Les principales méthodes semi-empiriques sont les suivantes:

**CNDO:** Complete Neglect of Differential Overlap [06,07]: Elles négligent complètement les intégrales des répulsions entre atomes non chimiquement liés.

**INDO:** Intermediate Neglect of Differential Overlap [06,07]: les approximations introduites sont presque les mêmes que celles de CNDO, sauf par l'estimation des intégrales biélectroniques.

**MINDO:** Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap [08,09]: les intégrales biélectroniques à deux centres sont estimées selon l'approximation d'Ono. Elles constituent une bonne alternative pour le calcul exact des énergies de formation, des potentiels

d'ionisation et des distances interatomiques dans la plupart des molécules de dimension moyenne.

### III-1-4 Approximation de Hartree:

Malgré que l'approximation de Born-Oppenheimer a traité la partie électronique seulement, nous sommes devant un problème à N corps à cause du terme d'interaction électron-électron. Elle ne peut pas être résolue exactement pour d'un seul électron. Douglas Hartree(1927) [10] proposa une méthode permettant de calculer les fonctions d'onde et les énergies approchées d'ions et d'atomes. Pour cela, l'idée de base de cette approximation consiste à considérer que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres, leur mouvement est décorrélé. Ainsi, si on considère deux électrons 1 et 2, la probabilité de présence de l'électron de coordonnées  $r_1$  dans l'orbitale 1 est indépendante de celle de l'électron de coordonnées  $r_2$ . L'Hamiltonien d'un tel système s'écrit:

$$H = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (\text{III.5})$$

Où  $h$  est le Hamiltonien mono-électronique.

La fonction d'onde électronique qui permet de résoudre ce Hamiltonien est constituée d'un produit mono-électronique. Elle est appelée produit de Hartree [11] (Hartree Product(HP)):

$$\Psi^{HP}(X_1; X_2; \dots \cdot X_N) = |\varphi_i(X_1)\varphi_j(X_2) \dots \cdot \varphi_k(X_N)| \quad (\text{III.6})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui ne prend pas en considération les interactions entre les électrons et des états de spin. Un grand mérite de cette approche est d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique [12]. Elle a quatre conséquences importantes:

- ✓ La répulsion coulombienne totale  $V_{ee}$  du système électronique est surestimée.
- ✓ Simple à résoudre, mais ne donne pas de très bons résultats.
- ✓ Chaque électron ressent sa propre charge.
- ✓ Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Une fonction d'onde plus raisonnable doit être antisymétrique lorsqu'on fait un échange de deux électrons [13]. Cette dernière conséquence étant plus grave, l'approximation de «Hartree- Fock » [14] prend en compte le spin pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

**III-1-5 L'approximation de Hartree-Fock:**

Cette méthode recherche l'état fondamental à partir du principe variationnel [15], Ici on doit chercher d'abord une solution approximative pour l'équation de Schrödinger électronique [16]. Dans le schéma de Hartree Fock, on utilise une approximation pour la fonction d'onde poly-électronique. Pour ce faire, on fait appel à la méthode du déterminant de Slater qui permet de résoudre le problème électronique dans le cas le plus général.

On définit le déterminant de Slater comme un déterminant d'ordre N sur N spin-orbitales distinctes qui sont des fonctions mono-électroniques des variables d'espace et de spin [17].

$$\chi(\bar{x}) = \phi(\mathbf{r})\sigma(\mathbf{r}) \tag{III.7}$$

Ou'  $\sigma = \alpha, \beta$

$\phi(\mathbf{r})$  est l'orbitale,  $\sigma(\mathbf{r})$  est le spin.

Les fonctions de spin sont ortho normalisées:

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1 \text{ et } \langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0 \tag{III.8}$$

Les spin-orbitales sont construits de manière qu'ils soient orthogonales:

$$\int \chi_j^*(\bar{x}) \chi_i(\bar{x}) d\mathbf{x} = \delta_{ij} \tag{III.9}$$

Avec:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases}$$

On écrit le déterminant de Slater comme [18]:

$$\psi_0 = \phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{bmatrix} \quad (\text{III.10})$$

Ou bien on utilise la notation avec les éléments diagonaux:

$$\phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \{\chi_1(\vec{x}_1)\chi_2(\vec{x}_2)\cdots\chi_N(\vec{x}_N)\} \quad (\text{III.11})$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$  est le facteur de normalisation valable pour les spin-orbitales orthonormées. La permutation des coordonnées de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes ou deux colonnes où le déterminant change de signe c'est-à-dire que le déterminant satisfait le principe d'antisymétrie.

Une propriété importante du déterminant de Slater est le théorème d'expansion : Les déterminants de Slater construits sur une base complète de spin-orbitales forment une base complète pour les fonctions antisymétriques à N fermions. Ce théorème permet d'exprimer les fonctions d'ondes poly-électroniques en termes de combinaison linéaire de déterminants de Slater [17]. L'étape suivante consiste à utiliser le principe variationnel pour trouver le  $\phi_{SD}$  qui correspond à la plus petite valeur de l'énergie. On fait varier le  $\{\chi_i\}$  (à condition qu'ils gardent l'ortho normalité) pour obtenir l'énergie minimale [19]:

$$E_{HF} = \min_{\phi_{SD}} E[\phi_{SD}] \quad (\text{III.12})$$

Qui est:

$$E_{HF} = \min_{\phi_{SD}} \langle \phi_{SD} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} | \phi_{SD} \rangle \quad (\text{III.13})$$

La première contribution est l'énergie cinétique des orbitaux non interactifs, le dernier terme est l'énergie du potentiel externe. Dans le déterminant de Slater, l'interaction coulombienne produit deux termes.

$$\langle \phi_{SD} | \hat{V}_{ee} | \phi_{SD} \rangle = E_H[\phi_{SD}] + E_X[\phi_{SD}] \quad (\text{III.14})$$

Le premier terme est la contribution de Hartree. Le deuxième terme l'intégrale d'échange. [20].

Notons que cette méthode néglige toute corrélation entre les positions relatives de deux électrons en dehors de celle qui est introduite par la forme antisymétrique de  $\psi$ , ceci peut avoir une influence non négligeable sur la précision des calculs.

## III-2 Méthodes des fonctionnelles de la densité (DFT):

### III-2-1 Fondements de la théorie:

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi qui dit que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique, en appliquant localement des relations appropriées à un système électronique homogène [21]. Thomas et Fermi ont utilisé leur théorie pour la description d'atomes, mais le manque de précision, ainsi que l'impossibilité de traiter des systèmes moléculaires en ont fait un modèle trop simpliste lorsqu'il a été proposé. Hohenberg et Kohn, en 1964 [22], ont repris la théorie de Thomas-Fermi et ont montré qu'il existe une fonctionnelle de l'énergie  $E[\rho(\mathbf{r})]$ , ce qui a permis de jeter les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Des applications pratiques ont ensuite été possibles grâce aux travaux de Kohn et Sham (KS) [23] qui ont proposé, en 1965, un ensemble d'équations mono électroniques analogues aux équations de Hartree-Fock à partir desquelles il est en principe possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale. Fonctionnelle et dérivée fonctionnelle sont des entités mathématiques de première importance dans la théorie DFT. Mathématiquement, on désigne par " fonctionnelle " une entité qui fait correspondre un nombre à chaque fonction provenant d'une classe définie. En d'autres termes, c'est une fonction de fonction. La notation d'une fonctionnelle est  $F[f(\mathbf{r})]$ , où  $\mathbf{r}$  est une variable de la fonction  $f$ . La dérivée fonctionnelle est la quantité  $\frac{\delta F}{\delta f}$  telle que:

$$\delta F = F[f + \delta f] - F[f] = \int \delta f \frac{\delta F[f]}{\delta f} d\mathbf{r} \quad (\text{III.15})$$

Il existe une correspondance biunivoque entre la densité électronique d'un système et le potentiel externe  $v(\mathbf{r})$ . La densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  constitue la grandeur fondamentale de la DFT, et les termes de l'hamiltonien électronique (III.1) utilisé en début de ce chapitre peuvent s'écrire en fonction de matrices densité, grandeurs qui généralisent la notion de densité électronique. La densité électronique ( $\mathbf{r}_1$ ) de l'électron 1, de coordonnées  $\mathbf{r}_1$ , est en fait l'élément diagonal d'une matrice densité  $\rho_1(\mathbf{r}_1', \mathbf{r}_1)$ . Si  $\Psi$  est la spin-orbitale donnant la densité ( $\mathbf{r}_1$ ), on peut alors calculer  $\rho(\mathbf{r}_1)$  d'après l'expression:

$$\rho(\mathbf{r}_1) = \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N \int \dots \int |\Psi|^2 ds_1 \dots ds_N d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (\text{III.16})$$

où les  $s_i$  sont les coordonnées de spin et les  $r_i$  sont les coordonnées d'espace.  $\rho_1$  est donc une "matrice densité d'ordre 1" [24].

De la même manière, on définit une "matrice densité d'ordre 2"  $\rho_2(r_1 r_2, r_1 r_2)$  dont l'élément de matrice diagonal est  $\rho_2(r_1 r_2; r_1 r_2) = \rho_2(r_1 r_2)$  et dont l'expression est:

$$\rho_2(r_1' r_2' r_1, r_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int \dots \int |\Psi|^2 ds_1 ds_2 dr_3 \dots dr_N \tag{III.17}$$

Il est important de noter que l'intégrale sur tout l'espace de  $(r_1)$  donne le nombre d'électrons  $N_{total}$  du système, tandis que la matrice densité d'ordre 2 intègre sur le nombre de paires d'électrons.

$$\frac{N(N-1)}{2}$$

Plus généralement, on peut construire une matrice que nous appellerons matrice densité d'ordre p, et telle que:

$$\rho_p(r_1' r_2' \dots r_p', r_1, r_2 \dots r_p) = \binom{N}{p} \int \dots \int \rho_N(r_1' r_2' \dots r_N', r_1, r_2 \dots r_N) dr_{p+1} \dots dr_N \tag{III.18}$$

Où  $\binom{N}{p}$  correspond au coefficient binomial.

Avec ces nouvelles grandeurs il est maintenant possible de réécrire chacun des composants d'énergie Provenant de l'hamiltonien III.2:

$$T[\rho_1] = \int \left[ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 \rho_1(r_1', r_1) \right]_{(r_1'=r_1)} dr_1$$

$$V_{ne}[\rho] = \int V(r) \rho(r) dr$$

$$V_{ee}: \quad J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho(r_1) \rho(r_2) dr_1 dr_2$$

$$K[\rho] = \frac{1}{4} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho_1(r_1, r_2) \rho_2(r_2, r_1) dr_1 dr_2$$

On constate que le terme  $V_{ee}[\rho]$  est composé de deux parties; la première correspond à l'interaction coulombienne classique  $J[\rho]$  et la seconde partie dite non -classique est appelée "énergie d'échange et de corrélation".

### III-2-2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn:

Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe  $V_{ext}(\mathbf{r})$  est déterminé de façon unique, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_0(\mathbf{r})$ . Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique à l'état fondamental  $\rho_0(\mathbf{r})$ .

