

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

**UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA**

**FACULTE DES SCIENCES**



# **MEMOIRE**

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

## **MASTER**

**Spécialité : PHYSIQUE**

**Option : Physique rayonnements**

Par

Allali abderrahmen

Sur le thème

**propriétés optiques non linéaires de nouveaux  
systèmes organiques conjugués de type push-pull**

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 Djebar</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 ,est votre.*

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

*Aux personnes 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*

### I-Introduction général:

L'optique est un domaine de la physique qui traite l'interaction entre la lumière et la matière [01]. Si les ondes lumineuses sont de faible intensité et n'interagissent pas entre elles lors qu'elles pénètrent et se propagent dans un milieu, ceci est le domaine de l'optique linéaire(OL) [02].Lorsque la lumière devient plus intense (laser), les propriétés optiques du milieu changent, c'est le domaine de l'optique non linéaire (ONL) [03]. On note que la lumière laser doit être suffisamment intense pour pouvoir modifier les propriétés optiques d'un matériau d'autre part, les ondes lumineuses interagissent entre elles à l'intérieur du matériau actif en ONL [04].

L'optique non linéaire est donc l'étude des phénomènes qui interviennent lors de la modification des propriétés optiques d'un matériau diélectrique en présence d'une électromagnétique intense [05]. Ces phénomènes sont dits non linéaires à cause de la modification de la distribution des charges à l'équilibre sous l'effet du champ appliqué historiquement, l'apparition du domaine de l'ONL est née avec la découverte de la génération de seconde harmonique (GSH) par Franken et ses collaborateurs en 1961 [06], après la découverte du premier laser par Maiman en 1960 [07]. Ce groupe de chercheurs ont pu générer, 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.

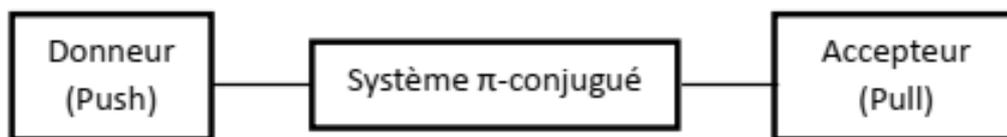
Le domaine de l'ONL ne cesse d'évoluer d'année en année et beaucoup d'efforts sont consentis pour essayer de comprendre les effets non linéaires par de nombreuses études théorique [08-10] et par des applications pratiques [11-15] en citant à titre d'exemple La spectroscopie RAMAN par diffusion de la lumière.

- Le prisme par l'absorption et l'émission de la lumière.
- Le transfert des données par la transmission et réémission de la lumière.
- Les microscopes et les LEDs.
- Les switches optiques, les modulateurs optiques par l'effet Pockels.
- Les fibres optiques utilisées dans la télécommunication.
- Les tripleurs de fréquence.

De nombreux matériaux organiques [16], inorganiques [17]et hybrides[18]sont actifs en ONL.

**Les matériaux organique :** sont l'avantage d'être plus disponibles et moins chers que les matériaux inorganiques car il sont faciles à synthétiser et sont caractérisés par leur la rgedomaine de transparence dans l'UV-visible, leur grande susceptibilité non linéaire, leur haute résistance mécanique(au rayonnement laser )

et thermique ( $> 350^{\circ}\text{C}$ ), ces molécules sont en général de type push-pull [19,20], constitués d'un système  $\pi$ -conjugué lié de part et d'autre d'un groupement donneur et un groupement accepteur d'électrons comme suit:



**Figure I:** Réarrangement d'une molécule organique de type push-pull.

Dans ce travail on se propose de faire une analyse quanto-chimique d'une série de molécules organiques de type push-pull en calculant leurs propriétés optiques linéaires (moment dipolaire  $\mu$ , polarisabilité  $\alpha$ ) et non linéaires (hyperpolarisabilité  $\beta$ ), et en analysant leurs orbitales moléculaires frontières (gaps énergétiques). D'autre part, une analyse NBO a été effectuée pour étudier l'hyperconjugaison dans les différents systèmes, et ce en évaluant l'énergie de stabilisation de second ordre  $E^{(2)}$ . Les différents outils théoriques nous permettront de mettre en évidence l'effet push-pull des substituants, l'effet de la longueur du  $\pi$ -linker ainsi que l'effet de la position (ortho, méta, para), et l'effet de l'hétéroatome sur les propriétés optiques des matériaux étudiés.

**Références de introduction general:**

- [01] Mc Graw-Hill Encyclopedia of Science and Technology, General editor James Trefil. 1993
- [02] G. H. Wagnière, Linear and Nonlinear Optical Properties of Molecules VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1993.
- [03] P. Gunter, Nonlinear Optical Effects and Materials. Berlin Heidelberg:ed. SpringerVerlag, 2000
- [04] J.A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuinget, P. S. pershen., Phys 1962, 27, 1918
- [05] T. Verbiest, K. Clays, V. Rodriguez, Second-Order Nonlinear Optical Characterization techniques, édité par CRC Press, Taylor et Francis group, 2009
- [06] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinrich; Phys. Rev. Letters 1961, 7, 118,
- [07] T. H. Maiman, Nature, 1960, 187, 493
- [08] N.A. Wazzan, A. Irfan., Organic Electronics 2018, 12, 63
- [09] S. Alturk, D. Avci, O. Tamer, Y. Atalay., Computational and theoretical Chemistry 2016, 1100, 1
- [10] A. Garza, O. I. Osman, A. M. Asiri, G. E. Scuseria, N.A. Wazzan., J. Theor. Chem. Acc., 2014, 133, 1458
- [11] L. Dalton, A. Harper, A. Ren, F. Wang, G. Todorova, J. Chen, C. Zhang, M. Lee. Ind. Eng. Chem. Res., 1999, 38(1), 8-33.
- [12] Y. Luo, W. She, S. Wu, F. Zeng, S. Yao. Appl. Phys., B: laser and optics, 2005, 80(1), 77-80.
- [13] M. He, X.C. Yuan, N.Q. Ngo, J. Bu, S.H. Tao. J. Opt. A: Pure and Applied Optics, .97-20046:94
- [14] L. d'Auria, J.P. Huignard, C. Slezak, E. Spitz. Appl. Opt., 1974, 13(4), 808-818.
- [15] C. Yu, S. Mutlu, P. Selvaganapathy, C.H. Mastrangelo, F. Svec, J.M.J. Frechet. Anal. Chem., 2003, 75(8), 1958-1961.
- [16] J. Zyss, D. S. Chemla et J.F. Nicoud, J. Chem. Phys., 1981, 74, 4800
- [17] B. Boulanger, J.P. fève, G. marnier, B. Ménaert, X. Cabirol, P. Villeval et C. Bonnin, J. Opt. Soc. Am. B., 1994, 5, 750.
- [18] T. Le Bahers, E. Brémond, I. Ciofini, C. Adamo., Phys. Chem. Chem. Phys 2014, 16, 28

[19] F. Castet, A. Pic, B. Champagne., Dyes Pigments 2014, 110, 256-260.

[20] C-G. Liu, X-H. Guan., Phys.2012, 14, 5297-530.

# Chapitre I

## *Théorie d'optique non linéaire*

# Chapitre I

## Table des matières

### Chapitre I

#### Théorie d'optique non linéaire

|  |    |
|--|----|
| Introduction.....  | 11 |
| I-1 Non linéarité optique.....   | 11 |
| I-2 Définition de l'optique non linéaire.....                          | 12 |
| I-3 Théories de la réponse non linéaire.....                           | 12 |
| I-3-1 Les propriétés électromagnétiques du milieu.....                 | 12 |
| I-3-2 Equations de Maxwell.....  | 12 |
| I-3-3 Equations de propagation d'une onde électromagnétique.....       | 13 |
| I-3-4 Vitesse de phase.....  | 14 |
| I-4 Origine de la non linéarité optique et notion de polarisation..... | 14 |
| I-5 La polarisation.....   | 15 |
| I-6 Principes de base de l'optique non linéaire.....                   | 17 |
| I-7 La non centro symétrie des molécules organiques.....               | 19 |
| I-7-1 Hyperpolarisation d'ONL.....                                     | 20 |
| I-7-2 Optique non linéaire quadratique.....                            | 20 |
| I-7-3 Les conditions nécessaires pour l'activité optique.....          | 21 |
| I-8 Des nouvelles propriétés optiques ont ainsi pu être révélées.....  | 21 |
| I-9 Les phénomènes de l'ONL de second ordre.....                       | 22 |
| Références de chapitre I.....  | 27 |

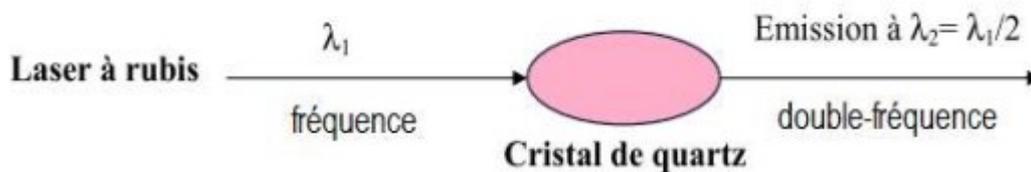
**Introduction:**

Le domaine de l'optique traite de l'interaction de la lumière avec la matière. En général, on observe que cette interaction ne dépend pas de l'intensité de l'illumination. Lorsque la lumière devient de plus en plus intense, les propriétés optiques du matériau commencent à dépendre de l'intensité du faisceau incident et on observe de nouvelles propriétés. C'est le domaine de l'optique non linéaire.

L'origine physique de cette propriété dépend en général des caractéristiques microscopiques des matériaux dans lesquels la lumière se propage, comme la nature des atomes constituant la molécule, la structure cristalline, etc. En tenant compte de la diversité des propriétés microscopiques de la matière, on s'attend à un très grand nombre de processus différents.

**I-1 Non linéarité optique:**

L'optique non linéaire étudie la réponse non linéaire de certains milieux à des champs électriques ou magnétiques dont l'un au moins est situé dans le domaine des fréquences optiques. Ce phénomène découvert par Franken et Coll. En 1961 après la découverte du laser à rubis [01,02]:



**Figure I-01:** Emission à double fréquence.

Le champ magnétique lumineux est très faible sa contribution est généralement négligeable. Par contre le champ électrique peut être très important avec les sources lasers actuelles.

A titre de comparaison un champ électrique produit par l'arc électrique ne dépasse pas  $10^3$  à  $10^4$  V/Cm et le champ associé à la lumière solaire est d'environ 10 V/Cm. Sous l'effet de tel champ, les électrons d'un atome effectuent un mouvement de vibration non plus sinusoïdal, mais distordu. Les distorsions engendrent des harmoniques et des battements. Ainsi une onde intense peut augmenter l'indice du milieu qu'elle traverse et par conséquent modifier sa fréquence [03,04].

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

Lorsqu'un milieu matériel est mis en présence d'un champ électrique  $E$ , il est susceptible de modifier ce champ en créant une polarisation  $P$ . Cette réponse du matériau à l'excitation peut dépendre du champ  $E$  de différentes façons. L'optique non linéaire regroupe l'ensemble des phénomènes optiques présentant une réponse non linéaire par rapport à ce champ électrique, c'est-à-dire une réponse non proportionnelle à  $E$ .

En présence d'une onde électromagnétique du domaine de l'optique (longueur d'onde de l'ordre de 1000 nm), autrement dit, de lumière, beaucoup de matériaux sont transparents, et certains d'entre eux sont non linéaires, c'est pourquoi l'optique non linéaire est possible. Les principales différences avec l'optique linéaire sont les possibilités de modifier la fréquence de l'onde ou de faire interagir entre elles deux ondes par l'intermédiaire du matériau. Ces propriétés très particulières ne peuvent apparaître qu'avec des ondes lumineuses de forte intensité. C'est pourquoi des expériences d'optique non linéaire n'ont pu être réalisées qu'à partir des années 1960 grâce à l'apparition de la technologie des lasers [05].

**I-3 Théories de la réponse non linéaire:**

Les phénomènes optiques non linéaires sont "non linéaires" dans le sens où ils se produisent lorsque la réponse d'un système matériel à un champ optique appliqué dépend de façon non linéaire de la force du champ optique. Contrairement au domaine de l'optique linéaire, où l'intensité lumineuse transmise est proportionnelle à l'intensité lumineuse incidente comme pour le cas des interactions classiques : la diffusion élastique, la réfraction et la réflexion.

**I-3-1 Les propriétés électromagnétiques du milieu:**

Une onde électromagnétique et un milieu interagissent par l'intermédiaire de trois paramètres la conductivité  $\sigma$ , la permittivité électrique  $\epsilon$  et la perméabilité magnétique. Ces trois paramètres apparaissent clairement dans les équations de Maxwell et peuvent :

- prendre la forme de tenseur afin de modéliser l'anisotropie du milieu,
- disposer d'une partie complexe afin de participer à l'atténuation globale de l'onde électromagnétique,
- dépendre de la fréquence (caractère dispersif du milieu).

**I-3-2 Equations de Maxwell:**

Afin d'étudier la propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu matériel, on doit prendre en compte les interactions entre le champ électromagnétique et le milieu L'approche classique que nous

considérons s'appuie sur les équations de Maxwell en présence du milieu matériel Maxwell regroupa toutes ces idées sur les ondes électromagnétiques, leur description et leur sinter actions dans ses quatre célèbres équations constitutives dont voici l'expression dans un milieu dépourvu de charges (absence de charges électriques et de courant électrique) [06]:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D}(\vec{r}, t) = 0 \quad \text{I-1}$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) = 0 \quad \text{I-2}$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{\partial \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad \text{I-3}$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{H}(\vec{r}, t) = -\frac{\partial \vec{D}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad \text{I-4}$$

$\vec{E}(\vec{r}, t)$  est le champ électrique,  $\vec{D}(\vec{r}, t)$  le déplacement (ou induction) électrique  $\vec{B}(\vec{r}, t)$  le champ (ou induction) magnétique,  $\vec{H}(\vec{r}, t)$  l'excitation (ou champ) magnétique .

Dans un milieu diélectrique, la réponse du milieu aux excitations  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  et  $\vec{H}(\vec{r}, t)$  est donné par :

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \vec{E}(\vec{r}, t) + \vec{P}(\vec{r}, t) \quad \text{I-5}$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \mu_0 \vec{H}(\vec{r}, t) \quad \text{I-6}$$

Où  $\mu_0$  est la perméabilité du vide et  $\vec{P}$  est la polarisation électrique.