L'énergie totale du système peut alors s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique,  $E = E[\rho]$ , et l'énergie de l'état fondamental est égale au minimum global de cette fonctionnelle pour lequel  $\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})$ .

#### III-2-2-1 Premier théorème de Hohenberg et Kohn:

Ce théorème de Hohenberg et Kohn montre que la densité électronique est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système. Si on considère un gaz d'électrons, le potentiel externe agissant sur ces particules détermine l'état fondamental de ce système et la densité de charge correspondante [25]. Ainsi, toutes les propriétés concernant cet état sont des fonctionnelles du potentiel externe. Comme cela a été démontré initialement par Hohenberg et Kohn, en raison de la correspondance biunivoque existant entre le potentiel externe  $v_{ext}$  et la densité électronique ( $\vec{r}$ ).

L'expression de l'Hamiltonien électronique d'un système poly électronique est:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_i^n \Delta_i + \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} + v_{ext}(\mathbf{r}_i) \quad (\text{III.19})$$

Avec:

$$v_{ext}(\mathbf{r}_i) = -\sum_{K=1}^N \frac{Z_K}{R_{Ki}}$$

$v_{ext}(\mathbf{r}_i)$ : Potentiel externe de l'électron  $i$ .

$\rho(\mathbf{r})$  : La densité électronique. Elle est égale à  $n$ , le nombre totale des électrons, lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\int_0^\infty \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = n \quad (\text{III.20})$$

L'énergie totale du système peut s'écrire comme la somme de trois fonctionnelles: celle de l'énergie potentielle noyau-électron, de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle électron-électron.

$$E[\rho] = V_{ne}[\rho] + T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (\text{III.21})$$

En posant : 
$$V_{ne}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{III.22})$$

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (\text{III.23})$$

La fonctionnelle d'énergie s'écrit alors:

$$E[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\rho] \quad (\text{III.24})$$

Où  $E[\rho]$  est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn et qui regroupe tout les termes indépendants du potentiel externe. Cette fonctionnelle contient l'énergie cinétique électronique et l'énergie potentielle répulsive électron-électron.

### III-2-2-2 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn:

Ce second théorème stipule que la fonctionnelle de la densité qui permet d'accéder à l'énergie de l'état fondamental donne la plus basse énergie si la densité est celle de l'état fondamental. Ce théorème se base sur le principe variationnel analogue à celui proposé dans l'approche de Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde, mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique:

$$\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = 0 \quad (\text{III.25})$$

Ce deuxième théorème peut être énoncé de la façon suivante:

L'énergie associée à toute densité d'essai satisfaisant aux conditions aux limites, et à un potentiel  $v_{ext}(\mathbf{r})$ , est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental.

### III-2-3 Approche de Kohn et Sham:

L'approche de Kohn-Sham repose sur la recherche d'un système d'équations mono électroniques. Kohn et Sham considèrent un système fictif d'électrons sans interactions, dans lequel le potentiel effectif  $V_{eff}$  est choisi pour que ce système ait la même densité que le système réel.

L'avantage de cette méthode est de fournir une description correcte de l'énergie cinétique du système fictif, la différence avec l'énergie cinétique électronique réelle est alors prise en compte dans le terme inconnu d'échange et corrélation  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  inclus dans l'expression de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.

$$V_{eff}[\rho(\mathbf{r})] = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad \text{(III.26)}$$

$V_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  est le potentiel d'échange-corrélation, dérivée fonctionnelle de  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  par rapport à la densité  $\rho(\mathbf{r})$  et au potentiel électron-électron classique  $\int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$ .

Le potentiel effectif est utilisé dans les  $n_e$  équations de Schrödinger mono électroniques du système dont la résolution conduit à  $n_e$  fonctions d'ondes mono électroniques.

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad \text{(III.27)}$$

La densité électronique s'exprime par la sommation de leur carré:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{n_e} |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad \text{(III.28)}$$

À partir d'une densité d'essai, on calcule le potentiel effectif qui sera injecté dans l'équation (III.27) qui conduit à une nouvelle densité électronique. Ainsi, selon une résolution itérative, le système convergera quand le potentiel effectif ne varie plus.

Les méthodes DFT sont confrontées à un lourd défi qui consiste à trouver une meilleure approximation de la fonctionnelle  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  afin d'aboutir à la description la plus précise d'un système chimique.

### III-2-4 L'approximation locale "LDA":

Hohenberg et Khon ont montré que si  $\rho(\mathbf{r})$  varie extrêmement lentement avec la position, L'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho]$  peut s'écrire comme suit:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\mathbf{r} \quad (\text{III.29})$$

$\varepsilon$ : étant l'énergie d'échange-corrélation par électron. Cette quantité est exprimée comme la somme des deux contributions:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{III.30})$$

Avec: 
$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} (\rho(\mathbf{r}))^{1/3}$$

Le terme de corrélation  $\varepsilon_c(\rho)$  est exprimé par la formule de Vosko, Wilk, et Nusair (VWN) [26].

Cette formule assez compliquée est donnée dans la référence [27].

#### \* Fonctionnelles $E_x$ et $E_c$ :

La fonctionnelle  $E_{xc}$  peut s'écrire comme la somme de deux fonctionnelles d'échange  $E_x$  et de corrélation  $E_c$ :

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad (\text{III.31})$$

$E_x$  est défini par la même formule utilisée pour l'énergie d'échange dans le cadre de la méthode Hartree-Fock en remplaçant les orbitales de Hartree Fock par les orbitales de Kohn et Sham.

$$E_x = -\frac{1}{4} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \theta_i^{ks}(\mathbf{1}) \theta_j^{ks}(\mathbf{2}) | 1/r_{12} | \theta_j^{ks}(\mathbf{1}) \theta_i^{ks}(\mathbf{2}) \rangle \quad (\text{III.32})$$

L'énergie de corrélation est calculée comme la différence entre  $E_{xc}$  et  $E_c$ .

$$E_c = E_{xc} - E_x \quad (\text{III-33})$$

### III-2-5 L'approximation des gradients généralisés GGA:

Pour aller au-delà de la LDA, on peut considérer un terme d'échange et de corrélation prenant en compte le gradient de la densité en  $r$ . C'est ce qu'on appelle l'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation ou GGA) [28]. La fonctionnelle d'échange et de corrélation s'exprime alors à partir d'une fonction  $f_{xc}$  qui dépend de la densité en  $r$ , et du gradient de la densité en  $r$ :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) f_{xc}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) \quad (\text{III-34})$$

A nouveau, comme pour la LDA, il existe différentes paramétrisations de la GGA [29,30]. Il faut cependant noter que l'approximation GGA ne mène pas obligatoirement à de meilleurs résultats que la LDA, tout dépend de la propriété que l'on calcule et du système que l'on traite.

### III-2-6 Fonctionnelles hybrides:

Le principe sur lequel sont fondées ce type de fonctionnelles c'est de partir de l'expression de l'échange-corrélation des fonctionnelles GGA et de lui ajouter un certain pourcentage de l'échange vrai ou exact, qui est l'échange Hartree-Fock. La quantité exacte de l'échange Hartree-Fock est déterminée d'une façon semi-empirique. Les résultats obtenus avec ce genre de fonctionnelles montrent que ces derniers sont les meilleures dans la description des structures électroniques de molécules et de propriétés associées. Parmi les fonctionnelles hybrides les plus connues, on cite celles de Becke: B3LYP[31], B3P86[32], B3PW91[33], ainsi que d'autres, comme: O3LYP [34], MPW1K [35,36,37].

#### III-2-6-1 Fonctionnelle hybride CAM-B3LYP:

La fonctionnelle hybride CAM-B3LYP (Coulombic-Attenuating-B3LYP) a été proposée par Tawada et al. [38]. Elle constitue une correction de la B3LYP à longue portée et elle est définie par l'expression suivante:

$$E_X^{B3} = (1 - \alpha)E_X^{slater} + \alpha E_X^{HF} + C^{B88} \Delta E_X^{B88} \quad (\text{III.35})$$

Avec:

$$\alpha = 0.2$$

$C^{B88} = 0.72$  C'est un paramètre semi empirique [39]

$\Delta E_X^{B88}$  Le gradient de correction pour l'échange de Becke 1988 [40]

### III-3 La méthode NBO:

L'analyse NBO (Natural Bond Orbitals) [41] permet d'analyser le transfert de charge intramoléculaire entre les orbitales des donneurs (*i*) et des accepteurs (*j*) et également de calculer l'énergie de stabilisation  $E^{(2)}$  due à cette

$$E^{(2)} = -n_i^{(0)} \frac{\langle \phi_i^{(0)} | \hat{F} | \phi_{j^*}^{(0)} \rangle^2}{\varepsilon_{j^*}^{(0)} - \varepsilon_i^{(0)}} \quad (\text{III.36})$$

Avec:

$n_i^{(0)}$  : Le nombre d'électrons occupant l'orbitale spatiale  $\phi_i^{(0)}$

$\hat{F}$  : Opérateur de Fock

### III-4 Les bases d'orbitales atomiques:

Le choix de la base d'orbitale atomique est basé sur trois critères principaux:

**Premier critère:** les OAs doivent fournir une bonne description de la fonction d'onde exacte près de noyaux et à grande distance du noyau.

**Deuxième critère:** le nombre d'OAs ne doit pas être trop élevée.

**Troisième critère:** les OAs de base doivent permettre le calcul analytique des intégrales. De plus le calcul d'intégrales ne doit pas être difficile.

Il existe deux types d'orbitales atomiques:

➤ les STO (orbitale de type Slater) : Elles ont été établies par Slater en 1931 [42] dans le but de reproduire les orbitales numériques de Hartree-Fock:

$$\psi_{n^*,l,m}(\mathbf{r}, \theta, \varphi) = N r^{n^*-1} e^{-i\xi r} Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (\text{III.37})$$

Avec:

$n^*$  : nombre quantique principale effectif.

$\xi$  : exposant de Slater.

L'inconvénient majeur des STO réside dans la complexité du calcul d'intégrales avec cette base.

➤ Les GTO (orbitales de type Gaussian) proposée par Boys en 1951 [43] dans le but de faciliter le calcul d'intégrales moléculaires. En coordonnées cartésiennes (x, y, z), elles s'expriment par:

$$\psi_{GTO} = x^i y^j z^k e^{-\alpha r^2} \quad (\text{III.38})$$

Avec:

$\alpha$  : constante qui détermine la taille de la fonction

Si  $i+j+k$  : somme qui définit le type d'orbitale atomique :

Si  $i+j+k=0$  (OA de type s)

Si  $i+j+k=1$  (OA de type p)

Si  $i+j+k=2$  (OA de type d)

La base **6-31G(d,p)** est une base split valence double zêta polarisée qui signifie qu'on utilise **6** gaussiennes primitives pour reproduire chaque OA des couches internes (orbitales de cœur), **3** gaussiennes primitives pour reproduire chaque OA la couche de valence proche (inner) et **1** gaussienne primitive pour reproduire chaque OA de la couche de valence lointaine (outer). on ajoute les orbitales de polarisation (d,p) pour tenir compte de la déformation des OAs lorsqu'on passe des atomes isolés au molécules. On ajoute 3 OAs de type **p** ( $\mathbf{p}_x, \mathbf{p}_y, \mathbf{p}_z$ ) pour tenir compte de la polarisation une OA de type 's'. De même, on ajoute 6 OAs de type **d** ( $\mathbf{d}_x^2, \mathbf{d}_y^2, \mathbf{d}_z^2, \mathbf{d}_{xy}, \mathbf{d}_{xz}, \mathbf{d}_{yz}$ ) pour tenir compte de la polarisation des orbitales de type **p** ( $\mathbf{p}_x, \mathbf{p}_y, \mathbf{p}_z$ ) et ainsi de suite.