- Le champ électrique E (Volt/m).
- Le champ magnétique H (Ampère/m).
- La densité de flux électrique D (Coulomb/m<sup>2</sup>).
- La densité de flux magnétique B (Webber/m<sup>2</sup>)

### I-3-3 Equations de propagation d'une onde électromagnétique:

En rassemblant ces six dernières équations on pourra remonter à l'expression de l'équation de propagation du champ électromagnétique qui se représente sous la forme suivante [07]:

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, t) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = -\mu \frac{\partial^2 \vec{P}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} \quad \text{I-7}$$

qui est l'équation de propagation pour le champ électrique. En examinant cette équation, nous remarquons que le membre de droite est relatif à la réponse du milieu par rapport au champ électrique. En prenant le second membre nul, nous retombons bien sur l'équation d'Helmholtz qui prédit l'existence d'ondes électromagnétiques dans le vide à savoir un milieu de réponse nulle.

### I-3-4 Vitesse de phase:

Les équations de propagation permettent d'introduire une vitesse de phase qui peut s'exprimer sous la suivante:

$$g_\varphi = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon\mu}} = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon_r \mu_r}} \quad \text{I-8}$$

Dans les milieux non magnétiques,  $\mu_r = 1$  et

$$g_\varphi = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon_r}} = \frac{c}{n} \quad \text{I-9}$$

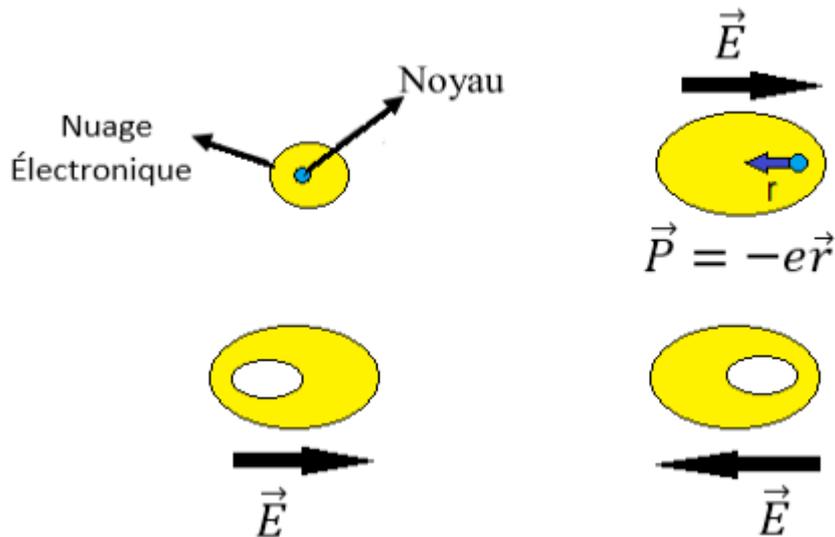
On appelle  $n$  l'indice de réfraction. Ce dernier sera détaillé dans le paragraphe qui suit.

### I-4 Origine de la non linéarité optique et notion de polarisation:

Un matériau peut être essentiellement considéré comme un ensemble de particules chargées (noyaux et électrons, ions éventuellement). Soumises à un champ électrique, les charges tendent à se déplacer: les charges positives dans le sens du champ électrique, les charges négatives dans le sens opposé.

Lorsqu'une onde lumineuse traverse un milieu transparent, elle agit par l'intermédiaire de ses champs électriques et magnétiques sur les charges se trouvant dans ce milieu. C'est le phénomène de polarisation qui résulte de la déformation et de l'orientation des nuages électroniques qui peut être d'origine microscopique ou macroscopique.

En effet, la relation entre  $P$  et  $E$  est linéaire quand le champ électromagnétique est faible mais devient non linéaire lorsque celui-ci devient élevé au point de modifier la force de rappel exercée par l'électron sur le noyau l'effet du champ magnétique de l'onde électromagnétique est quant à lui beaucoup plus faible et peut être négligé.



**Figure I-02:** Déformation du nuage électronique d'une molécule soumise à un champ électrique oscillant,  $r$  : déplacement.

**Remarque:**

- Sous l'effet d'un champ électrique il y a création de moments dipolaires électriques.
- Si le champ incident est faible et le milieu isotrope, les dipôles induits sont proportionnels au champ électrique et alignés le long de ce champ. Le matériau se comporte en diélectrique linéaire. Le moment dipolaire moyen par unité de volume ou polarisation du milieu  $P$  est alors:

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_0 + \chi_1 \mathbf{E} \quad \text{I-10}$$

$\mathbf{E}$  = Champ électrique appliqué

$\mathbf{P}_0$  = polarisation statique éventuelle en l'absence de champ électrique incident.

$\chi_1$  = Susceptibilité linéaire.

- Si le champ incident est fort, les dipôles ne croissent plus linéairement avec le champ appliqué. La polarisation  $P$  du milieu est alors:

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_0 + \chi_1 \mathbf{E} + \chi_2 \mathbf{E}^2 + \chi_3 \mathbf{E}^3 \quad \text{I-11}$$

**I-5 La polarisation:**

La polarisabilité dans un cristal résulte généralement de contributions des composantes individuelles de la maille (atomes, molécules) et des interactions entre ces éléments. Dans les cristaux inorganiques, la deuxième contribution est dominante car les atomes et les complexes sont peu polarisables individuellement mais sont liés par des liaisons fortes (ioniques, covalentes). Au contraire, dans les matériaux organiques, les

interactions intermoléculaires sont faibles (Van der Waals, dipolaires, liaisons hydrogène). Chaque molécule est supposée fonctionner de façon indépendante. Les effets non linéaires ont donc presque exclusivement une origine intramoléculaire.

La polarisation non linéaire est créée par le déplacement du nuage électronique à l'échelle d'une molécule, sous l'effet d'un champ extérieur. La polarisation d'une molécule sous un champ excitateur  $\vec{E}$  peut s'écrire (somme implicite).

$$P_i = \mu_{g,i} + \varepsilon_0 (\alpha_{ij}^{(1)} E_j + \beta_{ijk}^2 E_j E_k + \delta_{ijkl}^3 E_j E_k E_l + \dots) \quad \text{I-12}$$

Où  $ijkl = xyz$  (dans le repère de la molécule)

$\mu_{g,i}$  : est le moment dipolaire permanent dans l'état fondamental.

$\alpha_{ij}^{(1)}$  : est le tenseur de polarisabilité.

$\beta_{ijk}^{(2)}$  : est le tenseur de polarisabilité de 2<sup>ème</sup> ordre ou d'Hyperpolarisabilité de 1<sup>er</sup> ordre.

$\delta_{ijkl}^{(3)}$  : est le tenseur d'Hyperpolarisabilité de 2<sup>ème</sup> ordre.

Le champ  $\vec{E}$  représente le champ ressenti par la molécule: lorsqu'elle est en solution ou en solide, la valeur  $\vec{E}$  est obtenue en corrigeant le champ appliqué par des facteurs de champ local.

### 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.

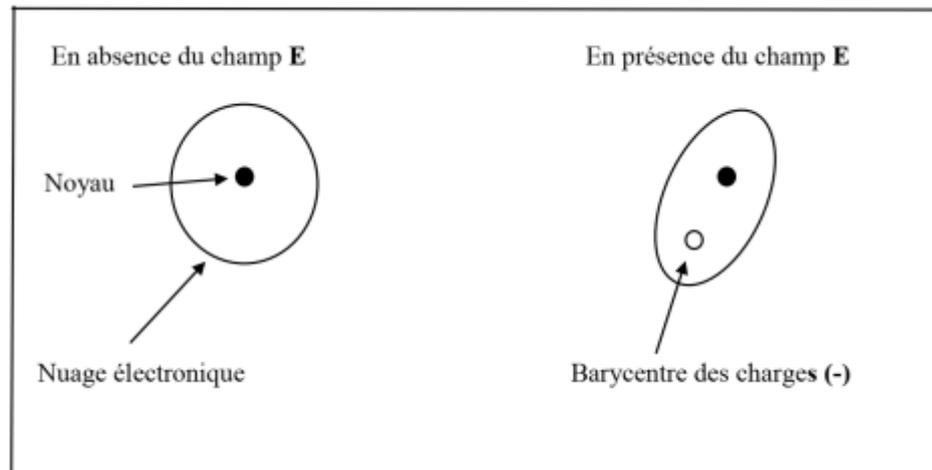


Figure I-03: Effet du champ électrique E sur le nuage Electronique.

### I-6 Principes de base de l'optique non linéaire:

La lumière est une onde électromagnétique, représentée par deux champs orthogonaux électrique et magnétique [08] dont la propagation est décrite par les équations de Maxwell [09,10]. Cette onde se propage suivant l'axe perpendiculaire aux deux vecteurs champs associés (onde transverse). Dans notre description de l'interaction d'une onde lumineuse avec un matériau [11], seul l'effet du champ électrique sera abordé, celui du champ magnétique est considéré comme négligeable dans les milieux diélectriques.

Afin de décrire simplement et de comprendre les interactions de la lumière avec la matière [12], les matériaux auxquels on s'intéresse en optique sont souvent modélisés en les considérant comme un ensemble de particules chargées: des électrons et des ions (noyaux des atomes). Lorsqu'un champ électrique est appliqué à cette matière, les charges se déplacent dans la direction du champ, les charges positives dans un sens, les charges négatives dans l'autre sens.

Dans les matériaux conducteurs, les électrons peuvent se déplacer librement aussi longtemps que le champ électrique est présent donnant naissance à un courant électrique.

Dans les matériaux diélectriques, les charges sont liées fortement les unes aux autres, bien que leurs liens possèdent une certaine "élasticité". En présence d'un champ électrique, ces charges ont un mouvement uniquement transitoire et s'éloignent légèrement de leur position d'origine.

Ces petits déplacements se traduisent par l'apparition dans la matière de moments dipolaires électriques induits, ou autrement dit, par l'apparition d'une polarisation définie par [13]:

$$\vec{p} = \vec{p}_0 + \epsilon_0 \chi^1 \vec{E} \dots\dots\dots \text{I-13}$$

**P0**: Polarisation spontanée du matériau.

**χ<sup>1</sup>**: Tenseur de susceptibilité diélectrique linéaire d'ordre 1, sans dimension.

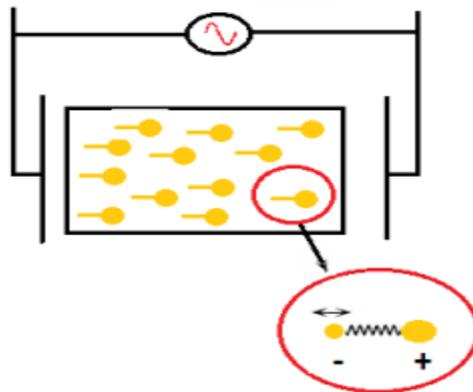
**ε<sub>0</sub>**= 8,85. 10<sup>12</sup>FM- : représente la permittivité diélectrique du vide.

**P<sup>→</sup>**: Polarisation linéaire, l'unité associée à P<sup>→</sup> est le Coulomb par mètre carré [C. m<sup>-2</sup>]

Ainsi la susceptibilité diélectrique linéaire ne permet pas de coupler les ondes traversant le milieu. Les ondes électromagnétiques traversent le milieu sans changement de fréquence et sans influence mutuelle. C'est le domaine de l'optique linéaire. L'indice de réfraction du milieu n généralement un tenseur d'ordre deux, est lié à la susceptibilité électrique linéaire par:

$$n = \sqrt{1 + \chi^1} = \sqrt{\epsilon_r} \text{I-14}$$

**ε<sub>r</sub>** :est la permittivité relative du milieu.



**Figure I-04:** Représentation schématique du mouvement des particules.

chargées dans un milieu diélectrique soumis à un champ électrique de fréquence ω. Le mouvement des ions (charges positives) est négligé en raison de leur masse beaucoup plus importante que celle des électrons [14].

En présence d'une onde plus intense, un signal non linéaire, qui n'est plus négligeable, se superpose amenant ainsi une distorsion du signal. Après excitation par un champ E de fréquence ω, une réponse non linéaire oscillant à ω mais aussi à 2 ω, 3 ω... vont alors apparaître.

Il s'agit d'un phénomène de génération d'harmonique deux, trois...etc.

La polarisation  $P$  doit alors être développée en fonction des puissances croissantes du champ électrique  $E$  [15].

$$\vec{P} = P_0 \varepsilon_0 \chi^1 \vec{E} + \varepsilon_0 \chi^2 \vec{E} \otimes \vec{E} + \varepsilon_0 \chi^3 \vec{E} \otimes \vec{E} \otimes \vec{E} + \dots \quad \text{I-15}$$

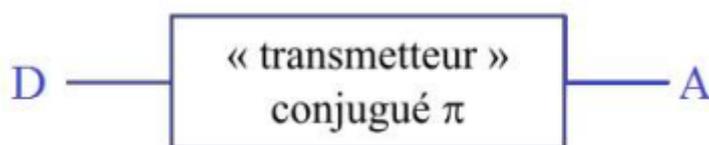
$\chi^2, \chi^3, \dots$  Sont appelés susceptibilité non linéaire du milieu d'ordre 2,3,...

Dans le système d'unité international, les susceptibilités d'ordre 2 et 3 s'expriment en  $MV^{-1}$  et  $M^2V^{-2}$  respectivement.

### I-7 La non centro symétrie des molécules organiques:

Dans la chimie organique, il est très facile de synthétiser des structures non centro symétriques, ces molécules asymétriques possèdent un moment dipolaire fondamental puissant, cette propriété à la molécule après leur excitation par un champ électrique ou électromagnétique une déformation du nuage électronique qui est ensuite traduit par un dipôle induit le long de la structure moléculaire et qui résulte automatiquement un moment dipolaire fort.

Ainsi la recherche des matériaux pour l'optique non linéaire du 2nd ordre passe par la recherche des molécules non centrosymétriques ayant une forte hyperpolarisabilité  $\beta$ . La structure de base d'une molécule utilisée pour les effets non linéaires du 2<sup>ème</sup> ordre est composée d'un groupement donneur et d'un groupement accepteur reliés par un système conjugué  $\pi$  (**Figure I-05**). Les groupements donneur et accepteur assurent une distribution des charges asymétriques. Les liaisons  $\pi$  sont caractérisées par une distribution électronique délocalisée (au-dessus et en-dessous de l'axe reliant les noyaux des 2 atomes) et assure une plus grande mobilité de la densité électronique par rapport aux liaisons  $\sigma$ , ce qui favorise la redistribution des charges en réponse à l'application d'un champ extérieur.



**Figure I-05:** Molécule type pour l'optique non linéaire.

### I-7-1 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. [16,17]. 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. [18].

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 direct 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. [19]

### I-7-2 Optique non linéaire quadratique:

L'optique non linéaire quadratique traite les effets de second ordre où la réponse du milieu est proportionnelle au carré du champ électrique. Elle dépend fortement de la symétrie du milieu. En effet, les milieux Centro symétriques ne sont pas actifs en ONLQ, car en présence de centre d'inversion,  $\beta$  s'annule [20]

La polarisation au second ordre s'écrit alors comme suit:

$$\mu_i = \sum_j \chi_j^{(2)}(\omega)$$

I-16

Où  $\beta$  est un tenseur de rang 3 (une matrice de  $3^3=27$  composantes).

Selon le principe de symétrie de Kleinman [21],  $\beta_{ijk} = \beta_{ikj}$ ;  $\beta_{ijk} = \beta_{kji}$ .

Par conséquent, le nombre de composantes se réduit à 10:

$\beta_{xxx}, \beta_{xxy}, \beta_{xyy}, \beta_{yyy}, \beta_{xxz}, \beta_{xyz}, \beta_{yyz}, \beta_{xzz}, \beta_{yzz}, \beta$ .

Pour le calcul de l'hyperpolarisabilité totale  $\beta_{tot}$  on utilise l'expression suivante:

$$\beta_{tot} = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2} \quad \text{I-17}$$

Avec:

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

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

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

### I-7-3 Les conditions nécessaires pour l'activité optique quadratique:

Les résultats encourageant d'utilisation de cristaux à propriétés non linéaires ont déclenché le développement de nombreux cristaux. Les cristaux candidats à ce type d'applications doivent avoir les propriétés suivantes:

1. Non- linéarité adéquate et suffisante
2. Transparence optique dans le domaine d'application
3. Biréfringence (élevée) suffisante pour l'accord de phase
4. Coefficients électro-optiques élevés
5. Bonne qualité cristallographique
6. Stabilité thermique des propriétés optiques
7. Résistance suffisante aux dommages optiques
8. Cristallogenèse aisée, bonne tenue mécanique des cristaux milieu NL

### I-8 Des 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 :

$$\mu = \mu_0 + \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots \quad \text{I-18}$$

### I-9 Les phénomènes de l'ONL de second ordre:

Si on considère le cas d'une interaction de la matière avec une onde plan e mono chromatique, on peut écrire l'amplitude du rayonnement comme suit [22]:

$$(\omega_1, \omega_2) = (\omega_1 t) + (\omega_2) \quad \text{I-19}$$

Le moment dipolaire induit s'écrira alors:

$$\mu_{\omega_3}^2 = \beta \cdot E(\omega_1, \omega_2) \cdot (\omega_1, \omega_2) = (\omega_1, \omega_2) \quad \text{I-20}$$

On déduit pour  $(\omega_1, \omega_2)$ :

$$E^2(\omega_1, \omega_2) = \frac{E_1^2}{2} \text{csc}(2\omega_1 t) + \frac{E_2^2}{2} \text{csc}(2\omega_2 t) + \frac{E_1^2 + E_2^2}{2} + E_1 E_2 \text{csc}[(\omega_1 + \omega_2)t] + E_1 E_2 \text{csc}[(\omega_1 - \omega_2)t] \quad \text{I-21}$$

A partir de l'équation (12), on peut dégager quatre fréquences différentes pour la réponse:

- La rectification optique :  $\frac{E_1^2 + E_2^2}{2}$
- La génération de seconde harmonique:  $\frac{E_1^2}{2} \text{csc}(2\omega_1 t) + \frac{E_2^2}{2} \text{csc}(2\omega_2 t)$
- La génération de fréquence somme :  $E_1 E_2 \text{csc}[(\omega_1 + \omega_2)t]$
- La génération de fréquence différence :  $E_1 E_2 \text{csc}[(\omega_1 - \omega_2)t]$

#### L'effet Pockels $(-\omega ; 0, \omega)$ :

Dans ce cas, la matière est soumise d'une part à une radiation de fréquence  $\omega$  et d'amplitude  $E$  et d'autre part à un champ électrique statique  $E_{DC}$  (DC : direct current) c'est-à-dire:

$$E_1 = E \quad E_2 = E_{DC} \quad \omega_1 = \omega \quad \omega_2 = 0$$

L'équation (12) se simplifie en:

$$E^2(\omega, 0) = \frac{E^2}{2} \text{csc}(2\omega t) + \frac{E_{DC}^2}{2} + \frac{E^2 + E_{DC}^2}{2} + 2EE_{DC} \text{csc}(\omega t) \quad \text{I-22}$$

Cette expression comprend trois termes:

- de Terme la GSH:  $\frac{E^2}{2} \text{csc}(2\omega t)$
- Terme statique:  $\frac{E_{DC}^2}{2} + \frac{E^2 + E_{DC}^2}{2}$
- Terme de la rectification optique :  $2EE_{DC} \text{csc}(\omega t)$

La figure ci-dessus montre le processus de l'effet Pockels:

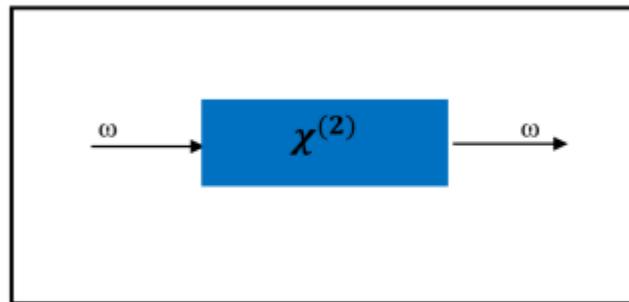


Figure I-06: processus de l'effet Pockels.

**La génération de seconde harmonique (-2ω ; ω, ω):**

Une source lumineuse de deux photons de la même pulsation et direction de propagation ( $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ ) et de même amplitude  $E_1 = E_2 = E$  pénètrent un matériau possédant une susceptibilité électrique non linéaire d'ordre 2.

Donc l'équation (I-12) se simplifie en:

$$E^2(\omega, \omega) = 2(2\omega t) + 2E^2 \quad \text{I-23}$$

Dans ce cas on a deux termes:

- Terme de polarisation statique (rectification optique) :  $2E^2$
- Terme de la génération de seconde harmonique :  $(2\omega t)$

La figure ci-dessus montre le processus de la génération de la seconde harmonique :

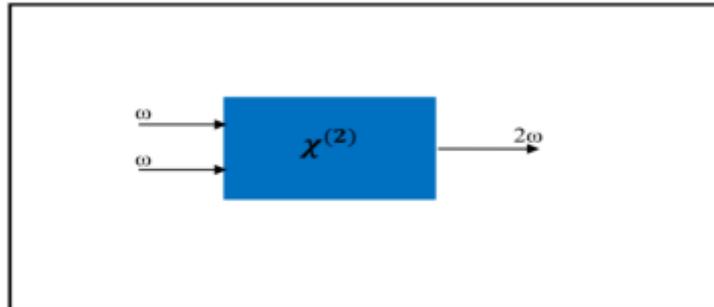


Figure I-07: processus de la génération de la seconde harmonique.

Le diagramme suivant représente bien le processus de la GSH:

Les traits pleins du diagramme représentent les niveaux d'énergie réels alors que les traits en pointillé représentent les niveaux polarisés qui ne coïncident pas avec les niveaux excités de l'atome.

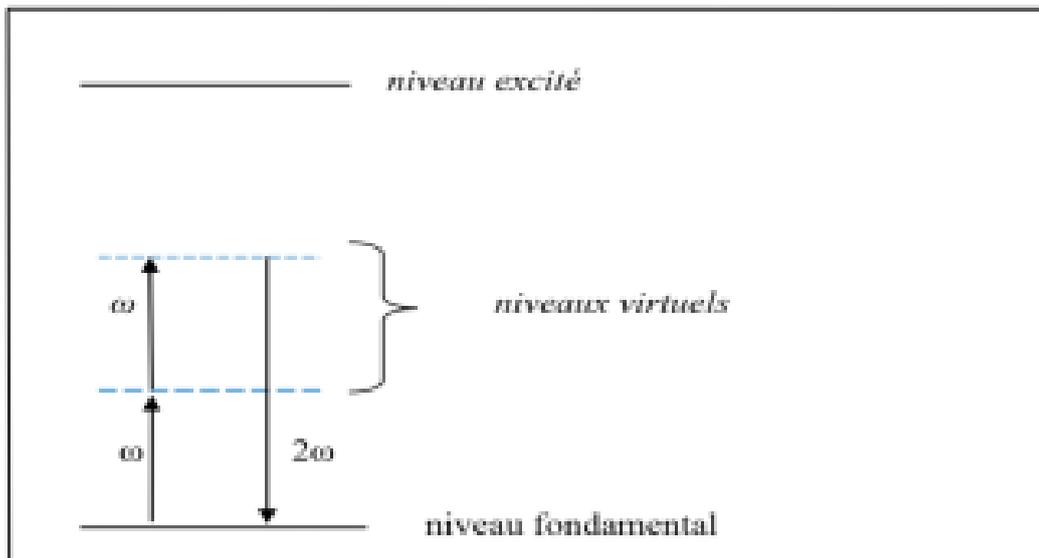
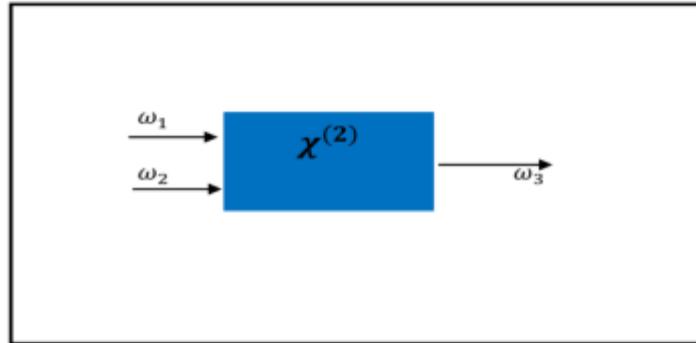


Figure I-08: Le diagramme énergétique du processus de la GSH.

**La génération de fréquence somme:**

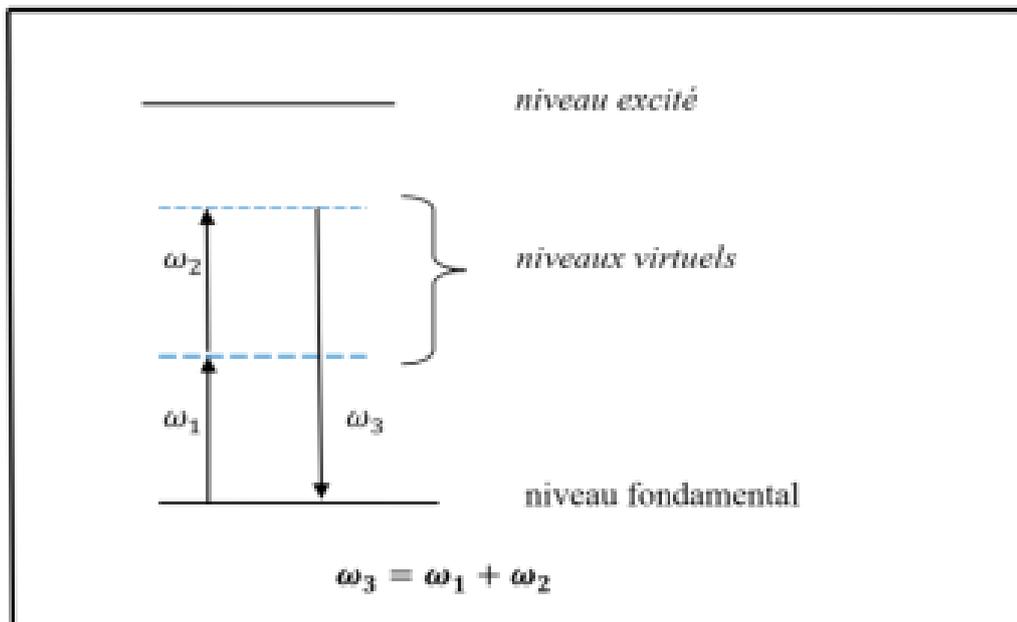
Dans le cas de la génération de fréquence somme (GFS), deux ondes lumineuses de fréquences  $\omega_1$  et  $\omega_2$  interagissent entre elles dans un diélectrique pour donner naissance à une nouvelle onde lumineuse de fréquence  $\omega_3$ , la somme des deux ondes incidentes.

La figure ci-dessous représente ce processus:



**Figure I-09:** le processus de la génération de fréquence somme.

Le diagramme suivant montre le processus de génération de la fréquence somme:



**Figure I-10:** diagramme quantique de la génération de la fréquence somme.

**La génération de fréquence différence:**

Lorsque deux ondes de fréquence  $\omega_1$  et  $\omega_2$  traversent un milieu non linéaire, il peut se former une onde de fréquence  $\omega_3$  telle que  $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$

La figure ci-dessous représente ce processus:

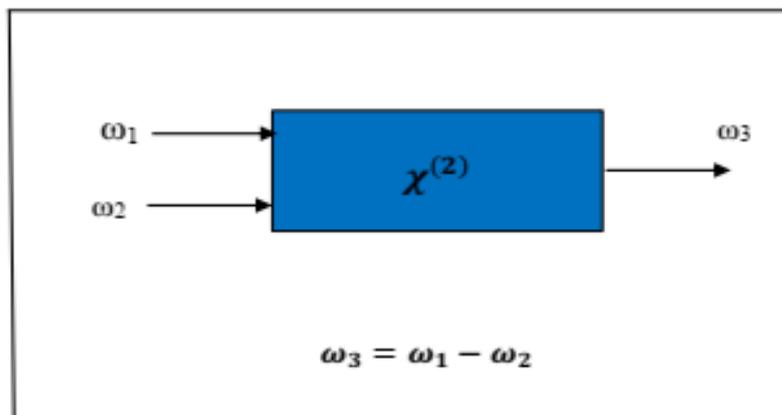


Figure I-11: Processus de la génération de fréquence différence.