Pour la base **6-31++G(d,p)**, le signe (++) signifie l'ajout des orbitales diffuses qui sont caractérisées par des exposants faibles et qui permettent de corriger la densité électronique des régions éloignées du noyau. Cela est nécessaire pour les espèces chargées (anions) et les espèces ayant des paires libres et également pour le calcul des propriétés électriques (moments dipolaires, polarisabilité, hyperpolarisabilité, ...).

### **III-5 Approches théoriques de la réactivité chimique:**

#### **III-5-1 La théorie des orbitales moléculaires frontières (FMO):**

La théorie FMO est basée sur les approximations suivantes:

- 1- Toutes les interactions entre OM occupées peuvent être négligées.
- 2- Toutes les interactions occupée-vacante, à l'exception des interactions frontalières HOMO-LUMO, peuvent être négligées.
- 3- Le système est correctement décrit par une seule configuration électronique.
- 4- Les OF utilisées dans le traitement standard sont celles des réactifs de départ.
- 5- La théorie des OF ne s'applique qu'aux réactions bimoléculaires. Les systèmes unimoléculaires sont formellement découpés en fragments appropriés, dont la recombinaison est ensuite traitée comme une réaction bimoléculaire.

L'approximation des orbitales frontières a permis d'interpréter les règles de Woodward-Hoffmann [44] établies en 1965. Ces règles sont une extension de la description quantique de la liaison au déroulement des réactions chimiques. La théorie des orbitales moléculaires frontières (OMF) permet d'analyser la réactivité des molécules en termes d'interactions des orbitales moléculaires des réactifs. Le concept d'orbitales frontières simplifie le problème en ne considérant que les interactions les plus importantes [45].



Figure III-01: Diagramme énergétique des orbitales moléculaires frontières.

Soit des réactions bimoléculaires:  $R1+R2 \rightarrow P1+P2$ . Les différentes interactions entre les OMs sont montrées dans la Figure III-02.

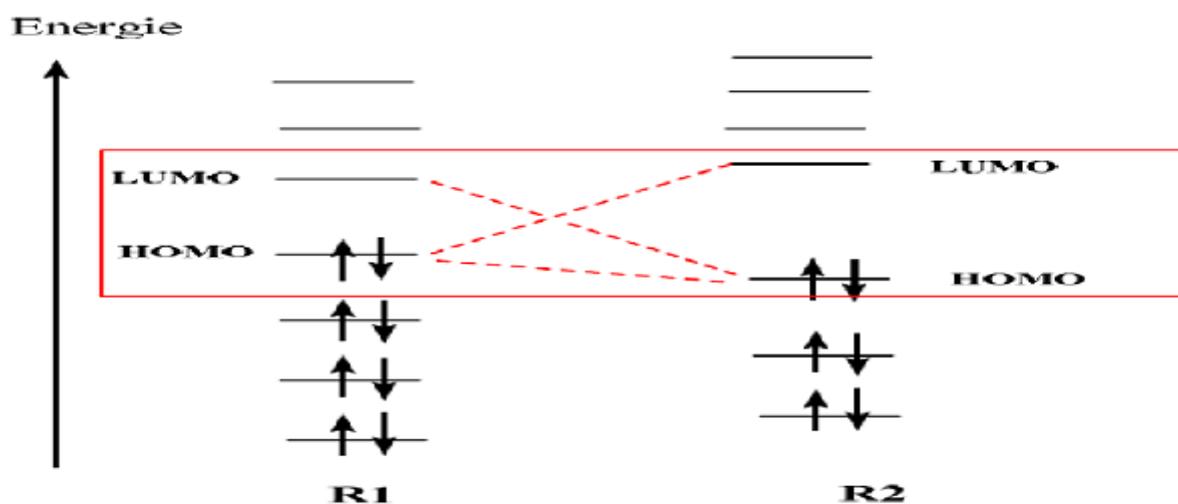


Figure III-02: Les différentes interactions entre les OMs.

Les interactions entre deux spins orbitales pleines sont déstabilisantes tandis que celles entre une spin orbitale pleine et un vide sont stabilisantes. L'effet stabilisant augmente quand la HOMO et la LUMO sont proches (voir Eq III-39). D'une manière générale, plus-les orbitales des réactifs sont proches, plus forte sera l'interaction entre ces orbitales. L'interaction dominante et la vitesse de réaction dépendent des énergies relatives de ces orbitales [45].

$$E_a = \Delta H^\ddagger + RT(1 - \Delta n^\ddagger) \quad (\text{III-39})$$

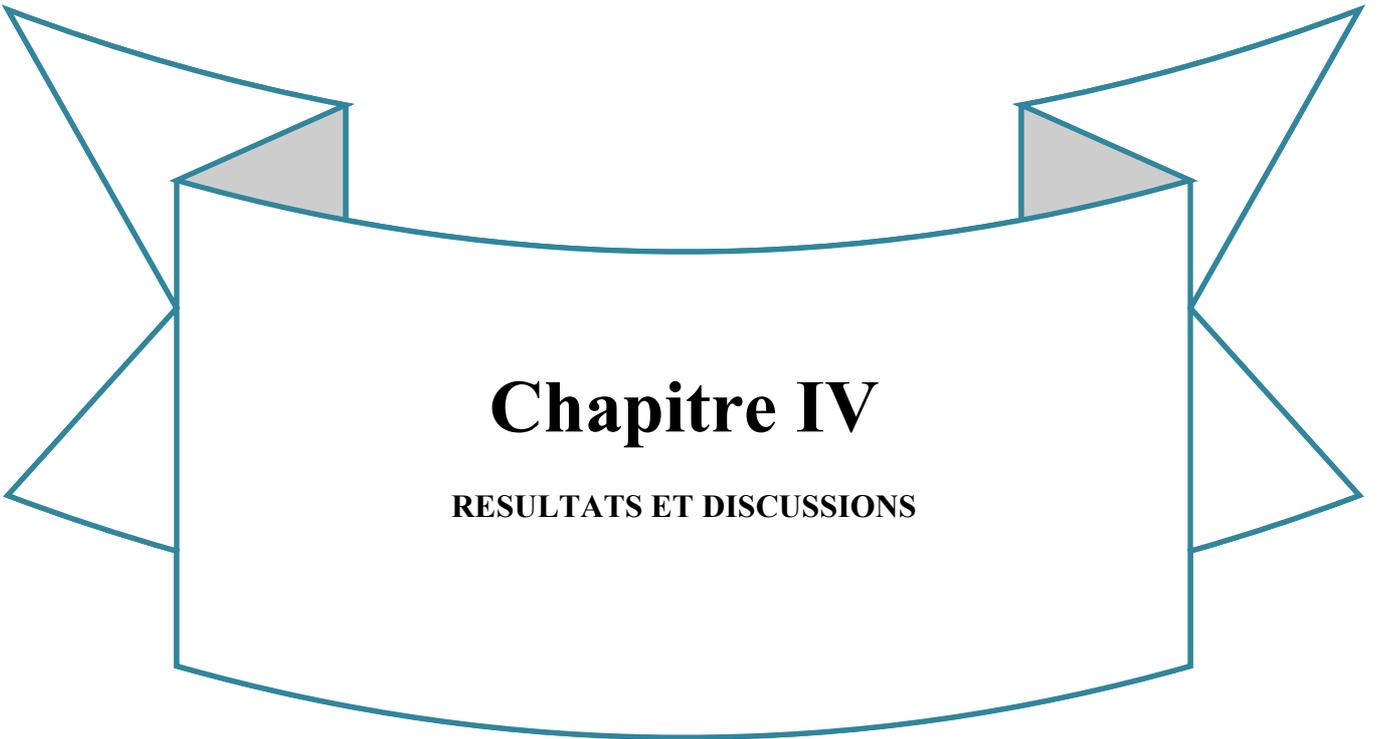
Au cours de la réaction:  $A+B \rightarrow C$ , quand on utilise la méthode des OF pour ce type de réactions, on utilise les orbitales des molécules A et B dans leur géométrie à l'état isolé. On peut ainsi espérer obtenir une bonne description des interactions qui se développent au début de la réaction, lorsque les déformations géométriques sont faibles. Au fur et à mesure que la réaction progresse, cette description devient de moins en moins bonne puisqu'une déformation géométrique des réactifs est nécessaire pour obtenir le produit.

**Références:**

- [01] S. Belaidi, Thèse de doctorat, Université de Batna,( 2002).
- [02] T. Clark, ‘‘Handbook of Computational Chemistry’’, Edition , Wiley, London, 1985.
- [03] P. Kollman , Acc. Chem. Res, 462, 29, 1996.
- [04] Schrodinger E, Quantisierung, Ann. D. Physic 79 (1926) 361-376.
- [05] Born M, Oppenheimer J R, Ann. d. Physic. 84 (1927) 457-484.
- [06] Pople. J.A, Santry. D. P. and Segal, G.A., J. Chem. Phys., 43, (1965), S129.
- [07] Pople. J.A. and Segal. G.A., J. Chem. Phys., 43, (1965). S136
- [08] Baird. N.C. and Dewar. M.J.S., J. Chem. Phys., 50, (1969), 1262.
- [09] Bingham. R.C, Dewar. M.J.S. and Lo. H., J. Am. Chem. Soc., 97, (1975), 1285.
- [10] C.J.Cramer, "Essentials of Computational "Chemistry Theories and Models (England: John Wiley & Sons Ltd, 2004).
- [11] D. R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24: 89 (1928).
- [12] M. MA, 1984. G. Silk: Ultrasonic transducers for nondestructive testing. Adam HilgerLtd., Accord
- [13] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, 795 (1930).
- [14] Samir Matar,ApprochesMonoélectronique ,Institut de chimie de matière condense du Bordeaux(14 sep 2004).
- [15] F. Gautier, Les Principes de Calcul de Structure de Bande et la Notion de Pseudo Potentiel, Journal de Physique, Colloque C3 (1967).

- [16] Springborg. Michael, Methods of Electronic structure calculations, Wiley& Sons (2000).
- [17] Bernard Silvi, Méthode de Hartree fock, Laboratoire de Chimie Théorique (UMR 7616), Université Pierre et Marie Curie (Preprint).
- [18] Wolfram Koch, Max C. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory and ed, Wiley (2001),
- [19] W.Kohn L.J. Sham, phys.Rev.140,B1133(1965).
- [20] Kieron Burke and freinds, The ABC of DFT, Irvine, (April 2007).
- [21] Thomas, L.H. Proc. Cambridge Phil. Soc. 23, 452,1927. (b) Fermi, E. Rend. Accad . 6, 602,(1927). (c) Fermi, E. Z. Phys. 48, 73,(1928). (d) Fermi, E. Rend. Accad. 7, 342, (1928).
- [22] Hohenberg , P; Kohn, W. Phys. Rev. A , 136,864,1964.
- [23] Kohn, W; Sham, L. Phys. Rev. A, 140, 1133, 1965.
- [24] W. Kohn and L. J. Sham , Phys. Rev. A. 140, 1133 1965.
- [25] Hohenberg. P. and Kohn. W., Phys. Rev, 136, (1964), B846.
- [26] S. J. Vosko, L.Wilk and M. Nusair, Can. J. Phys., 1980, 58, 1200.
- [27] F. Jensen «Introduction to Computational Chemistry», John Wiley & Sons, 1999.
- [28] D.R. Hartree, Proc. Cambridge. Philos. Soc., 24, 328 (1928).
- [29] A. D. Bercke, J. Chem. Phys. 98, 5648, (1993).
- [30] M. Lannoo, J. Phys, 44, 1355. (1983).
- [31] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G., Phys. Rev. B: Condens. Matter (1988), 37, (2), 785-9.
- [32] Becke, A. D., Phys. Rev. A: Gen. Phys. (1988), 38, (6), 3098-100.

- 
- [33] Krieger, J. B.; Chen, J.; Iafrate, G. J.; Savin, A., *Electron Correl. Mater. Prop.*, [Proc. Int. Workshop], Ist, Crete, Greece, June 28-July 3, (1998- 1999), 463-477.
- [34] Schultz, N. E.; Zhao, Y.; Truhlar, D. G., *J. Phys. Chem. A* (2005), 109, (49), 11127-11143.
- [35] Adamo, C.; Barone, V., *J. Chem. Phys.* (1998), 108, (2), 664-675.
- [36] Lynch, B. J.; Fast, P. L.; Harris, M.; Truhlar, D. G., *J. Phys. Chem. A* (2000), 104, (21), 4811-4815.
- [37] Lynch, B. J.; Zhao, Y.; Truhlar, D. G., *J. Phys. Chem. A* (2003), 107, (9), 1384-1388.
- [38] T. Yanai et al. *J. Chem. Phys.*, 2004, 39351-57
- [39] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 5648
- [40] A.D. Becke, *Phys. Rev.* 1988, A38, 098
- [41] A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Winhold, *Chem. Rev.* 1988, 88, 899.
- [42] J. C. Slater, *J. Chem. Phys.*, 1930, 36, 57
- [43] S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc.*, 1950, A200, 542.
- [44] R. Hoffmann et R. B. Woodward, « Stereochemistry of Electro cyclic Reactions », *J. Chem. Am. Soc.* 1965, 87, 395-397 ; 2046; 2511; 4389; *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1969, 8, 781.
- [45] A.Rauk, « Orbital interaction theory of organic chemistry », John Wiley and sons, 73, 1994.



# **Chapitre IV**

**RESULTATS ET DISCUSSIONS**

---

# Chapitre IV

## Table des matières

### Chapitre IV

#### Resultats et discussions

Introduction.....	75
IV-1 Détails des calculs.....	75
IV-2 Études de la structure géométriques des deux colorants imino A-B.....	75
IV-2-1 Méthode orbitale de liaison naturelle (NBO).....	77
IV-2-2 Analyse NBO.....	77
IV-3 Moment dipolaire, polarisabilité et hyperpolarisabilité des colorants imino A-B.....	79
IV-3-1 Moment dipolaire.....	79
IV-3-2 Polarisabilité.....	80
IV-3-3 Hyperpolarisabilité.....	82
IV-4 Analyse orbitalaire.....	85
Références.....	90

**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 des deux colorants imino A-B. Dans un premier temps on s'intéresse à l'étude structurale pour ces deux colorants imino A-B, un calcul d'optimisation de géométrie a été entrepris, en utilisant la DFT/ CAM-B3LYP et  $\omega$ B97XD et LC- $\omega$ PBE avec la base 6-311++G(d,p).

**IV-1 Détails des calculs:**

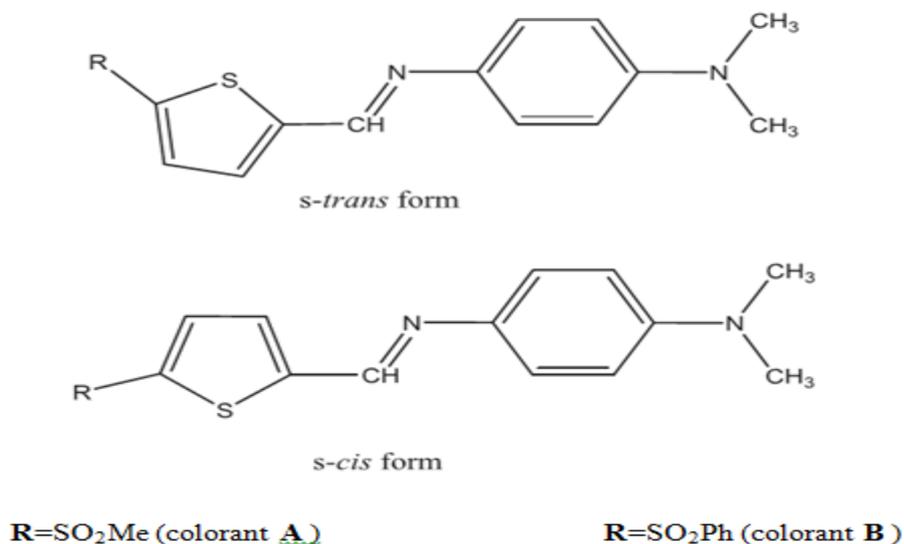
Les calculs, dont les résultats sont présentés dans ce chapitre, ont été effectués au niveau DFT en utilisant les fonctions de CAM-B3LYP,  $\omega$ B97XD et LC- $\omega$ PBE en utilisant la base orbitale atomique 6-311G(d, p). Cela nous a permis d'étudier l'effet de la corrélation électronique de la DFT sur le moment dipolaire polaire, la polarisation  $\alpha$  et la polarisation de premier ordre  $\beta$ . Les structures d'ingénierie des deux colorants imino A-B sont améliorées au les fonctions de CAM-B3LYP,  $\omega$ B97XD et LC- $\omega$ PBE / 6-311G++ (d,p) couramment utilisé dans la littérature [01], le choix de cette base est justifié car il donne de bons résultats par rapport aux paramètres d'ingénierie moléculaire [02].

La dernière grande partie sera consacrée à l'étude des orbitales moléculaires orbitales HOMO et LUMO, et à la détermination de la relation entre la polarisation totale agrégée et l'écart | HOMO-LUMO | Ce segment a été réalisé en utilisant CAM-B3LYP,  $\omega$ B97XD et LC- $\omega$ PBE avec la même base orbitale atomique 6-311++G(d, p).

**IV-2 Études de la structure géométrique des deux colorants imino A-B:**

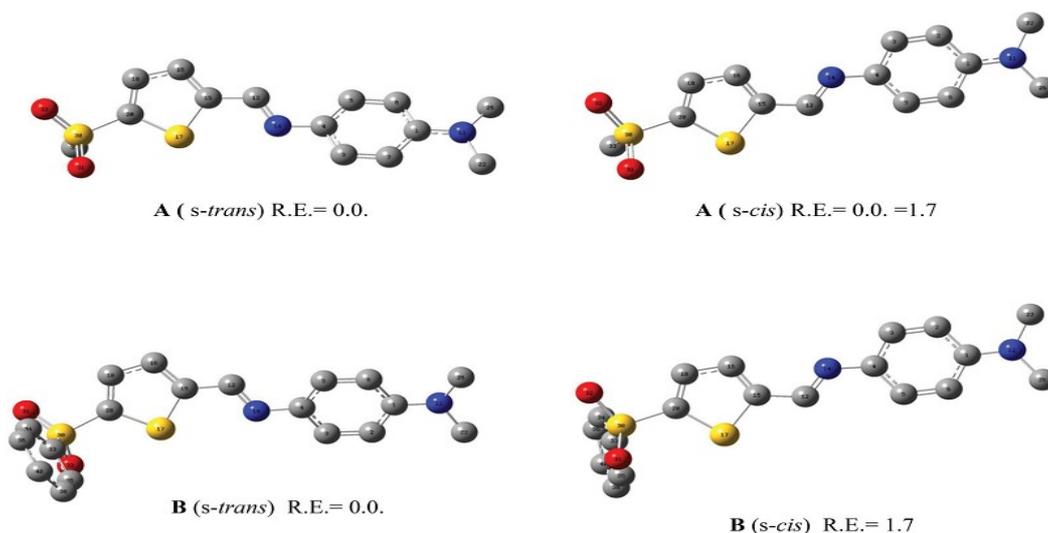
L'estimation des géométries très proches des géométries expérimentales joue un rôle important dans la détermination des propriétés électroniques. Ces géométries doivent avoir des énergies les plus basses. La géométrie pour chacun des deux colorants imino A-B a été optimisée. Elles ont été caractérisées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

Les structures géométriques de différents colorants imino A-B (**Figure IV-01**) ont été optimisées au niveau DFT avec la base 6-311++G(d,p). Le schéma ci-après montre les structures géométriques des colorants étudiés dans ce travail.



**Figure IV-01:** Structures chimiques des colorants imino thiophène substitués *s-cis* et *s-trans* A-B.

Les valeurs des paramètres géométriques optimisés (longueurs de liaisons, angle de liaisons (angle de valence), angles dièdres) correspondant à la molécule 1 du **Figure IV-01** sont présentées dans le **Tableau IV-01**



**Figure IV-02:** Structures géométriques optimisées des configurations *s-cis* et *s-trans* des deux colorants imino A-B. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Les énergies relatives (R.E.) en kcal / mol.

### IV-2-1 Méthode orbitale de liaison naturelle (NBO):

La méthode NBO orbitale de liaison naturelle de Weinhold et al. [03] transforme les fonctions des ondes orbitales moléculaires en représentations un centre (air solitaire) et deux centres (liaison) [04]. Il donne un aperçu des interactions entre les différentes parties de la molécule [05]. La technique NBO donne des informations sur les interactions des espaces orbitaux remplis et virtuels qui pourraient améliorer l'analyse des interactions intra et intermoléculaires. Il permet également d'examiner les interactions hyperconjugatives dues aux électrons transferts des orbitales de liaison remplies (donneur) aux orbitales anti-liaison vides (accepteur) [06].

La matrice de Fock de second ordre a été réalisée pour évaluer les interactions accepteur-donneur dans la base NBO.