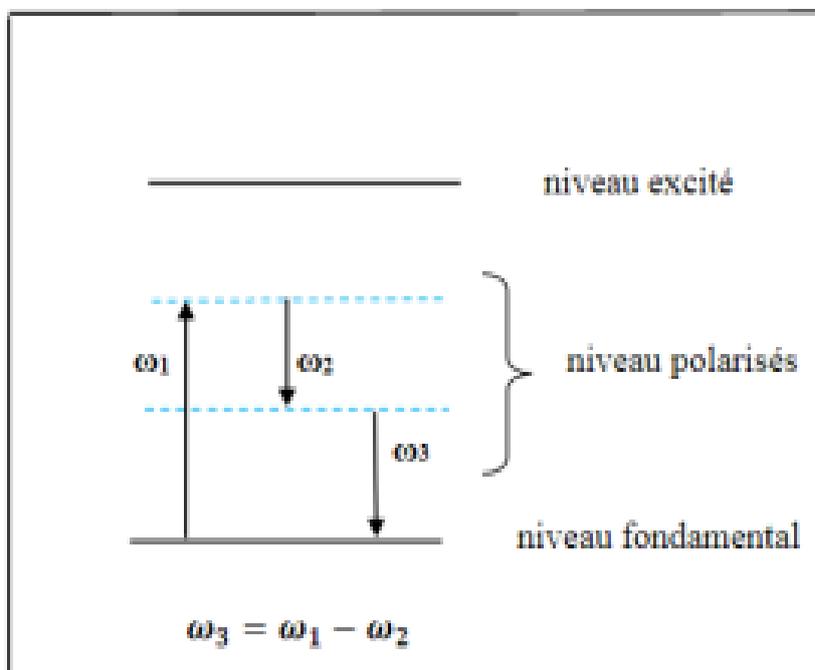


Figure I-12: Diagramme énergétique du processus de la GFD.

## Références:

- [01] JenoSolyom, “Fundamentals the physics of, solids“, volume 1, Structure and Dynamics, Translated by Attila Piroth, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2007).
- [02] Ulrich Rossler, Solid State Theory “Au Introduction “, Spinger (2004).
- [03] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87,457, (1927).
- [04] Yves Quéré, Physique des matériaux, Paris (1988).
- [05] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Optique\\_non\\_lin%C3%A9aire](https://fr.wikipedia.org/wiki/Optique_non_lin%C3%A9aire)
- [06] D.A Kleinman, Phys. Rev. 26 (1962) 1977
- [07] N.Bloembergen, Nonlinear Optics, W.A.Benjamin Inc. (1965).
- [08] Gié H.,Sarmant J.P., Électromagnétisme Lavoisier (1993).
- [09] Castellanos, A., Electrohydrodynamics, Springer-Verlag Series, (1998).
- [10] Jones, T.B., Electromechanics of particles, Cambridge University Press, (1995).
- [11] Armstrong J., Bloembergen N., Ducuing J., Pershan P. S., "Interactions between light waves in a nonlinear dielectric Phys.Rev. 127:1918 (1962).
- [12] Interaction Rayonnement-Matière I.S.T.G. (Polytech’Grenoble) Laboratoire de Spectrométrie Physique (2002).
- [13] May M., Cazabat A.M., Optique, Licence de Physique, Editeur Dunod, Paris, (1996).
- [14] FABRICE RAINERI thèse doctorat DE L’UNIVERSITE DE PARIS XI ORSAY (2004).
- [15] Boyd R.W., Nonlinear Optics, Editeur Academic Press, Londres, (1992).
- [16] Chemical Reviews, thematic issue Optical Nonlinearity in Chemistry, 1994.
- [17] Matyushov D., R. SCHMID. J. Chem. Phys., 104, 8627, 1996.
- [18] BLANCHARD-DESCE M., J. M. LEHN, M. BARZOUKAS, I. LEDOUX. J. ZYSS. Chem. Phys., 181, 1994, 281.
- [19] ANDRÉ J. –M., J. DELHALLE. Chem. Rev., 91, 843. , 1991
- [20] D. A. Kleinman, Phys. Rev., 1962, 126, 1977.
- [21] J. Zyss, I. Ledoux, J.-F.Nicoud, Molecular Nonlinear Optics: Materials, Physics, and Devices, édité par Academic Press INC, Boston, 1993.
- [22] T. Y. Fan, R. L. Byer, IEEE J. Quantum Electron.1987, 23, 605–612.

# Chapitre II

*Théorie de la fonctionnelle  
de densité*

# Chapitre II

## Table des matières

### Chapitre II

#### Théorie de la fonctionnelle de densité

|   |    |
|---|----|
| Introduction.....   | 31 |
| II-1 Le théorique général sur l'hamiltonien.....                  | 32 |
| II-1-1 Équation de Schrödinger.....                               | 32 |
| II-1-2 Approximation de Born-Oppenheimer.....                     | 33 |
| II-1-3 Méthodes semi-empiriques.....                              | 34 |
| II-1-4 Approximation de Hartee.....                               | 34 |
| II-1-5 L'approximation de Hartree-Fock.....                       | 35 |
| II-2 Théorie de la fonctionnelle de densité DFT.....              | 37 |
| II-2-1 Cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité..... | 38 |
| II-2-2 Densité Electronique.....                                  | 38 |
| II-3 Théorèmes de Honenberg-Kohn.....                             | 39 |
| a) 1 <sup>er</sup> théorème de Hohenberg et Kohn.....             | 39 |
| b) 2 <sup>ème</sup> théorème de Hohenberg et Kohn.....            | 40 |
| II-3-1 Méthode de Kohn et Sham.....                               | 41 |
| II-3-2 Energie d'échange corrélation.....                         | 41 |
| II-3-3 Fonctionnelle hybride B3LYP.....                           | 42 |

|   |    |
|---|----|
| <b>II-3-4</b> Fonctionnelle hybride CAM-B3LYP.....                        | 42 |
| <b>II-4</b> La méthode NBO.....   | 43 |
| <b>II-5</b> Les bases d'orbitales atomiques.....                          | 43 |
| <b>II-6</b> Approches théoriques de la réactivité chimique.....           | 45 |
| <b>II-6-1</b> La théorie des orbitales moléculaires frontières (FMO)..... | 45 |
| Références de chapitre II.....  | 47 |

**Introduction:**

A la fin du 19ème et au début du 20ème siècle, la mécanique classique se trouvait incapable de décrire correctement le comportement des électrons, noyaux et molécules [01]. Cela a conduit à la naissance de la mécanique quantique qui décrit les phénomènes fondamentaux à l'échelle atomique et moléculaire. Pour passer d'une approche classique à une approche quantique, on doit utiliser l'équation de Schrödinger c'est à définir un Hamiltonien exprimé par:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{K=1}^N \frac{\Delta_k}{M_K} - \sum_{i=1}^n \sum_{K=1}^N \frac{z_k e^2}{r_{ik}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{K=1}^N \sum_{L=1}^N \frac{z_k z_L e^2}{R_{KL}} \quad \text{II-1}$$

Cette équation procède cinq termes:

- Le premier terme correspond à l'énergie cinétique de n électrons.
- Le deuxième terme correspond à l'énergie cinétique de N noyaux.
- Le troisième terme correspond à l'énergie potentielle.
- Le quatrième terme correspond à l'énergie potentielle de répulsion électrons-électrons.
- Le cinquième terme correspond à l'énergie potentielle de répulsion noyaux-noyaux.

Pour traiter les molécules d'une manière quantique on doit résoudre l'équation de Schrödinger [02]:

$$H \Psi = E \Psi \quad \text{II-2}$$

Or la résolution de cette équation n'est possible que pour l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes. Pour cela, il faut fait appel aux méthodes d'approximation. Les méthodes ab initio basées sur les équations de Hartree-Fock- Roothaan constituent le cadre général des méthodes de la chimie quantique. Cependant, ces méthodes présentent l'inconvénient majeur de ne pas tenir de la corrélation électronique. Pour cette raison, ces méthodes ont laissé la place aux méthodes post-SCF (CI, MP2, ...) [03,04] et aux méthodes DFT.

II-1 Le théorique général sur l'hamiltonien:

II-1-1 Équation de Schrödinger:

En 1925 le physicien autrichien Erwin Schrödinger [05] 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:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) = E\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) \quad \text{II-3}$$

$\hat{H}$  : 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:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_N + \hat{V}_{Nn} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{NN} \quad \text{II-4}$$

Avec:

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

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

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

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

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

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

$$\hbar = m_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1 \quad \text{II-5}$$

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.

### II-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 [06] 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

$$H = \hat{H}_{\text{él}} = \hat{T}_n + \hat{V}_{Nn} + \hat{V}_{nn} \quad \text{II-6}$$

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:

$$\hat{H}_{\text{él}} \Psi_{\text{él}}^{\vec{R}_I}(\vec{r}_i) = E_{\text{él}} \Psi_{\text{él}}^{\vec{R}_I}(\vec{r}_i) \quad \text{II-7}$$

L'énergie totale du système est donnée par

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{él}} + E_{\text{nuc}} \quad \text{II-8}$$

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

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.

### II-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 [07,08]: Elles négligent complètement les intégrales des répulsions entre atomes non chimiquement liés.

**INDO**: Intermediate Neglect of Differential Overlap [07,08]: 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 [09,10]: 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.

### II-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) [11] 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:

$$H = \sum_{i=1}^N h(i) \quad \text{II-9}$$

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 [12] (Hartree Product(HP)):

$$\Psi^{HP}(X_1; X_2; \dots \cdot X_N) = |\varphi_i(X_1)\varphi_j(X_2) \dots \cdot \varphi_k(X_N)| \quad \text{II-10}$$

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 [13]. 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 [14]. Cette dernière conséquence étant plus grave, l'approximation de «Hartree- Fock » [15] prend en compte le spin pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

### II-1-5 L'approximation de Hartree-Fock:

Cette méthode recherche l'état fondamental à partir du principe variationnel [16], Ici on doit chercher d'abord une solution approximative pour l'équation de Schrödinger électronique [17]. 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 [18].

$$\chi(\bar{x}) = \phi(r)\sigma(r) \quad \text{II-11}$$

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

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

Les fonctions de spin sont ortho normalisées:

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1 \text{ et } \langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0 \quad \text{II-12}$$

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

$$\int \chi_j^*(\bar{x}) \chi_i(\bar{x}) d\mathbf{x} = \delta_{ij} \quad \text{II-13}$$

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 [19]

$$\psi_0 = \phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \chi_1(\bar{x}_1) & \cdots & \chi_N(\bar{x}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\bar{x}_N) & \cdots & \chi_N(\bar{x}_N) \end{bmatrix} \quad \text{II-14}$$

Ou bien on utilise la notation avec les éléments diagonaux:

$$\phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \{ \chi_1(\bar{x}_1) \chi_2(\bar{x}_2) \cdots \chi_N(\bar{x}_N) \} \quad \text{II-15}$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$  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 [18]. 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 [20]:

$$E_{HF} = \min_{\phi_{SD}} E[\phi_{SD}] \quad \text{II-16}$$

Qui est:

$$E_{HF} = \min_{\phi_{SD}} \langle \phi_{SD} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} | \phi_{SD} \rangle \quad \text{II-17}$$

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.

$$\langle \phi_{SD} | \hat{V}_{ee} | \phi_{SD} \rangle = E_H[\phi_{SD}] + E_X[\phi_{SD}] \quad \text{II-18}$$

Le premier terme est la contribution de Hartree. Le deuxième terme l'intégrale d'échange. [21]

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

## II-2 Théorie de la fonctionnelle de densité DFT:

L'étude détaillée des propriétés électroniques d'un système moléculaire nécessite la prise en compte des effets de corrélation électronique et ce, tout particulièrement, si celui-ci contient des métaux. Nous avons vu que les méthodes Post Hartree-Fock permettent d'intégrer ces effets mais sont souvent lourdes et limitantes quant à la taille de systèmes étudiés. C'est pourquoi, au cours de ces trente dernières années, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT de l'anglais Density Functional Theory a été considérablement développée pour l'étude des systèmes chimiques et s'est imposée comme une alternative performante aux méthodes des Post HF. Initialement conçue et appliquée aux problèmes de l'état solide, plusieurs raisons ont contribué à sa popularité quant aux applications chimiques:

- Cette théorie inclut dans son formalisme une grande part de corrélation électronique.
- La méthode peut être appliquée à tout type de système : covalent, ionique ou métallique.

➤ Les ressources informatiques requises sont moins importantes que pour les calculs de type Post HF, rendant ainsi accessibles les études des systèmes moléculaires de plus grandes tailles.

➤ L'aspect mono déterminantal permet une interprétation «chimique» de la fonction d'onde issue de ce type de formalisme.

### II-2-1 Cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité:

Alors que les méthodes Hartree-Fock conduisent à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde  $\Psi$ , pour les méthodes DFT, l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique du système. Un des grands attraits des méthodes DFT est de résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que l'observable définie dans l'espace physique  $R^3$  qui se substitue dès lors à l'espace de configurations à  $3N$  variables dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree-Fock).

Toutefois, cette possibilité de se soustraire au problème à  $N$  corps par l'usage de la densité électronique effondre lorsqu'il faut donner une expression analytique de l'énergie comme fonctionnelle de la densité.

Avant d'aborder les fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, il paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie : la densité électronique ( $\rho$ ).

### II-2-2 Densité Electronique:

Lors du précédent chapitre, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisée en tant que particule individuelle [22], par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique ( $\rho$ ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent. La densité électronique  $\rho(r)$  est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées ( $x, y, z$ ) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut  $N$  (nombre total d'électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho(r \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(r) dr = N \end{array} \right. \quad \text{II-19}$$

$\rho(r)$  Représente donc, par définition, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire  $d\zeta$  défini par  $r$ . Ainsi, la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable.

Finalement, on peut remarquer que  $\rho(r)$  semble contenir assez d'informations pour décrire les systèmes tandis que  $\Psi$  dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires pour la description de la liaison chimique. L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison que plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. Mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons la proposition d'un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncé sous la forme de deux théorèmes.

### II-3 Théorèmes de Hohenberg-Kohn:

La théorie de la fonctionnelle de densité consiste à remplacer la fonction d'onde multiélectronique qui dépende de  $4n$  variables ( $n$ =nombre d'électrons) par la densité électronique notée  $\rho$  qui ne dépend que de 3 variables seulement  $\rho(x, y, z)$ .

#### a) 1er théorème de Hohenberg et Kohn:

«Pour une molécule à l'état fondamental, l'énergie, la fonction d'onde et toutes les autres propriétés électroniques sont déterminés uniquement par la densité de probabilité électronique  $\rho_0(x, y, z)$  (l'indice 0 signifie l'état fondamental) qui est fonction de trois variables seulement [23] L'Hamiltonien s'écrit comme suit:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \Delta_i + \sum_{i=1}^n v(r_i) + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad \text{II-20}$$

Avec:  $\langle j$

$$v(r_i) = -\sum_{K=1}^N \frac{Z_K e^2}{r_{ik}}$$

$v(r_i)$ : Le potentiel externe, c'est l'énergie potentielle d'attraction de l'électron 'i' avec tous les noyaux supposés fixes et qui sont externes par rapport au système d'électrons.

$\rho_0(r)$ : la densité électronique de la molécule au point 'r' (ponctuelle)., si on intègre cette densité dans l'espace on trouve le nombre total d'électrons n,

$$\int \rho_0(\vec{r}) d\vec{r} = n \quad \text{II-21}$$

L'énergie  $E_0$  est une fonctionnelle de  $\rho_0$ , s'écrit alors:

$$E_0 = E_0[\rho_0(r)] = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{NE}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] \quad \text{II-22}$$

Avec:

$\bar{T}[\rho_0]$ : Valeur moyenne de l'énergie cinétique des électrons.

$\bar{V}_{NE}[\rho_0]$ : Valeur moyenne de l'énergie d'attraction électron-noyau.

$\bar{V}_{ee}[\rho_0]$ : Valeur moyenne de l'énergie de répulsion électron-électron.

### b) 2<sup>ème</sup> théorème de Hohenberg et Kohn:

« N'importe quelle densité d'essai  $\rho'(r)$  doit vérifier la relation suivante:

$$\int \rho'(\vec{r}) d\vec{r} = n \quad \text{II-23}$$

et  $\rho'(\vec{r}) \geq 0 \quad \forall r$

On aura alors :  $E_0 \leq E[\rho']$

### II-3-1 Méthode de Kohn et Sham:

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent pas une procédure pour calculer l'énergie  $E_0$  à partir de  $\rho_0$ , ni comment déterminer  $\rho_0$ , sans déterminer, au préalable, la fonction d'onde. C'est Kohn et Sham, en 1965, qui ont élaboré une méthode pratique pour trouver  $E_0$  à partir de  $\rho_0$ , [24]. Ils ont considéré un système fictif de référence, noté s, constitué par les n électrons non interagissant. Le système de référence est choisi de telle façon à avoir:  $\rho_s(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})$

Etant donné que les électrons n'interagissent pas entre eux dans le système de référence l'hamiltonien de système de référence s'écrit:

$$H_S = \sum_{i=1}^n \left[ -\frac{1}{2\nabla_j^2} + V_S(r_j) \right] = \sum_{j=1}^n h_j^{ks} \quad \text{II-24}$$

$$\text{Avec: } h_j^{ks} = -\frac{1}{2\nabla_j^2} + V_S(r_j) \quad \text{II-25}$$

Par conséquent, les équations de Kohn et Sham, pour l'électron i, peuvent s'écrire comme suit:

$$h_j^{ks} \theta_j^{ks} = \epsilon_j^{ks} \theta_i^{ks} \quad \text{II-26}$$

$\theta_{iks}$  : Orbitale de Kohn et Sham de l'électron i.

$\epsilon_j^{ks}$  Énergie de l'orbitale de Kohn et Sham pour l'électron 'i' du système de référence.

### II-3-2 Energie d'échange corrélation:

L'équation de KS peut s'écrit comme suit:

$$\Delta \bar{T} [\rho_0] = \bar{T} [\rho_0] - \bar{T}_S [\rho_0] \quad \text{II-27}$$

Représente la différence entre le système réel et le système d'électrons non interagissant.

$$\text{Et } \Delta \bar{v}_{ee} [\rho_0] = \bar{v}_{ee} [\rho_0] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad \text{II-28}$$

Représente la différence entre la vraie répulsion électronique et la répulsion coulombienne moyenne entre deux densités ponctuelles On écrira alors l'énergie:

$$E [\rho_0] = \bar{T}_S [\rho_0] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \Delta \bar{T} [\rho_0] + \Delta \bar{v}_{ee} [\rho_0] \quad \text{II-29}$$

Donc l'énergie d'échange corrélation est définit, dans le cadre de la DFT, par la relation suivante:

$$\overline{E}_{XC}[\rho] = \Delta\overline{T}[\rho] + \Delta\overline{V}_{ee}[\rho] \quad \text{II-30}$$

### II-3-3 Fonctionnelle hybride B3LYP:

La fonction populaire **B3LYP** (Becke-3-Parameters-Lee-Yang-Parr) est une fonctionnelle d'échange - corrélation hybride. (3 termes d'échange et 2 termes de corrélation)

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-a_0-a_x)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{HF} + a_xE_x^{B88} + (1-a_c)E_c^{VWN} + a_cE_c^{LYP} \quad \text{II-31}$$

Les 3 paramètres **a0**, **ax**, **ac** sont des paramètres ajustés pour reproduire les énergies d'atomisation des molécules telle que [25]:

$$a_0 = 0.20; a_x = 0.72; a_c = 0.81$$

### II-3-4 Fonctionnelle hybride CAM-B3LYP:

La fonctionnelle hybride **CAM-B3LYP** (Coulombic -Attenuating-B3LYP) a été proposée par Tawada et al. [26]. Elle constitue une correction de la B3LYP à longue portée et elle est définie par l'expression suivante:

$$E_X^{B3} = (1-\alpha)E_X^{slater} + \alpha E_X^{HF} + C^{B88} \Delta E_X^{B88} \quad \text{II-32}$$

Avec:

$$\alpha : 0.2$$

$$C^{B88} : 0.72 \text{ C'est un paramètre semi empirique [27]}$$

$$E_X^{B88} : \text{Le gradient de correction pour l'échange de Becke 1988 [28]}$$

### II-4 La méthode NBO:

L'analyse NBO (*Natural Bond Orbitals*) [29] 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 interaction en utilisant la théorie de perturbation de second ordre:

$$E^{(2)} = -n_i^{(0)} \frac{\langle \phi_i^{(0)} / \hat{F} / \phi_{j^*}^{(0)} \rangle^2}{\varepsilon_{j^*}^{(0)} - \varepsilon_i^{(0)}} \quad \text{II-33}$$

Avec:

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

$\hat{F}$  :Opérateur de Fock

## II-5 Les bases d'orbitales atomiques:

OAs doivent fournir une bonne description de la fonction d'onde exacte près de noyaux et à grande Le choix de la base d'orbitale atomique est basé sur trois critères principaux :

Premier critère: les 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 [30] dans le but de reproduire les orbitales numériques de Hartree-Fock:

$$\psi_{n^*,l,m}(r, \theta, \varphi) = N r^{n^*-1} e^{-\xi r} y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad \text{II-34}$$

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 [31] dans le but de faciliter le calcul d'intégrales moléculaires. En coordonnées cartésiennes (x, y, z), elles s'expriment par:

$$\Psi_{GTO} = x^i y^j z^k e^{-ar^2} \quad \text{II-35}$$

Avec:

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

$S_{i+j+k}$  : somme qui définit le type d'orbitale atomique:

$S_{i+j+k}=0$  (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 ( $p_x, p_y, p_z$ ) pour tenir compte de la polarisation une OA de type 's'. De même, on ajoute 6 OAs de type 'd' ( $dx^2, dy^2, dz^2, dxy, dxz, dyz$ ) pour tenir compte de la polarisation des orbitales de type p ( $p_x, p_y, p_z$ ) 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, ...).

## II-6 Approches théoriques de la réactivité chimique:

### II-6-1 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 de sorbita les frontière saper mis d'interpréter les règles de Woodward Hoffmann [32] 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 [33]



Figure II-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 II-02.

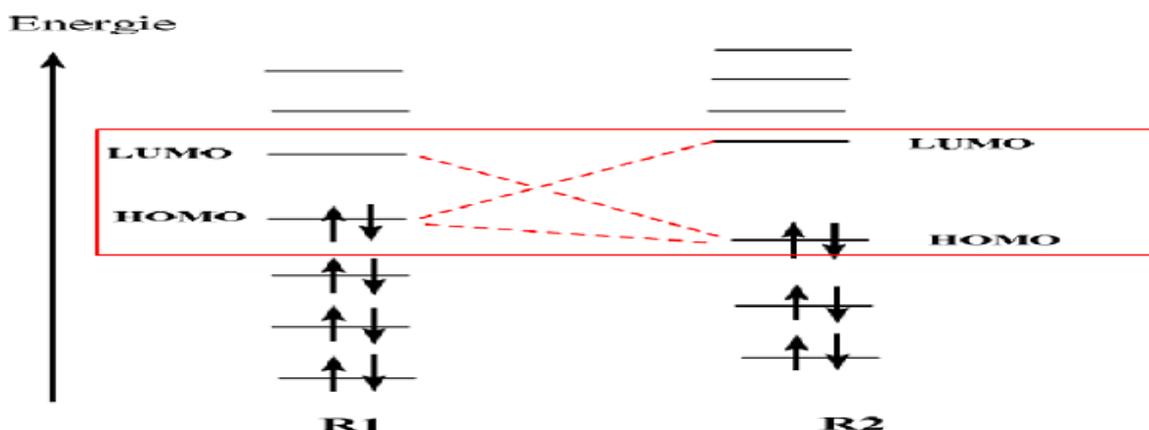


Figure II-02: Les différentes interactions entre les OMs.

Les interactions entre deux spins orbitales pleines sont déstabilisantes tandis que celles entre un spin orbital plein et un vide sont stabilisantes. L'effet stabilisant augmente quand la HOMO et la LUMO sont proches. D'une manière générale plus les orbitales des réactif sont proches plus fortes l'interaction entre ces orbitales L'interaction dominante et la vitesse de réaction dépendent des énergies relatives de ces orbitales [34].

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] L. de Broglie, *Ann. Phys* **1925**, 3, 22.
- [02] E. Schrödinger, *Ann. Phys. Leipzig.*, **1926**, 76, 361.
- [03] Per E. M. Siegbahn, Institute of Theoretical Physics, University of Stockholm, *S-113 46* Stockholm, Sweden, **1980**, 1229, 1242.
- [04] Chr. Moller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.*, **1934**, 46, 618.
- [05] Schrodinger E, Quantisierung, *Ann.D.Physic* 79(1926)361-376.
- [06] Born M, Oppenheimer J R, *Ann. d. Physic.* 84 (1927) 457-484.
- [07] Pople. J.A, Santry. D. P. and Segal, G.A., *J. Chem. Phys.*, 43, (1965), S129.
- [08] Pople. J.A. and Segal. G.A., *J. Chem. Phys.*, 43, (1965). S136
- [09] Baird. N.C. and Dewar. M.J.S., *J. Chem. Phys.*, 50, (1969), 1262.
- [10] Bingham. R.C, Dewar.M.J.S. and Lo. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 97, (1975), 1285.
- [11] C.J.Cramer, "Essentials of Computational "Chemistry Theories and Models (England: John Wiley & Sons Ltd, 2004).
- [12] D. R. Hartree, *Proc. Combridge Philos. Soc.* 24: 89 (1928).
- [13] M.MA, 1984. G.Silk: Ultrasonic transducers for non-destructive testing. Adam Hilger Ltd., Accord
- [14] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126(1930); 62, 795 (1930).
- [15] Samir Matar, *Approches Mono électronique*, Institut de chimie de matière condensée du Bordeaux (14 sep 2004).
- [16] F. Gautier, *Les Principes de Calcul de Structure de Bande et la Notion de Pseudo Potentiel*, *Journal de Physique*, Colloque C3 (1967).
- [17] Springborg. Michael, *Methods of Electronic structure calculations*, Wiley & Sons (2000).

- [18] Bernard Silvi, Méthode de Hartreefock, La boratoire de Chimie Théorique (UMR7616), Université Pierre et Marie Curie (Preprint).
- [19] Wolfram Koch, Max C. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory and ed, Wiley (2001),
- [20] W.Kohn L.J. Sham, *phys.Rev.*140,B1133(1965).
- [21] Kieron Burke and freinds, The ABC of DFT, Irvine, (April 2007).
- [22] **W. Heisenberg**, *Z. Physik*43, 172 (1927).
- [23] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, **1964**, 136, B846.
- [24] W. Khon and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, 1965, 140, A1133.
- [25] A. D. Becke, *J. Chem. Phys*, **1993**, 98, 5648.
- [26] T. Yanai et al. *J. Chem. Phys*, **2004**, 39351-57
- [27] A. D. Becke, *J. Chem. Phys*. **1993**, 98, 5648
- [28] A.D. Becke, *Phys. Rev.* **1988**, A38, 098
- [29] A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Winhold, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899.
- [30] J. C. Slater, *J. Chem. Phys.*, **1930**, 36, 57
- [31] S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc.*, **1950**, A200, 542.
- [32] R. Hoffmann et R. B. Woodward, « Stereochemistry of Electrocyclic Reactions», *J. Chem. Am. Soc.* 1965, 87, 395-397 ; 2046; 2511; 4389; *Angew and teChemie International Edition in English*, 1969, 8, 781.
- [33] A.Rauk, « Orbital interaction theory of organic chemistry », John Wiley and sons, 73, 1994.
- [34] A.Rauk, « Orbital interaction theory of organic chemistry », John Wiley and sons, 73, 1994.