Les interactions entraînent une perte d'occupation du NBO localisé de la structure de Lewis idéalisée dans une orbitale non-Lewis vide. Pour chaque donneur (i) et accepteur (j), l'énergie de stabilisation  $E^{(2)}$  associée aux délocalisations  $i \rightarrow j$  est déterminée comme:

$$E^{(2)} = \varepsilon_{ij} = q_i \frac{F_{ij}^2}{\varepsilon_j - \varepsilon_i} = q_i \frac{\langle i | F | j \rangle^2}{\varepsilon_j - \varepsilon_i} \quad (\text{IV.1})$$

où  $q_i$  est l'occupation orbitale du donneur;  $i, j$  sont les éléments diagonaux et  $f_{ij}$  est l'élément matriciel NBO Fock hors diagonale. Dans NBO analyse, de grandes valeurs de  $E^{(2)}$  montrent de fortes interactions entre les électrons menacés et accepteurs d'électrons et une plus grande ampleur de conjugaison de l'ensemble du système

### IV-2-2 Analyse NBO:

Les énergies de stabilisation (hyperconjugative)  $E^{(2)}$  les plus efficaces en raison des interactions donneur-accepteur, pour les colorants A-B, sont récapitulées dans **Tableau IV-01**. On note que seules les valeurs  $E^{(2)}$  qui tracent le transfert de charge du groupe donneur (PhNMe<sub>2</sub>) aux groupes accepteurs (R=SO<sub>2</sub>Me/SO<sub>2</sub>Ph) sont considérés. Les principales interactions hyperconjugatives intéressantes sont  $\pi$ - $\pi^*$ ,  $\pi$ - $\sigma^*$  et  $n$ - $\pi^*$ .

Pour les configurations s-trans, l'interaction hyperconjugative intramoléculaire la plus efficace est le mouvement de charge à travers le cycle phényle ( $\pi$ C1-C6  $\rightarrow$   $\pi^*$ C4-C5) qui a stabilisé les composés A, B, avec 57,75 et 57,09 kcal/mol, respectivement. Les transitions de délocalisation extrêmement fortes entre les

paires isolées d'azote LP(1) N11 et les composés A, B stabilisés  $\pi$ -antibonds C1-C6 avec respectivement 57,18 et 56,39 kcal/mol. Le transfert de charge du cycle phényle vers le groupe imine ( $\pi$ C4-C5 $\rightarrow\pi^*$ C12-N14) a contribué respectivement à 15,23 et 14,84 kcal/mol pour la stabilité des colorants A, B. Les transitions électroniques modérées  $\pi\rightarrow\pi^*$  entre les liaisons C12-N14 $\pi$  de l'imine avec les anti-liaisons C15-C16 $\pi$  des colorants stabilisés à cycle thiophène A, B, avec 13,93 et 13,72 kcal/mol, respectivement. Les interactions  $\pi$  C15-C16 $\rightarrow\pi^*$  C18-C20.

Indiquent le flux de charge du cycle thiophène vers les fragments accepteurs; ils utilisent 33,50 et 32,84 kcal/mol pour la stabilisation des colorants A, B.

Les énergies totales de délocalisation,  $E^{(2)}_{\text{tot}}$ , sont respectivement de 180,73 et 211,60 pour les colorants A,B, indiquant l'existence de fortes interactions hyperconjugatives intramoléculaires électroniques qui augmentent dans l'ordre suivant: A < B.

Nous notons que les mêmes conclusions peuvent être obtenues lorsqu'une analyse NBO similaire est effectuée pour les s-cisconfigurations. Enfin, les effets des groupes accepteurs d'électrons des composés du titre sont clairement mis en évidence à l'aide de:

Donor (i)	Acceptor (j)	A		B	
		s-cis	s-trans	s-cis	s-trans
LP(1) N11	$\pi^*$ (C1-C6)	56.87	57.18	56	56.39
$\pi$ (C1-C6)	$\pi^*$ (C4-C5)	57.56	57.75	56.76	57.09
$\pi$ (C4-C5)	$\pi^*$ (C12-N14)	15.1	15.23	14.58	14.84
$\pi$ (C12-N14)	$\pi^*$ (C15-C16)	12.65	13.93	12.41	13.72
$\pi$ (C15-C16)	$\pi^*$ (C18-C20)	36.84	33.5	36.12	32.84
$\pi$ (C18-C20)	$\sigma^*$ (S30-O31)	2.09	2.41	2.1	0.66
$\pi$ (C18-C20)	$\sigma^*$ (S30-O32)	1.02	0.73	1	2.52
$\sigma$ (S30-O31)	$\pi^*$ (C33-C35)	–	–	1.22	1.19
$\pi$ (C33-C35)	$\pi^*$ (C38-C40)	–	–	32.34	32.35
$\pi$ (C18-C20)	$\pi^*$ (N22-O23)	–	–	–	–
$\pi$ (C18-C20)	$\pi^*$ (C30-C31)	–	–	–	–
$\pi$ (C30-C31)	$\pi^*$ (C33-N36)	–	–	–	–
$\pi$ (C30-C31)	$\pi^*$ (C37-N37)	–	–	–	–
E(2) (kcal/mol)		182.13	180.73	212.53	211.6

**Tableau IV-01:** Analyse de la théorie de perturbation du second ordre sélectionnée de la matrice de Fock dans la base NBO correspondant aux liaisons intramoléculaires des deux configurations s-trans et s-cis des deux colorants imino A-B.

l'analyse NBO et les résultats obtenus confirment les données expérimentales disponibles [07] pour les colorants A-C, qui stipulent que l'hyperpolarisabilité moléculaire mesurée ( $\mu\beta$ ) du colorant imino thiophène nitro-substitué Cis est supérieure à celle de leurs analogues substitués par un sulfone A-B. D'un autre côté, ils adhèrent en grande partie à nos prédictions théoriques mentionnées ci-dessus pour un dérivé conçu qui serait un matériau NLO plus puissant que les analogues expérimentaux A C. En effet, l'énorme transfert de charge qui se produit chez les colorants provient de l'extension de conjugaison longue associée à la forte rétraction d'électrons. capacité du groupe tricyanovinyle et explique sa plus grande hyperpolarisabilité totale par rapport à celles des dérivés A-C.

### IV-3 Moment dipolaire, polarisabilité et hyperpolarisabilité des:

#### IV-3-1 Moment dipolaire:

Les valeurs du moments dipolaire  $\mu$  trouvés avec les méthodes CAM-B3LYP,  $\omega$ B97XD et LC- $\omega$ PBE utilisant la même base d'orbitale atomique 6-311++G(d,p) sont regroupés dans le **Tableau IV-02**.

Ces résultats montrent que le colorant imino A-s-t a un moment dipolaire fort. En effet, des valeurs de 8.58 et 8.44 et 8.41 D ont été obtenus avec les méthodes CAM-B3LYP,  $\omega$ B97XD et LC- $\omega$ PBE, respectivement.

	CAM-B3LYP			$\omega$ B97XD			LC- $\omega$ PBE			Exp
	$\langle\alpha\rangle$	$\mu$	$\beta_{tot}$	$\langle\alpha\rangle$	$\mu$	$\beta_{tot}$	$\langle\alpha\rangle$	$\mu$	$\beta_{tot}$	$\mu\beta\times 10^{-48}/esu$
A-s-t	266.09	8.58	7968	264	8.44	7061	250.34	8.41	5379	361
A-s-c	268.15	7.83	8499	266	7.68	7517	251.96	7.48	5733	—
B-s-t	321.9	8.48	8280	320	8.35	7272	303.68	8.35	5426	458
B-s-c	324.85	7.67	8988	323	7.53	7878	306.02	7.48	5850	—

**Tableau IV-02:** Moment dipolaire statique total ( $\mu$ , en Debye), polarisabilité moyenne ( $\langle\alpha\rangle$ , en unités atomiques), première hyperpolarisabilité totale ( $\beta_{tot}$ , en unités atomiques). Les données expérimentales proviennent de la référence [07].

L'inclusion de la corrélation électronique introduite par les fonctions de CAM-B3LYP,  $\omega$ B97XD et LC- $\omega$ PBE réduit systématiquement le moment dipolaire  $\mu$  (Tableau IV-02, Figure IV-02), ce qui améliore l'accord avec l'expérience [07]. Des valeurs entre 361 et 458 ont été obtenues expérimentalement pour le colorant imino A-s-t et B-s-t, [07]. Le composé A-s-t est donc le composé ayant le caractère polaire le plus fort et l'ordre du moment dipolaire est comme suit

$$\mathbf{B-s-c < A-s-c < B-s-t < A-s-t}$$

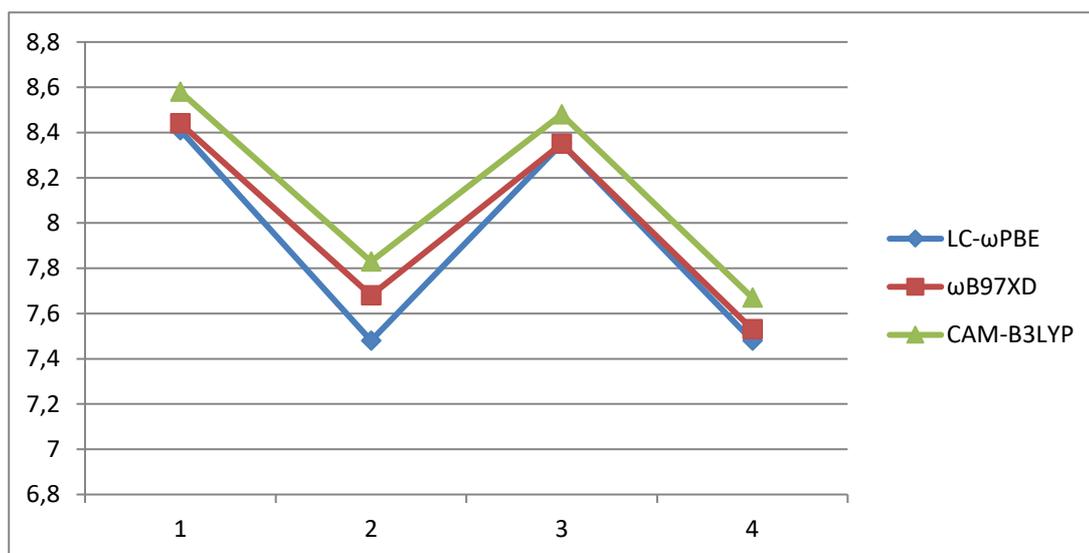


Figure IV-03:  $\mu$  en fonction des deux colorants imino A-B, calcul CAM-B3LYP,  $\omega$ B97XD et LC- $\omega$ PBE avec la base 6-311++G (d,p).

### IV-3-2 Polarisabilité:

Un colorant imino très polarisé ou une molécule polaire d'une manière générale peut donner des fortes attractions avec d'autres molécules. Leur polarisabilité joue un rôle crucial dans la modélisation de nombreuses propriétés moléculaires [08,09]. La connaissance de la polarisabilité  $\alpha$  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  $\alpha_{ij}$ . 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 [10]:

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (\text{IV.2})$$

Sous Gaussian 09, six contributions de la polarisabilités ont été calculées:  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{xy}$ ,  $\alpha_{yy}$ ,  $\alpha_{xz}$ ,  $\alpha_{yz}$ ,  $\alpha_{zz}$ .