# **Chapitre III**

## **Généralité sur les colorants**

# Chapitre III

## Table des matières

### Chapitre III

#### Généralité sur les colorants

|   |    |
|---|----|
| Introduction.....                                       | 52 |
| <b>III-1</b> Les colorants.....                         | 53 |
| <b>III-1-1</b> Généralités.....                         | 54 |
| <b>III-1-2</b> Les colorants synthétiques.....          | 54 |
| <b>III-2</b> Classification des colorants.....          | 54 |
| <b>III-2-1</b> Classification technologique.....        | 55 |
| <b>III-2-2</b> La classification chimique.....          | 55 |
| <b>III-2-2-1</b> Les colorants azoïques.....            | 55 |
| <b>III-2-2-2</b> Les colorants triphénylméthane.....    | 56 |
| <b>III-2-2-3</b> Les colorants anthraquinoniques.....   | 56 |
| <b>III-2-2-4</b> Les colorants indigoïdes.....          | 56 |
| <b>III-2-2-5</b> Les colorants nitrés et nitrosés.....  | 56 |
| <b>III-2-3</b> Classification tinctoriale.....          | 57 |
| <b>III-2-3-1</b> Colorants cationiques ou basiques..... | 57 |
| <b>III-2-3-2</b> Colorants anioniques ou acides.....    | 57 |

|  |    |
|--|----|
| <b>III-2-3-3</b> Colorants directs ou substantifs..... | 57 |
| <b>III-2-3-4</b> Colorants à mordants.....             | 57 |
| <b>III-3</b> Colorants azoïques.....                   | 58 |
| <b>III-4</b> Toxicité des colorants.....               | 58 |
| Références de chapitre III.....                        | 59 |

**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

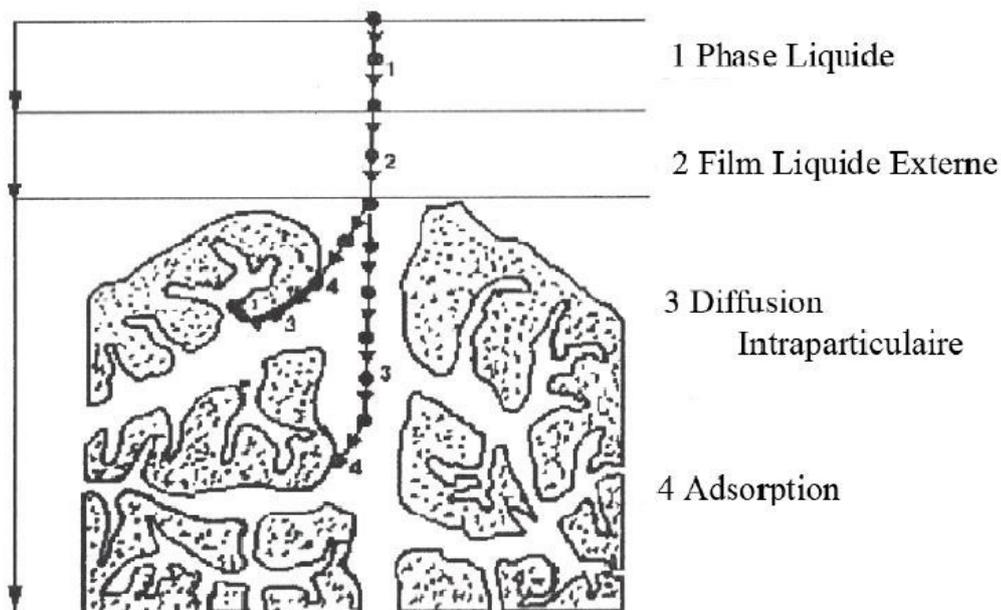


Figure III-01: Domaines d’existence d’un soluté lors de l’adsorption sur un matériau microporeux [01].

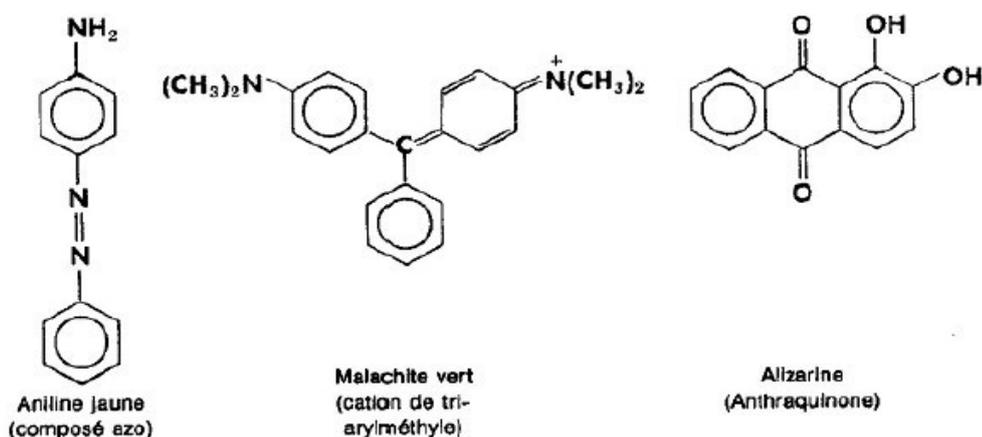


Figure III-02: Structure chimique de quelques colorants [02]

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].

**III-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 III-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.

**III-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

**III-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=Yalow ou G= Green ; B=Bleu; 2B= more Bleu, etc.) ou une qualité (L=résistant à la lumière) [09].

**III-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 III-01**[11]. La classification des colorants peut être faite selon leur constitution chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoides etc.)

### III-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"

### III-2-2 Classification chimique:

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

#### III-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].

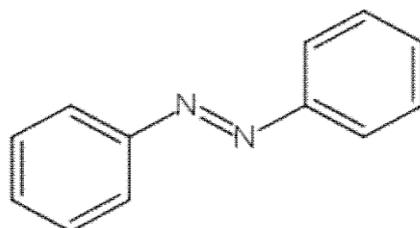


Figure III-03: structure du colorant azoïque

### III-2-2-2 Les colorants triphénylméthanés:

Les colorants triphénylméthanés 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 triphénylméthanés 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 triphénylméthanés 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.

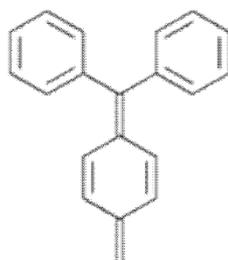


Figure III-04: structure du colorant triphénylméthane.

### III-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].

### III-2-2-4 Colorants indigoïdes:

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

### III-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).

### **III-2-3 Classification tinctoriale:**

#### **III-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.

#### **III-2-3-2 Colorants acides ou anioniques:**

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates 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].

#### **III-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].

#### **III-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].

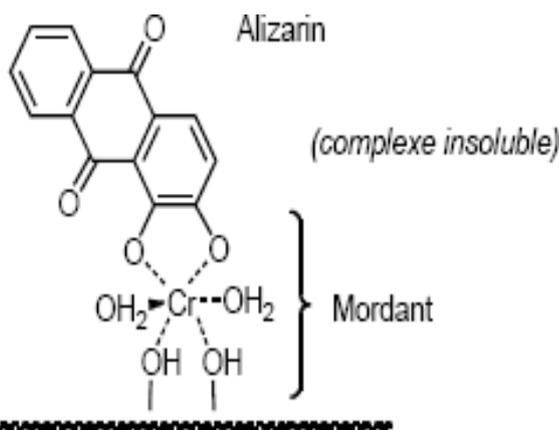


Figure III-05: Comportement du colorant à mordant en présence du textile.

### III-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.

### III-4 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 III-02: Valeurs limites des paramètres de rejets d’effluents textiles.

## Références:

- [01] MELQUIOT, P; BERTOLINI, G; Atlas & dictionnaires : 1.001 mots et abréviations de l'environnement et du développement durable. Lyon : Ed. RECYCONSULT, 190 p, 2003.
- [02] Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre (CAR/PP). Prévention de la pollution dans l'Industrie textile dans la région méditerranéenne, 2002.
- [03] RAGHUVANSHI, S. P;SINGH. R;KAUSHIK, C. P. Kinetics study of methylene blue dye bioadsorption on baggase.J. Applie. Ecolo. Environ resear. 2(2), 2004, p. 35-43.
- [04] AY EGÜL, A; AYNUR, Ç; YASEMIN, B; ZÜBEYDE, ÇETIN, A. Removal of methylene blue from aqueous solutions onto *Bacillus subtilis*: determination of kinetic and equilibrium parameters. J. Desal. Water. Treat. 51, 2013, p. 7596- 7603.
- [05] LUNHONG, A; YOU, Z; JIANG, J. Removal of methylene blue from aqueous solution by montmorillonite / CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite with magnetic separation performance. Desal. 266, 2011, p. 72-77.
- [06] GUIVARCH E, Z. Traitements de polluants organiques en milieu aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de Doctorat, 2004.
- [07] GUILLARD, C; DISDIER, J; HERRMANN, J.M; MONNET, C; DUSSAUD, J;MALATO, S; BLANCO, J. Serie Ponencias, Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (Ciemat). Ed (madrid). 2002, p. 59-66.
- [08] DONZE, J.J. Colorants et textiles : techniques de l'ingénieur, traité constantes physicochimique, 1998.
- [09] 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.
- [10] EL NEMR, A; OLA, A; EL-SIKAILY, A; KHALED, A. Removal of direct blue-86 from aqueous solution by new activated carbon developed from orange peel. J. Hazard. Mater. 161, 102, 2009, p. 102-110.
- [11] CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUEBEC, MA. 315-DCO 1.0, Ministère de l'environnement du Québec, 2003.
- [12] Konda, L. N., Czinkota, I., Füleky, G., & Morovján, G. (2002). Modeling of single-step and multistep adsorption isotherms of organic pesticides on soil. Journal of agricultural and food chemistry, 50(25), 7326-7331.
- [13] Zhou, Z., & Gunter, W. D. (1992). The nature of the surface charge of kaolinite. Clays and Clay minerals, 40(3), 365-368.
- [14] Tombacz, E., Libor, Z., Illes, E., Majzik, A., & Klumpp, E. (2004). The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles. Organic Geochemistry, 35(3), 257-267.

- [15] Maillot G. géologie des argiles : altérations, sédimentologie, géologie, Masson et Cie, p . 35, paris, 1964
- [16] CATY W. M., The colloidal nature of kaolinite , American Ceramic society Bulletin, Vol .77, pp .72-76,199
- [17] SALIMA, ATTOUTI. Activation de deux algues mediterraneennes par diverses methodes pour l'elimination de colorants. 2013. Thèse de doctorat.
- [18] Barka, N., Qourzal, S., Assabbane, A., Nounah, A., &Yhya, A. I. (2008). Adsorption of Disperse Blue SBL dye by synthesized poorly crystalline hydroxyapatite. Journal of Environmental Sciences, 20(10), 1268-1272.
- [19] Journal officiel de la republiquealgerienne na 26 Décret exécutif n 06-141 du 20 Rabier El Aoul 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels
- [20] Bradbury, M. H., &Baeyens, B. (2002). Sorption of Eu on Na-and Ca-montmorillonites: experimental investigations and modelling withcation exchange and surface complexation. GeochimicaetCosmochimicaActa, 66(13), 2325-2334.
- [21] SwahneyB. L., Selective sorption and fixation of cations by minerals: a review, Clays and clay minerals ,Vol .20 ,pp. 93-100 ,1972
- [22] Bradbury, M. H., &Baeyens, B. (1999). Modelling the sorption of Zn and Ni on Ca-montmorillonite.Geochimica et cosmochimica acta, 63(3-4), 325-336.
- [23] Moore, J. A., & Moore, J. A. (1975). Chimie organique moderne: travaux pratiques. Editions HRW.
- [24] Rosenberg, N., Rousselin, X., & Gervais, P. (1988). Rhinite et asthme professionnels aux colorants réactifs. Documents pour le Médecin du Travail, 34, 111-114.
- [25] 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.
- [26] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, J. Photochem. Photobiol, 2001.
- [27] Bendou S., Utilisation des argiles traitées pour la décoloration de bains de teintures. Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougera-Boumerdès, 2009.
- [28] Harelkas F.,. Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile. Thèse de Doctorat Université Cadi Ayad (Maroc) et Institut National polytechnique de Lorraine, Nancy, 2008.
- [29] IARC (International Agency for research on cancer) , Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human 29 Lyon, France, 1982.
- [30] S.Tsuda.,N.Masusaka. H.Madarama. The comet assay in eight mousse organism result with 24 azo compounds.Mutations search 465. 2000.
- [31] BrahimaSeyhi, Institut national de la recherche scientifique, Centre - Eau Terre Environnement, 2011.

# **Chapitre IV**

*Resultats et discussion*

# Chapitre IV

## Table des matières

### Chapitre IV

#### Resultats et discussions

|   |    |
|---|----|
| Introduction.....   | 63 |
| IV-1 Détails des calculs.....   | 63 |
| IV-2 Études de la structure géométriques des deux colorants imino C-D.....                | 63 |
| IV-2-1 Méthode orbitale de liaison naturelle (NBO).....                                   | 63 |
| IV-2-2 Analyse NBO.....   | 65 |
| IV-3 Moment dipolaire, polarisabilité et hyperpolarisabilité des colorants imino C-D..... | 67 |
| IV-3-1 Moment dipolaire.....  | 67 |
| IV-3-2 Polarisation.....  | 68 |
| IV-3-3 Hyperpolarisation.....   | 70 |
| IV-4 Analyse orbitale.....  | 73 |
| Références.....   | 78 |
| Conclusion générale.....  | 79 |

**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 C-D. Dans un premier temps on s'intéresse à l'étude structurale pour ces deux colorants imino C-D, 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 6-311G++(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 C-D 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 6-311G++(d, p).

**IV-2 Études de la structure géométrique des deux colorants imino C-D:**

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



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 C-D, sont récapitulées dans le **Tableau IV-01**. On note que seules les valeurs  $E^{(2)}$  qui tracent le transfert de charge du groupe donneur aux groupes accepteurs ( $R = \text{NO}_2/\text{C}_2(\text{CN})_3$ ) 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 ( $\pi\text{C1}-\text{C6} \rightarrow \pi^*\text{C4}-\text{C5}$ ) qui a stabilisé les composés C, D, avec 59,41 et 62,24 kcal/mol, respectivement. Les transitions de délocalisation extrêmement fortes entre les paires isolées d'azote LP(1) N11 et les composés C, D stabilisés  $\pi$ -antibonds C1-C6 avec respectivement 58,69 et 62,99 kcal/mol. Le transfert de charge du cycle phényle vers le groupe imine ( $\pi\text{C4}-\text{C5} \rightarrow \pi^*\text{C12}-\text{N14}$ ) a contribué respectivement à 16,47 et 24,34 kcal/mol pour la stabilité des colorants C, D. 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 C, D, avec 14,85 et 16,39 kcal/mol, respectivement. Les interactions  $\pi\text{C15}-\text{C16} \rightarrow \pi^*\text{C18}-\text{C20}$ .

Indiquent le flux de charge du cycle thiophène vers les fragments accepteurs; ils utilisent 35,36 et 40,38 kcal/mol pour la stabilisation des colorants C, D.

Les énergies totales de délocalisation,  $E_{\text{tot}}^{(2)}$ , sont respectivement de 220,66 et 297,21 pour les colorants C,D, indiquant l'existence de fortes interactions hyperconjugatives intramoléculaires électroniques qui augmentent dans l'ordre suivant: C < D.