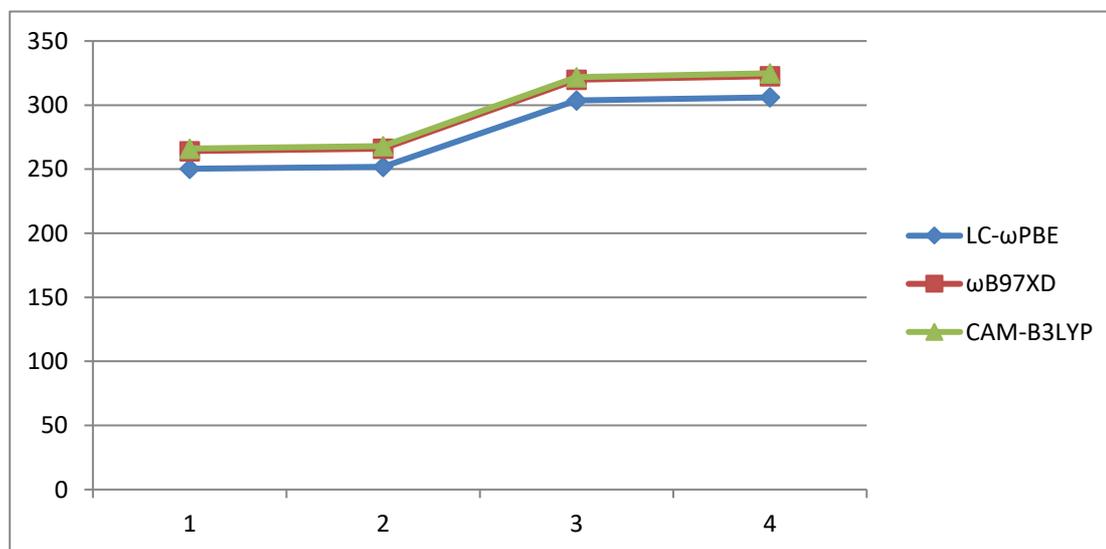
La polarisabilité moyenne étudiée durant ce travail a été obtenue suivant la relation suivante:

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

Les calculs de la polarisabilité moyenne ont été faite au niveau DFT avec les fonctions de CAM-B3LYP,  $\omega$ B97XD et LC- $\omega$ PBE utilisant la même base d'orbitale atomique 6-311++G(d,p).

L'utilisation de les fonctions de CAM-B3LYP,  $\omega$ B97XD et LC- $\omega$ PBE nous a permis d'étudier l'effet de la corrélation électronique introduite par cette fonctionnelle sur les valeurs de la polarisabilité  $\alpha$ .

Les valeurs de la polarisabilités moyenne  $\alpha$  obtenus pour l'ensemble des colorants imino étudiés de A-s-t \_B-s-c dans cette partie d'étude sont enregistrées dans le **Tableau IV-02** et présentés dans la **Figure IV-03**.



**Figure IV-04:**  $\alpha$  en fonction des deux colorants imino A-B calcul CAM-B3LYP,  $\omega$ B97XD et LC- $\omega$ PBE avec la base 6-311++G(d,p)

Les résultats de les fonctions de CAM-B3LYP,  $\omega$ B97XD et LC- $\omega$ PBE obtenus avec la base d'orbitale atomique 6-311++G(d,p) montrent que la polarisabilité moyenne  $\alpha$  est dépendue directement au volume moléculaire. En effet, la plus forte valeur de  $\alpha$  est obtenue pour B-s-c. La même constatation a été obtenue

dans plusieurs études théoriques récentes [11,12]. Ces études théoriques montrent le lien direct entre la polarisabilité  $\alpha$  et le volume moléculaire  $V$ .

Les résultats expérimentaux de la polarisabilité  $\alpha$  moyenne [07].

À la suite des premiers travaux [13] et [07]. Ces auteurs ont observé une exaltation substantielle de  $\alpha$  en passant de colorant imino A-s-t à colorants imino B-s-t Des valeurs de 266.09 et 321.9u.a. ont été obtenue avec les fonctions de CAM-B3LYP,  $\omega$ B97XD et LC- $\omega$ PBE utilisant la même base d'orbitale atomique 6-311++G(d,p). Une augmentation de 55.81u.a. a été remarquée allant de colorant imino A-s-t à B-s-t. Et donc, la même conclusion a été obtenue dans ce travail. Les auteurs ont montré que les fortes valeurs de  $\alpha$  ont été obtenus suivant l'axe des y. ce vecteur noté b2 dans leur travail. Bien que pour colorant imino A-s-t, cela aurait pu être prévu en raison de l'expansion du composé dans cette direction, le cas de colorants imino B-s-t était moins évident. Si on prend en considération l'étude qui a été faite [14] sur les polarisabilités des amides cycliques.

### IV-3-3 Hyperpolarisabilité:

L'ensemble des résultats des hyperpolarisabilités statiques du premier ordre  $\beta$  des deux colorants imino A-B obtenus sur les géométries optimales avec les méthodes les DFT/ CAM-B3LYP,  $\omega$ B97XD et LC- $\omega$ PBE utilisant la base d'orbitale atomique 6-311++G(d,p) sont illustrés dans le **Tableau IV-02**, la **Figure IV-05 -Figure IV-07 et Figure IV-08** onnent un aperçu visuel de ces résultats.

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

$\beta_{tot}$  est défini comme suit:

$$\beta_{tot} = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2} \tag{IV.4}$$

Avec:

$$\beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xxy} + \beta_{xxz}$$

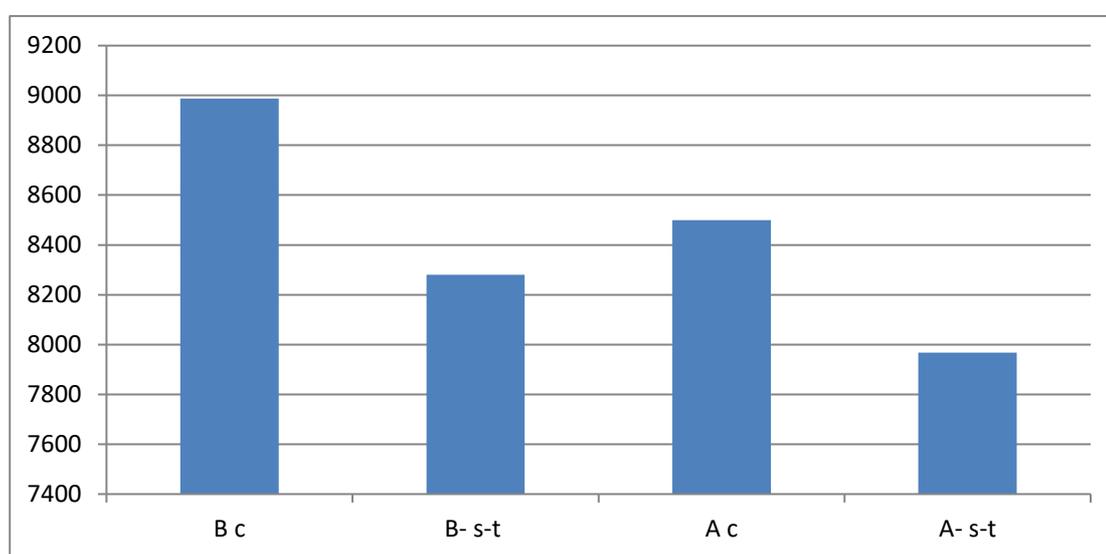
$$\beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{yyx} + \beta_{yyz} \tag{IV.5}$$

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

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  $\beta$ .

Les résultats montrent que le colorant imino A-s-c a des fortes valeurs d'hyperpolarisabilité  $\beta$  par rapport aux autres dérivés de colorant imino étudiés dans ce travail. Habituellement, la méthode LC- $\omega$ PBE sont inférieures à celles évaluées avec les fonctions de CAM-B3LYP,  $\omega$ B97XD.

le colorant imino A-s-c est dipolaire, et son caractère dipolaire diminue lors de l'ajout d'un groupe méthyle, ce qui montre la faible valeur  $\beta$  de le colorant imino B-s-t par rapport à le colorant imino A-s-c.



**Figure IV-05:**  $\beta$  en fonction des deux colorants imino A-B calcul CAM-B3LYP/6-311++G(d,p).

En termes absolus, les premières valeurs d'hyperpolarisabilité de ces dérivés de colorant imino ne sont pas grandes, mais néanmoins du même ordre de grandeur que les acides aminés [15].

Ce qui signifie que la formation d'oligomères contenant des unités de ce type de colorant imino pourrait donner lieu à de très grandes réponses de second ordre  $\beta$ . Une autre stratégie pour améliorer l'hyperpolarisabilité de ces colorant imino consiste à rechercher les homologues de soufre (S), sélénium (Se) et tellure (Te) pour chaque colorant imino, comme cela a été réalisé par Kamada et al. [16] dans le cas des dérivés du furanne (**Figure IV-06**).

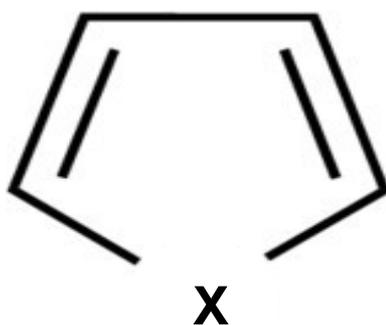


Figure IV-06: Les homologues du furane (X=O, S, Se, Te).

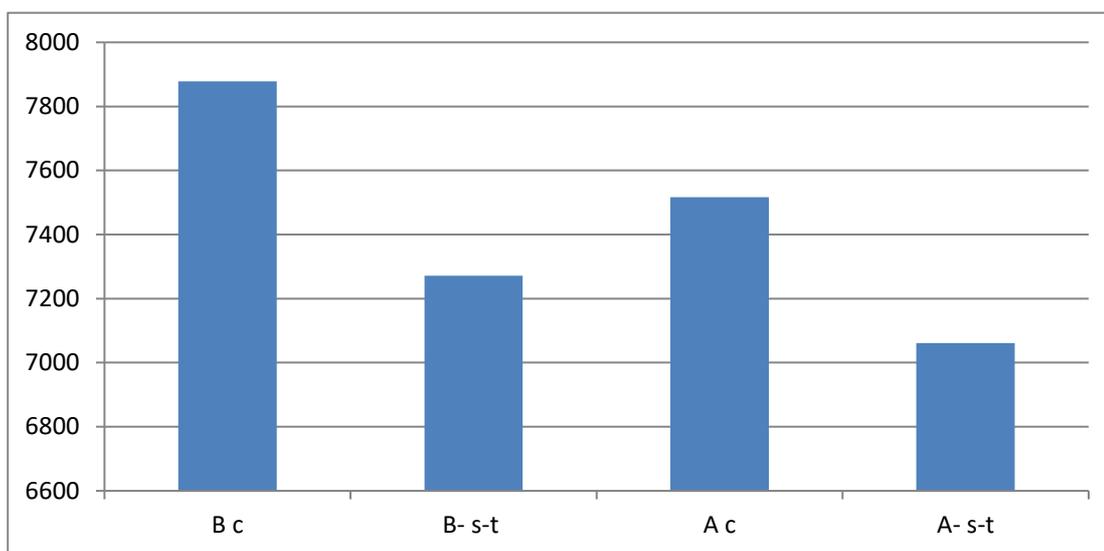


Figure IV-07:  $\beta$  en fonction des deux colorants imino A-B calcul  $\omega$ B97XD/6-311++G(d,p)