Nous notons que les mêmes conclusions peuvent être obtenues lorsqu'une analyse NBO similaire est effectuée pour les s-cis configurations. 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)               | C       |       | D       |       |
|--------------------------|----------------------------|---------|-------|---------|-------|
|                          |                            | s-trans | s-cis | s-trans | s-cis |
| LP(1) N11                | $\pi^*(\text{C1-C6})$      | 58.69   | 58.81 | 62.99   | 62.94 |
| $\pi(\text{C1-C6})$      | $\pi^*(\text{C4-C5})$      | 59.41   | 59.27 | 62.24   | 61.95 |
| $\pi(\text{C4-C5})$      | $\pi^*(\text{C12-N14})$    | 16.47   | 16.31 | 24.34   | 23.27 |
| $\pi(\text{C12-N14})$    | $\pi^*(\text{C15-C16})$    | 14.85   | 13.56 | 16.39   | 14.97 |
| $\pi(\text{C15-C16})$    | $\pi^*(\text{C18-C20})$    | 35.36   | 38.86 | 40.38   | 44.78 |
| $\pi(\text{C18-C20})$    | $\sigma^*(\text{S30-O31})$ | –       | –     | –       | –     |
| $\pi(\text{C18-C20})$    | $\sigma^*(\text{S30-O32})$ | –       | –     | –       | –     |
| $\sigma(\text{S30-O31})$ | $\pi^*(\text{C33-C35})$    | –       | –     | –       | –     |
| $\pi(\text{C33-C35})$    | $\pi^*(\text{C38-C40})$    | –       | –     | –       | –     |
| $\pi(\text{C18-C20})$    | $\pi^*(\text{N22-O23})$    | 35.88   | 36.36 | –       | –     |
| $\pi(\text{C18-C20})$    | $\pi^*(\text{C30-C31})$    | –       | –     | 41.26   | 43.16 |
| $\pi(\text{C30-C31})$    | $\pi^*(\text{C33-N36})$    | –       | –     | 24.59   | 24.96 |
| $\pi(\text{C30-C31})$    | $\pi^*(\text{C37-N37})$    | –       | –     | 25.02   | 25.77 |
|                          | E(2) (kcal/mol)            | 220.7   | 223.2 | 297.2   | 301.8 |

**Table 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 C-D

L'analyse NBO et les résultats obtenus confirment les données expérimentales disponibles [07] pour les colorants C-D, 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 D-C. 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 D 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 D-C

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

#### 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 **Table IV-02**.

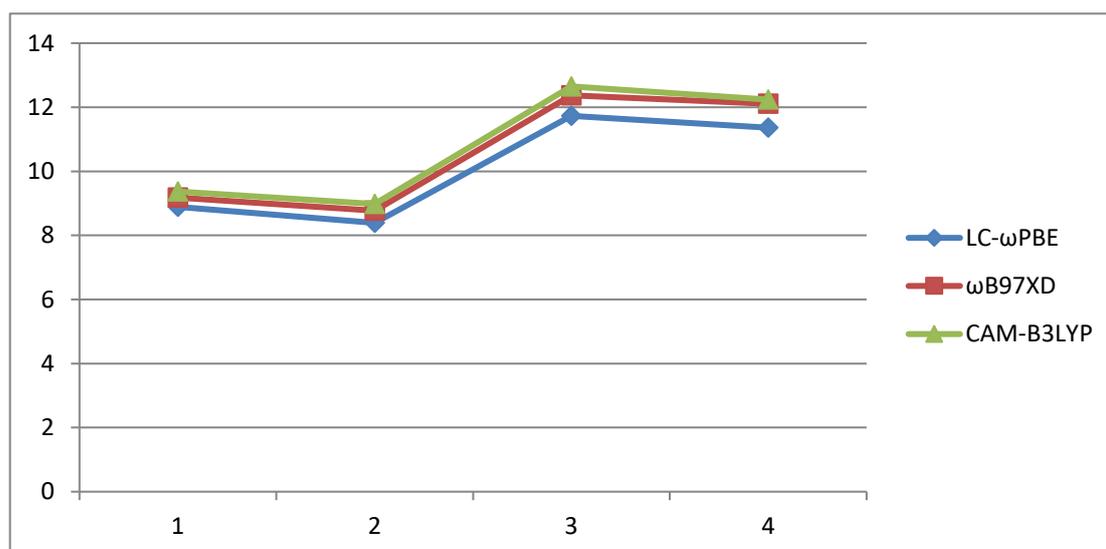
Ces résultats montrent que le colorant imino C-s-t a un moment dipolaire fort. En effet, des valeurs de 9.37 et 9.18 et 8.89 D ont été obtenus avec les méthodes CAM-B3LYP,  $\omega$ B97XD et LC- $\omega$ PBE, respectivement.

|        | CAM-B3LYP              |       |               | $\omega$ B97XD         |       |               | LC- $\omega$ PBE       |       |               | Exp                                  |
|--------|------------------------|-------|---------------|------------------------|-------|---------------|------------------------|-------|---------------|--------------------------------------|
|        | $\langle\alpha\rangle$ | $\mu$ | $\beta_{tot}$ | $\langle\alpha\rangle$ | $\mu$ | $\beta_{tot}$ | $\langle\alpha\rangle$ | $\mu$ | $\beta_{tot}$ | $\mu\beta\times 10^{-48}/\text{esu}$ |
| C- s-t | 254.15                 | 9.37  | 14107         | 250.6                  | 9.18  | 11863         | 234.69                 | 8.89  | 8507          | 807                                  |
| C-s-c  | 257.56                 | 8.98  | 15741         | 253.59                 | 8.77  | 13205         | 237.07                 | 8.39  | 9549          | –                                    |
| D-s-t  | 360.89                 | 12.65 | 37455         | 352.89                 | 12.37 | 30846         | 325.9                  | 11.73 | 22567         | –                                    |
| D-s-c  | 373.49                 | 12.24 | 43653         | 364.44                 | 12.11 | 36077         | 335.99                 | 11.36 | 26889         | –                                    |

**Table 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  $\mu$  (**Table IV-02**, **Figure IV-02**), ce qui améliore l'accord avec l'expérience [07]. Des valeurs entre 807 ont été obtenus expérimentalement pour le colorant imino C-s-t et D-s-t, [07]. Le composé C-s-t est donc le composé ayant le caractère polaire le plus fort et l'ordre du moment dipolaire est comme suit :

D-s-c < C-s-c < D-s-t < C-s-t



**Figure IV-02:**  $\mu$  en fonction des deux colorants imino C-D, 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 cruciale 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 :  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{xy}$ ,  $\alpha_{yy}$ ,  $\alpha_{xz}$ ,  $\alpha_{yz}$ ,  $\alpha_{zz}$ .

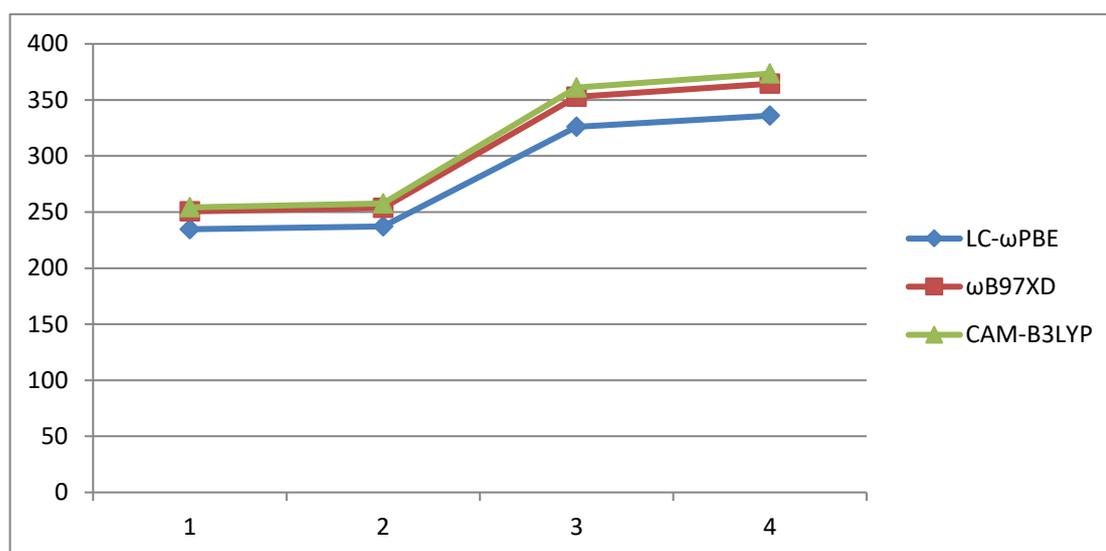
La polarisabilité moyenne étudiée durant ce travail a été obtenue suivant la relation suivante:

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

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 C-s-t \_D-s-c dans cette partie d'étude sont enregistrées dans le **Table IV-02** et présentés dans la **Figure IV-03**.



**Figure IV-03:**  $\alpha$  en fonction des deux colorants imino C-D 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 D-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 C-s-t à colorants imino D-s-t. Des valeurs de 254.15 et 360.89 u.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 106.74 u.a. a été remarquée allant de colorant imino C-s-t à

D-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 C-s-t, cela aurait pu être prévu en raison de l'expansion du composé dans cette direction, le cas de colorants imino D-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 C-D obtenus sur les géométries optimales avec les méthodes les DFT/CAM-B3LYP,  $\omega$ B97XD et LC- $\omega$ PBE utilisant la base d'orbitale atomique 6-311G++(d,p) sont illustrés dans le **Table IV-02**, les **Figures (IV-04; IV-06 et IV-07)** donnent un aperçu visuel de ces résultats.

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

$\beta_{\text{tot}}$  est défini comme suit:

$$\beta_{\text{tot}} = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2} \quad \text{IV-4}$$

avec:

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

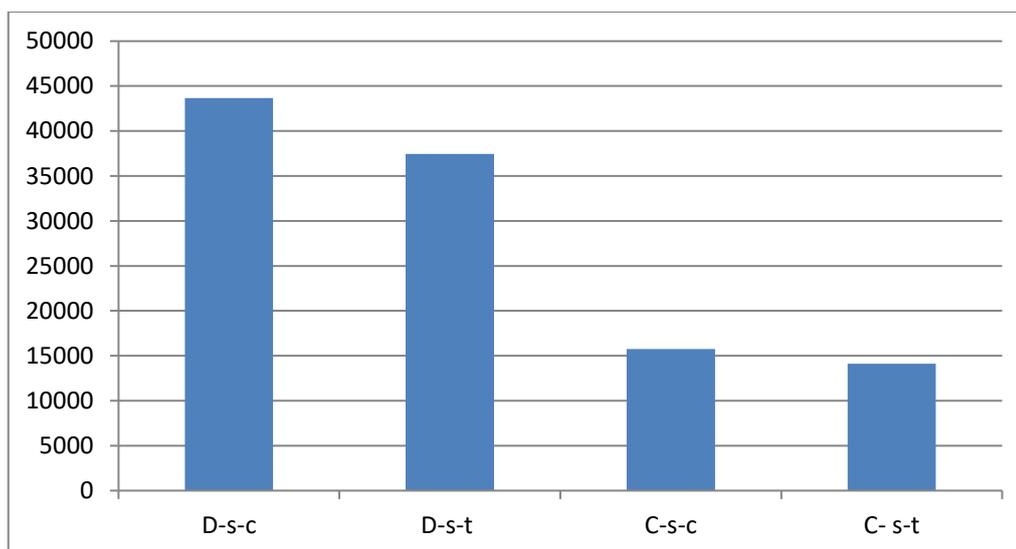
$$\beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{yxx} + \beta_{yzz}$$

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

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

Les résultats montrent que le colorant imino C-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.

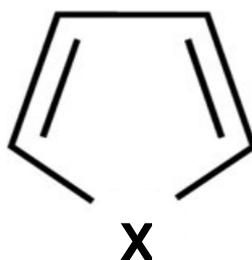
le colorant imino C-s-c est dipolaire, et son caractère dipolaire diminue lors de l'ajout d'un groupe méthyle, ce qui montre la faible valeur  $\beta$  de le colorant imino D-s-t par rapport à le colorant imino C-s-c.



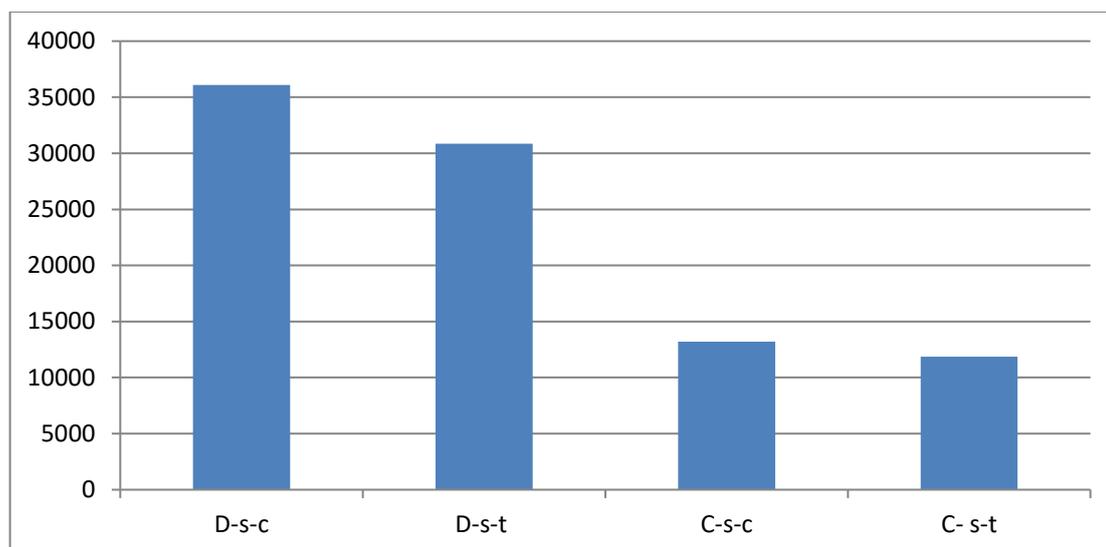
**Figure IV-04**  $\beta$  en fonction des deux colorants imino C-D calcul CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)

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].