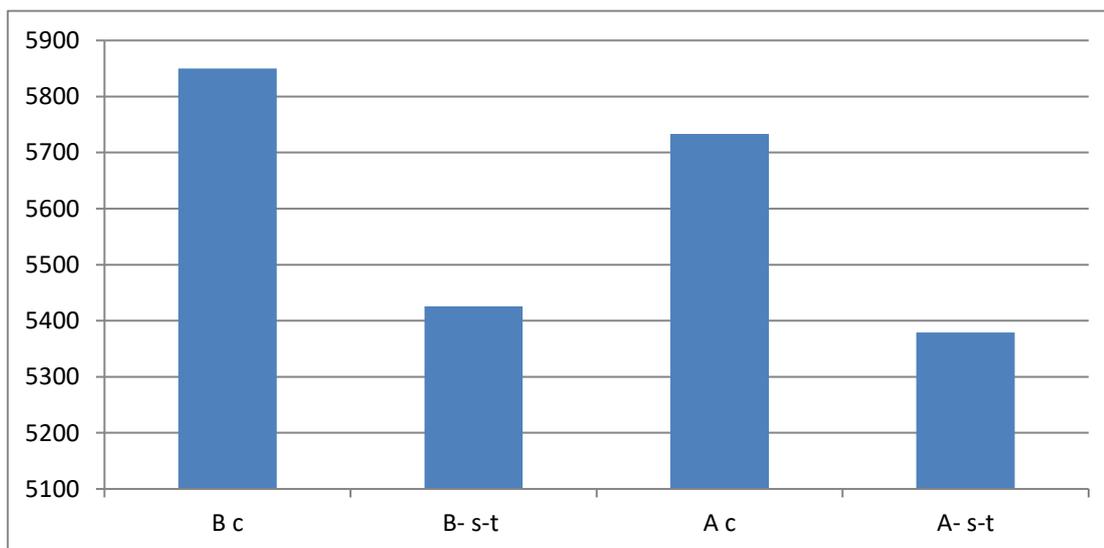


Figure IV-08:  $\beta$  en fonction des deux colorants imino A-B calcul LC- $\omega$ PBE/6-311++G(d,p)

La symétrie moléculaire et la conjugaison jouent un rôle important sur les propriétés électriques et surtout sur les propriétés optiques non linéaires. Dans certaines classes de molécules (les systèmes organiques), les électrons  $\pi$  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 colorants imino avaient attiré beaucoup plus d'attention à cause de leurs propriétés qui dépendent spécialement de leur caractère polaire, et la distribution des électrons  $\pi$ . Dans cette partie de ce chapitre nous avons clarifié l'effet de la symétrie moléculaire sur les propriétés électriques de ces colorants imino, en particulier entre le moment dipolaire  $\mu$  et l'hyperpolarisabilité du premier ordre  $\beta$ .

#### IV-4 Analyse orbitale:

Pour chaque molécule, il existe un nombre d'orbitales moléculaires noté  $\Psi$ . Cette orbitale moléculaire  $\Psi$ , qui définit par l'ensemble des orbitales atomiques  $\phi_i$  qui le constituent. On peut écrire cette orbitale moléculaire de la façon suivante  $\Psi$  utilisation:

$$\Psi = \sum_i c_i \phi_i \quad (\text{IV.6})$$

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 colorants imino, le contrôle du gap a été proposé en 1993 par E. E. Havinga et al. [17]. 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 deux colorants imino A-B on essaye d'étudier leurs valeurs des énergies HOMO, LUMO et des gaps, ainsi, la dépendance entre ces gaps et les valeurs des hyperpolarisabilités  $\beta$ .

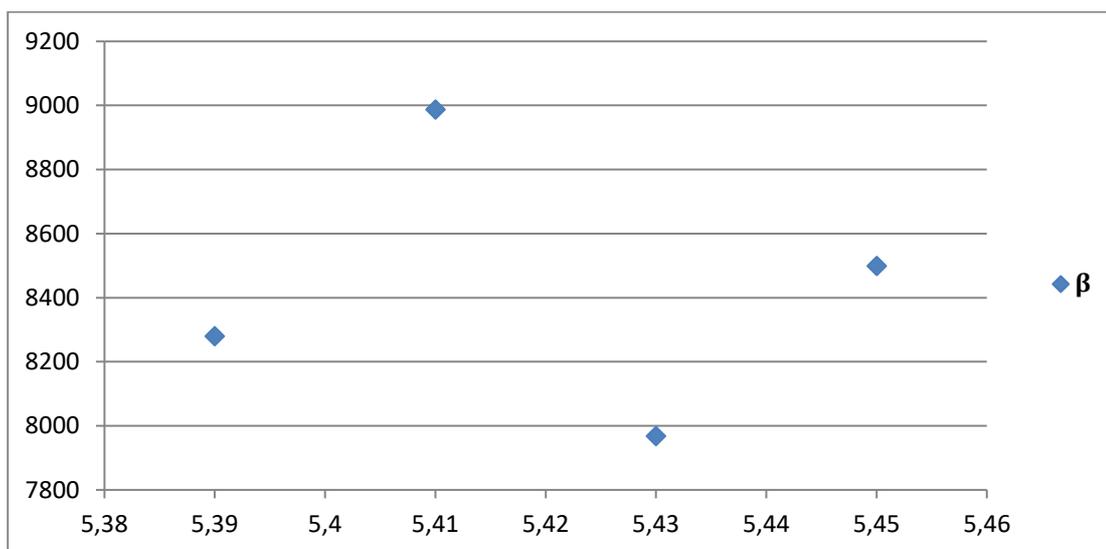
L'ensemble des résultats de calcul d'énergie de l'orbitale la plus haute occupée HOMO, l'orbitale la plus basse vacante LUMO, l'écart énergétique nommé le  $\text{gap}|HOMO-LUMO|$  et les hyperpolarisabilités totales des deux colorants imino A-B  $\beta$  ont été rassemblés dans **Tableau IV-03**. La localisation et la nature des orbitales moléculaires les plus hautes occupées et les plus basses vacantes sont montrées dans **les Figures IV-(09.10.11)** Tous les résultats sont obtenus utilisant la méthode la DFT avec les fonctions de CAM-B3LYP,  $\omega$ B97XD et LC- $\omega$ PBE et la base d'orbitale atomique 6-311++G(d,p).

	CAM-B3LYP				$\omega$ B97XD				LC- $\omega$ PBE			
	$E_{\text{HOMO}}$ o	$E_{\text{LUMO}}$ o	$\Delta\varepsilon$	$\beta_{\text{tot}}$	$E_{\text{HOMO}}$ o	$E_{\text{LUMO}}$ o	$\Delta\varepsilon$	$\beta_{\text{tot}}$	$E_{\text{HOMO}}$ o	$E_{\text{LUMO}}$ o	$\Delta\varepsilon$	$\beta_{\text{tot}}$
<b>A-s-t</b>	-6.704	-1.274	5.43	7968	-7.22	-0.659	6.6	7061	-7.838	-0.372	7.47	5379
<b>A-s-c</b>	-6.705	-1.259	5.45	8499	-7.22	-0.646	6.6	7517	-7.839	-0.358	7.48	5733
<b>B-s-t</b>	-6.659	-1.265	5.39	8280	-7.17	-0.654	6.5	7272	-7.797	-0.372	7.43	5426
<b>B-s-c</b>	-6.659	-1.251	5.41	8988	-7.17	-0.643	6.5	7878	-7.797	-0.359	7.44	5850

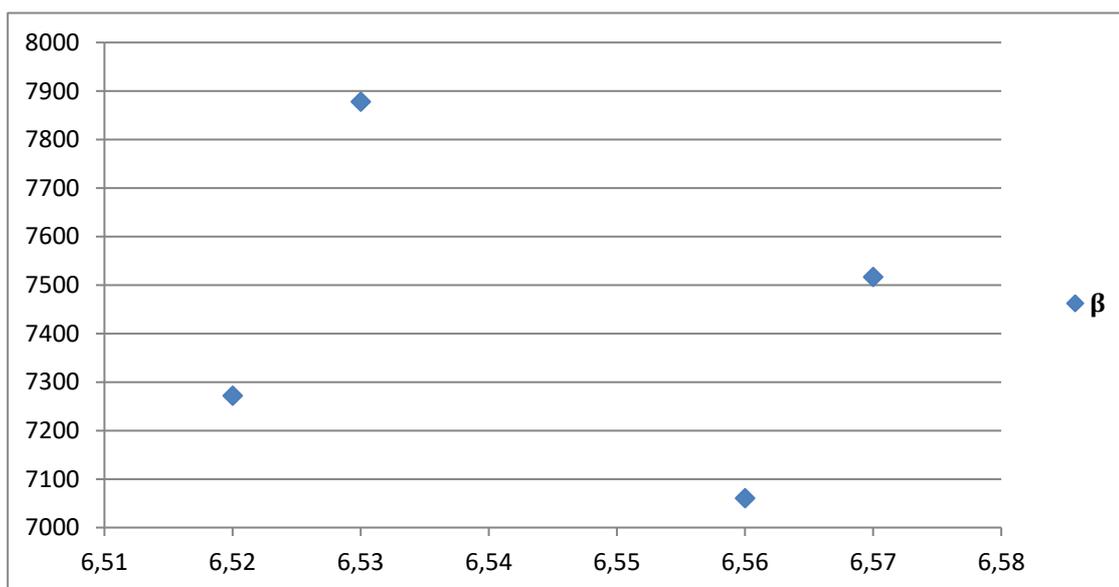
**Tableau IV-03:** Les énergies  $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$ ,  $\text{Gap}[\text{HOMO-LUMO}]$  ( $\Delta\varepsilon$ ) deux colorants imino A-B ,calcul CAM-B3LYP,  $\omega$ B97XD et LC- $\omega$ PBE/6-311++G(d,p)

Les résultats de calculs des gaps et de  $\beta$  (**Tableau IV-03** et les **Figures IV-(09.10.11)**) montrent une relation inverse entre les deux propriétés. En effet, le gap le plus important et le plus faible sont obtenus pour le colorant A-s-t et le colorant B-s-c , respectivement. Ces valeurs correspondent aux valeurs de  $\beta$  la plus faible 7968 et la plus forte 8988u.a. de le colorant A-s-t et le colorant B-s-c, respectivement. Dans une étude théorique récente [15] sur les propriétés optiques non linéaires des dérivés de ferrocène, les auteurs ont montré qu'il y a une relation inverse entre la première hyperpolarisabilité totale  $\beta_{\text{tot}}$  et les valeurs du gap HOMO-LUMO. D'autres études théoriques similaires [18, 19,20] sur les mêmes propriétés ONL montrent la relation inverse entre  $\Delta\varepsilon$  et  $\beta_{\text{tot}}$ .

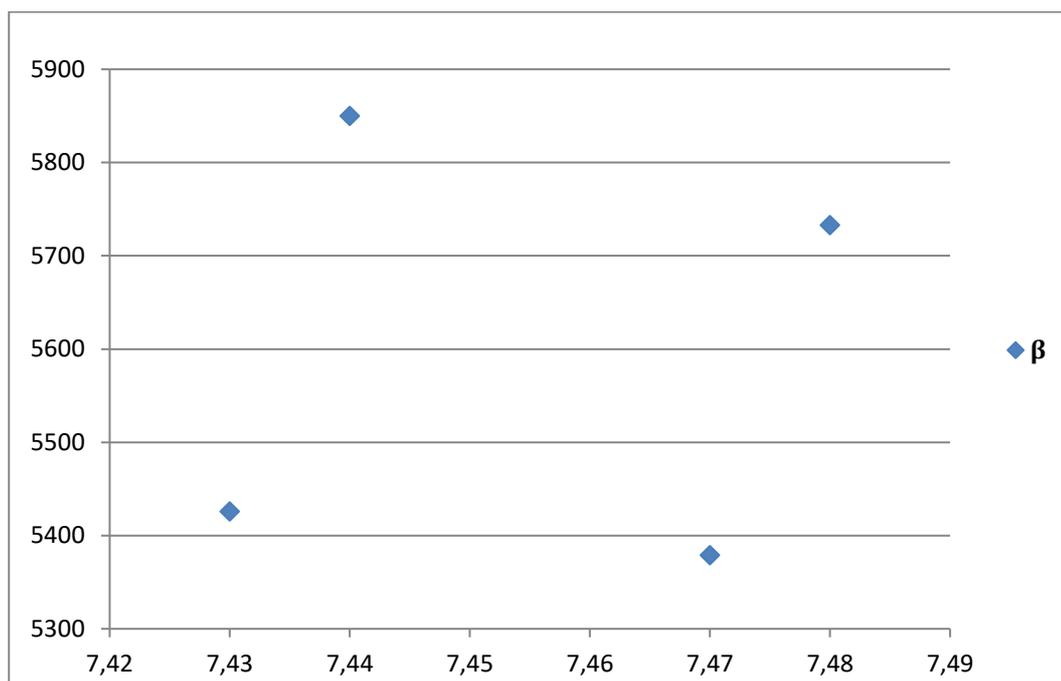
Utilisant des calculs DFT pour étudier l'hyperpolarisabilités des complexes de dichloride styrile bipyridine, A. Baccouche et al. [20]. ont montré la relation inverse entre la première hyperpolarisabilité  $\beta$  et les valeurs des gaps HOMO-LUMO. Aussi, F. Bures et al. [19] ont montré la même constatation dans leur étude théorique des hyperpolarisabilités pour systèmes push-pull des complexes de dichloride styrile 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 |HOMO-LUMO. |



**Figure IV-09:**  $\beta$  en fonction des Gap|HOMO-LUMO| calcul CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)



**Figure IV-10:**  $\beta$  en fonction des Gap|HOMO-LUMO| calcul  $\omega$ B97XD/6-311++G(d,p)



**Figure IV-11:**  $\beta$  en fonction des Gap|HOMO-LUMO| calcul LC- $\omega$ PBE/6-311++G(d,p)

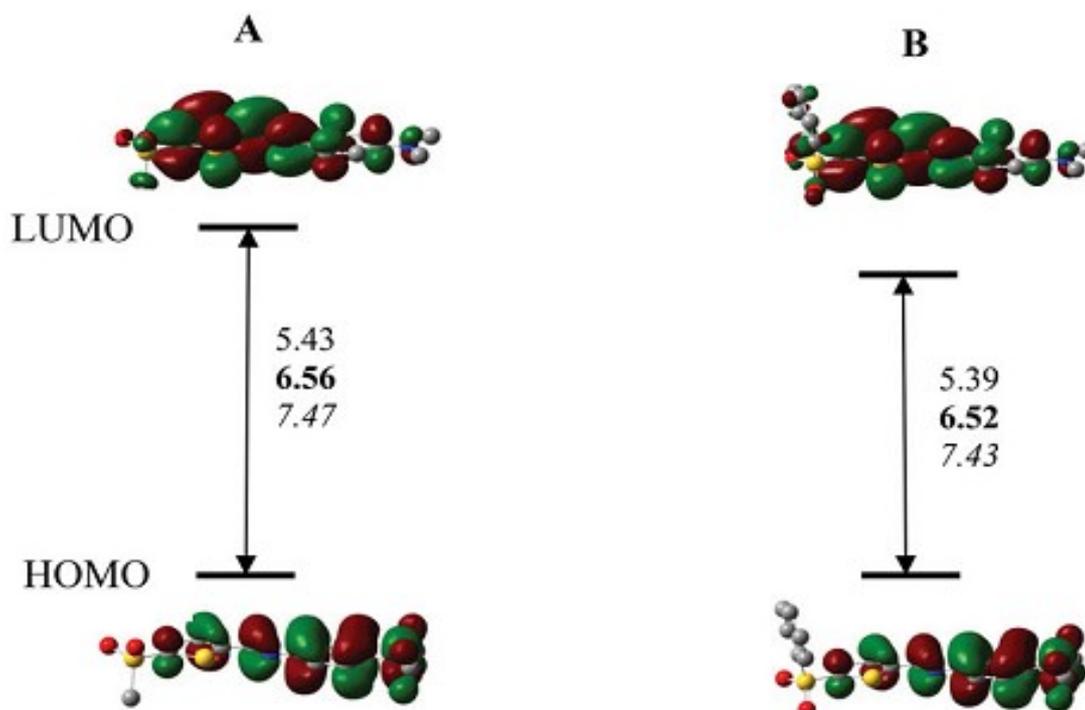
D'après les valeurs du gap énergétique HOMO-LUMO pour l'ensemble des les colorants A-B (Tableau IV-03), on constate que l'orbitale la plus haute occupée HOMO est plus stable que l'orbitale non occupée LUMO. Figure IV-12 montre la surface d'isodensité des orbitales HOMO et LUMO pour l'ensemble des orbitales moléculaires frontières des deux colorants imino A-B.

À première vue des énergies et de la surface d'isodensité de le colorant B-s-c, on remarque un écart énergétique élevé de 0.5u.a. séparant les orbitales HOMO et LUMO. En effet, les valeurs des hyperpolarisabilités du premier ordre  $\beta$  correspondantes sont de 7968 u.a. La HOMO présente un caractère  $\pi$ . La densité électronique est mieux localisée sur les atomes d'oxygène et de carbone. La LUMO est formée principalement par des orbitales atomiques types pz. 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 HOMOs 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 le colorant A-s-t.

Concernant le colorant A-s-c, l'orbitale moléculaire la plus haute occupée est de type  $\pi$  formée principalement par des orbitales atomiques pz 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  $\pi$  localisée sur les orbitales pz de carbone et pz de l'oxygène.

Pour le colorant B-s-c, la HOMO est formé principalement par des orbitales atomiques py 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  $\pi$  localisée sur les orbitales pz et de carbone et pz 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  $\beta$ .

Dans le cas de le colorant B-s-t, 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  $\pi$ . Elle est majoritairement concentrée sur les orbitales 2px et 3px d'oxygènes, et des orbitales 2px de carbone. Une contribution négligeable des orbitale 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  $\pi$ . Cette orbitale est localisée sur les orbitales 2py et 2pz d'oxygène et de carbones.



**Figure IV-12:** Les orbitales HOMO et LUMO des deux colorants imino A-B, calcul CAM-B3LYP,  $\omega$ B97XD et LC- $\omega$ PBE/6-311++G(d,p)

**Références:**

- [01] J. P. Perdew, In *Electronic Structure of Solids*, edited by P. Ziesche, H. Eschrig ed. Academic Verlag, Berlin, 1991.
- [02] W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, *ab initio molecular orbital theory*, Wiley Interscience Publication. New York, 1986.
- [03] A.E.Reed,L.A.Curtiss,andF.Weinhold,Chem.Rev.88,899 (1988).
- [04] A.E. Reed and F. Weinhold, *Isr. J. Chem.*31, 277 (1991).
- [05] F. Weinhold and C. Landis, *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*(Cambridge University Press, Cambridge,2005).
- [06] H. Pir, N. Gunay, O. Tamer, D. Avci, E. Tarcan, and Y. Atalay, *Mater. Sci. Pol.*31, 357 (2013).
- [07] S.-S.P. Chou, D.-J.Sun, H.-C. Lin, and P.-K. Yang, *Chem. Commun.* (9), 1045 (1996).doi:10.1039/cc9960001045.
- [08] J. Wang, X. Q. Xie, T. Hou et X. Xu, *J. Phys. Chem*, 2007, 111, 4443.
- [09] S. Qaneinasab, Z. Bayat, *J. Chem. Pharm. Res*, 2011, 3, 561.
- [10] C. J. F. Bottcher, *Theory of Electric Polarisation*, Elsevier, Amsterdam, 1973.
- [11] D. Hadji, B. Champagne, *Chemistry Africa* (2019)
- [12] D. Hadji, A. Rahmouni, D. Hammoutène, O. Zekri, *J. Mol Liq*, 2019, 286, 110939.
- [13] Le Fevre RJW, *Molecular Refractivity and Polarizability. Adv. Phys. Org. Chem*, 1965, 3, 1–90.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] E. E. Havinga, W. T. Hoeve et H. Wynberg, *Synth. Met*, 1993, 55, 299.

[18] D. Hadji, A. Rahmouni, *Med. J. Chem.* 2015, 4, 185-192.

[19] 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.

[20] 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.

# *Conclusion générale*

Au cours de notre mémoire de master, nous nous sommes attachés à calculer et étudier en détail le moment dipolaire  $\mu$ , les propriétés optiques linéaires (la polarisabilité) et d'optique nonlinéaires (la première hyperpolarisabilité  $\beta$ ) pour des deux colorants imino A-B. Les calculs sont faits sur colorants imino isolés, et ne tiennent pas compte de l'influence de l'environnement, comme l'effet de solvant sur  $\beta$ . Ou ce dernier a une grande importance sur les valeurs des hyperpolarisabilités  $\beta$ .

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 la DFT avec la fonctionnelle CAM-B3LYP,  $\omega$ B97XD et LC- $\omega$ PBE.

Plusieurs résultats ont été obtenus. Tout d'abord, l'estimation via la fonctionnelle CAM-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 colorants imino, on peut donc prédire si un colorant imino parmi ces colorants imino étudiés dans ce travail sera meilleur qu'une autre, comme le cas de colorant imino B-s-c et colorant imino A-s-c. Les plus efficaces parmi ces colorants imino sont celles qui possèdent un écart HOMO-LUMO faible.

Les valeurs des hyperpolarisabilités  $\beta$  montrent que la corrélation électronique introduite par la fonctionnelle CAM-B3LYP augmente les hyperpolarisabilités par rapport aux résultats obtenus avec la fonctionnelle  $\omega$ B97XD et LC- $\omega$ PBE. Ce qui confirme l'efficacité de cette fonctionnelle (CAM-B3LYP) dans la description de la distribution électronique, qui est directement relié avec le moment dipolaire  $\mu$  et la polarisabilité moléculaire  $\alpha$ , en effet dans cette étude on calcule juste les polarisabilités moyennes.

La première hyperpolarisabilité statique  $\beta$  la plus faible et la plus forte sont correspond à colorant imino A-s-t. 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  $\pi$ .

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. 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 colorants imino pourrait donner lieu à de très grandes réponses optiques non linéaires de second ordre  $\beta$ . Aussi, la recherche des homologues de soufre (S), sélénium (Se) et tellure (Te) pour chaque colorant imino améliore la première hyperpolarisabilité  $\beta$  de ces colorants imino.