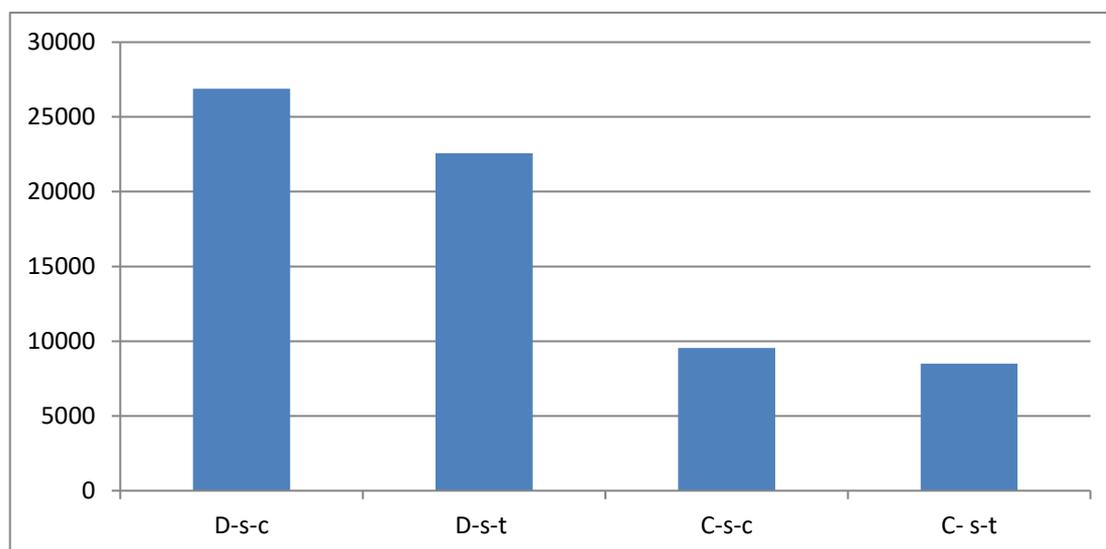
Ce qui signifie que la formation d'oligomères contenant des unités de ce type de colorant imino pourrait donner lieu à de très grandes réponses de second ordre  $\beta$ . Une autre stratégie pour améliorer l'hyperpolarisabilité de ces colorant imino consiste à rechercher les homologues du soufre (S), 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-05**).



**Figure IV-05** Les homologues du furane (X=O, S, Se, Te).



**Figure IV-06**  $\beta$  en fonction des deux colorants imino C-D calcul  $\omega$ B97XD/6-311++G(d,p)



**Figure IV-07**  $\beta$  en fonction des deux colorants imino C-D 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 orbitalaire:

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

$$\Psi = \sum_i c_i \varphi_i \quad \text{IV-5}$$

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 fixons 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 deux colorants imino C-D  $\beta$  ont été rassemblés dans le **Tableau IV-03**. La localisation et la nature des orbitales moléculaires les plus hautes occupées et les plus basses vacantes sont montrées dans la **Figure IV-10** 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 6-311G++(d,p).

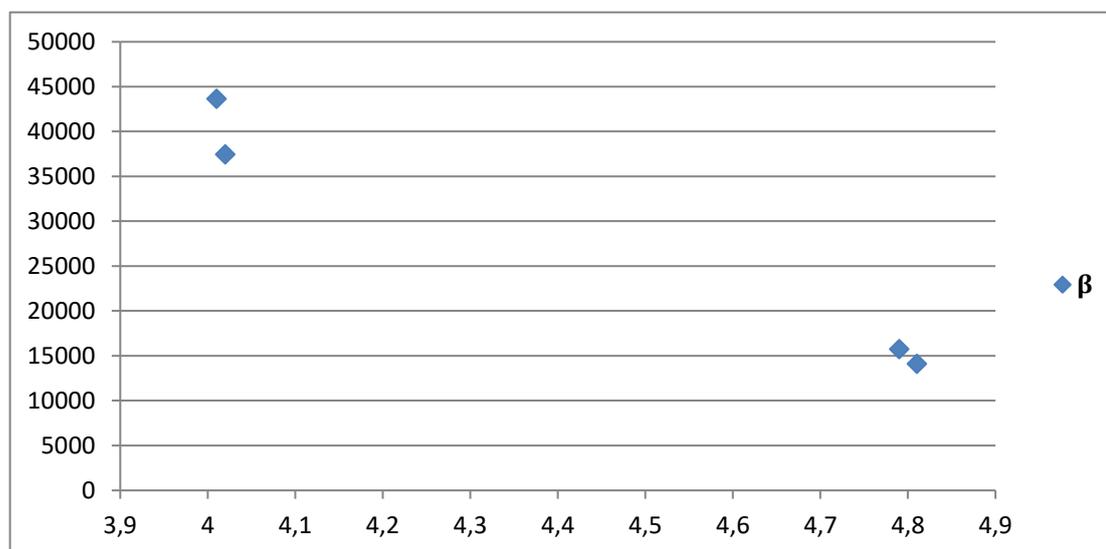
|        | CAM-B3LYP |       |                     |                      | $\omega$ B97XD |       |                     |                      | LC- $\omega$ PBE |       |                     |                      |
|--------|-----------|-------|---------------------|----------------------|----------------|-------|---------------------|----------------------|------------------|-------|---------------------|----------------------|
|        | EHO       | ELU   | $\Delta\varepsilon$ | $\beta_{\text{tot}}$ | EHO            | ELU   | $\Delta\varepsilon$ | $\beta_{\text{tot}}$ | EHO              | ELU   | $\Delta\varepsilon$ | $\beta_{\text{tot}}$ |
| C- s-t | 6.793     | 1.987 | 4.81                | 14107                | 7.295          | 1.369 | 5.94                | 11863                | 7.898            | 1.049 | 6.85                | 8507                 |
| C-s-c  | 6.797     | 1.999 | 4.79                | 15741                | 7.302          | 1.376 | 5.93                | 13205                | 7.905            | 1.069 | 6.84                | 9549                 |
| D-s-t  | 6.893     | 2.874 | 4.02                | 37455                | 7.392          | 2.301 | 5.09                | 30846                | 7.966            | 2.088 | 5.88                | 22567                |
| D-s-c  | 6.917     | 2.908 | 4.01                | 43653                | 7.415          | 2.34  | 5.08                | 36077                | 7.989            | 2.131 | 5.86                | 26889                |

**Tableau IV-03** Les énergies  $E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}$ ,  $\text{Gap}|HOMO-LUMO|$  ( $\Delta\varepsilon$ ) deux colorants imino C-D, calcul CAM-B3LYP,  $\omega$ B97XD et LC- $\omega$ PBE/6-31G(d,p)

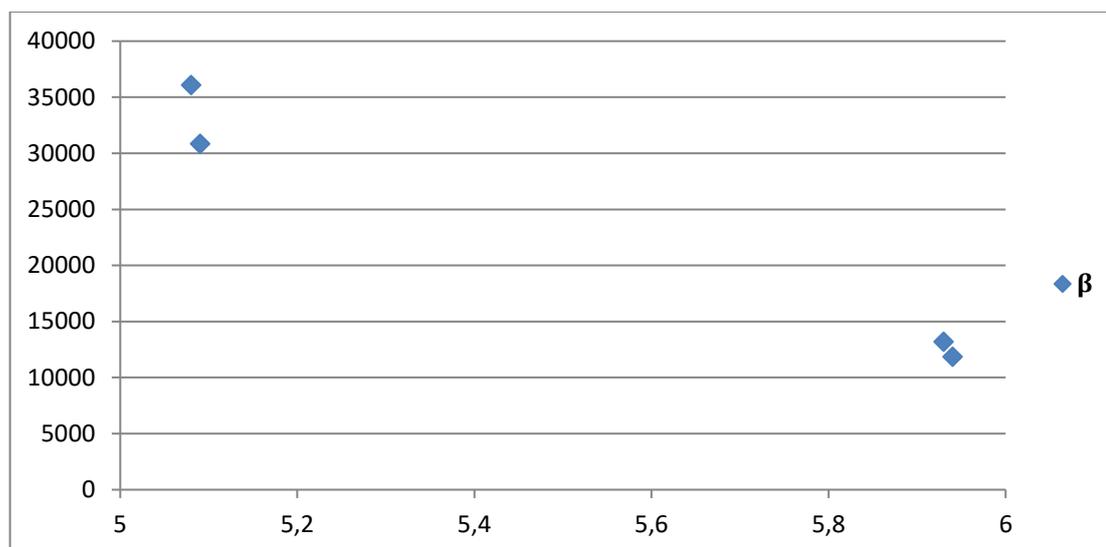
Les résultats de calculs des gaps et de  $\beta$  (**Tableau IV-03** et les **Figures (IV-08;IV-09 et IV-10)**) montrent une relation inverse entre les deux propriétés. En effet, le gap le plus important et le plus faible sont obtenus pour le colorant C-s-t et le colorant D-s-c, respectivement. Ces valeurs correspondent aux

valeurs de  $\beta$  la plus faible 14107 et la plus forte 43653 u.a. de le colorant C-s-t et le colorant D-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  $\Delta_e$  et  $\beta_{\text{tot}}$ .

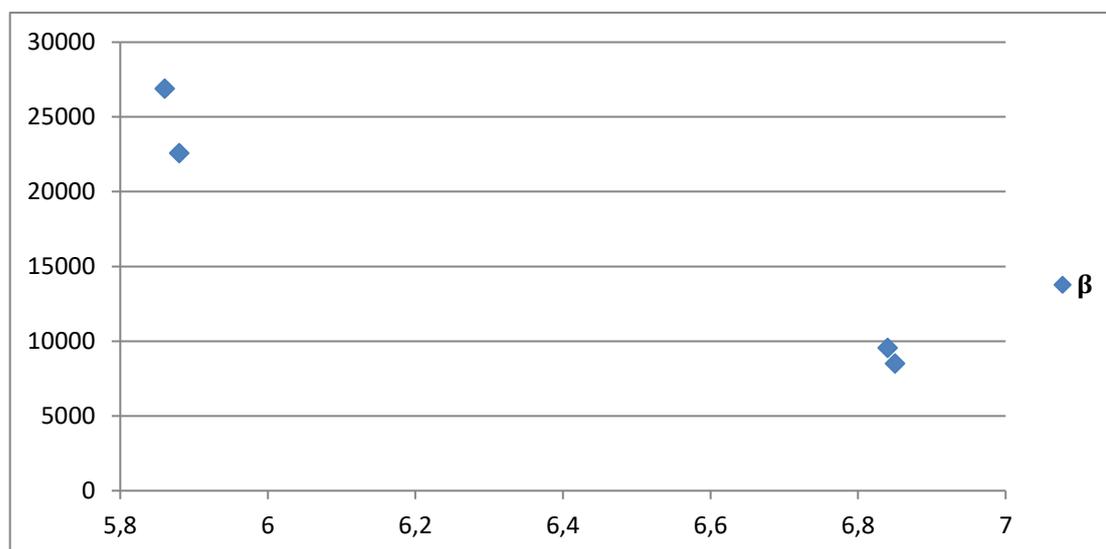
Utilisant des calculs DFT pour étudier l'hyperpolarisabilités des complexes de dichloridestyrylebipyridine, C.Baccouche et al. [20]. ont montré la relation inverse entre la première hyperpolarisabilité  $\beta$  et les valeurs des gaps HOMO-LUMO. Aussi, F. Bures et al. [19] ont montré la même constatation dans leur étude théorique des hyperpolarisabilités pour systèmes push-pull des complexes de dichloridestyrylebipyridine. 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-08:**  $\beta$  en fonction des Gap|HOMO-LUMO| calcul CAM-B3LYP/6-311++G(d,p).



**Figure IV-09:**  $\beta$  en fonction des  $\text{Gap}|\text{HOMO-LUMO}|$  calcul  $\omega\text{B97XD}/6\text{-}311\text{++G(d,p)}$



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

D'après les valeurs du gap énergétique HOMO-LUMO pour l'ensemble des les colorants C-D (**Tableau IV-03**), on constate que l'orbitale la plus haute occupée HOMO est plus stable que l'orbitale non occupée LUMO. La **Figure IV-11** montre la surface d'isodensité des orbitales HOMO et LUMO pour l'ensemble des orbitales moléculaires frontières desdeux colorants imino C-D.

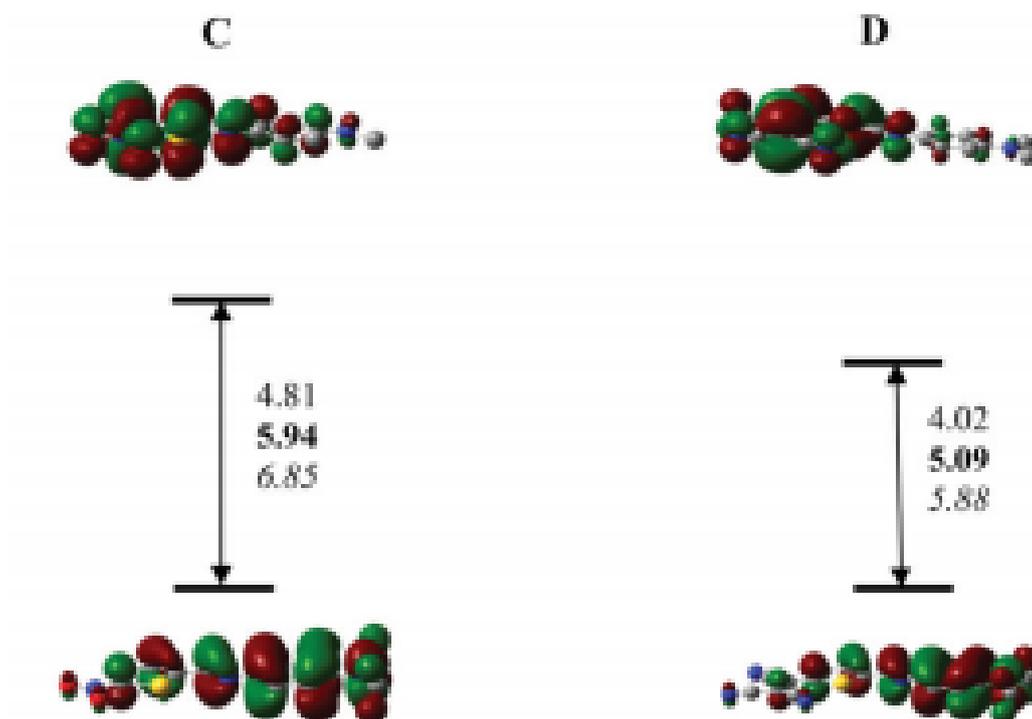
À première vue des énergies et de la surface d'isodensité de le colorant D-s-c, on remarque un écart énergétique élevé de 0.5u.a. séparant les orbitales HOMO et LUMO. En effet, les valeurs des hyperpolarisabilités du premier ordre  $\beta$  correspondantes sont de 14107u.a. La HOMO présente un caractère  $\pi$ . 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 C-s-t.

Concernant le colorant C-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 D-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 ver la LUMO. Ce transfert influe directement sur les valeurs des hyperpolarisabilités du premier ordre  $\beta$ .

Dans le cas de le colorant D-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-11** Les orbitales HOMO et LUMO des deux colorants imino C-D , 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. MolLiq*, 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. deWergifosse, 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. Hoeveet 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 non linéaires (la première hyperpolarisabilité  $\beta$ ) pour des deux colorants imino C-D. 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 D-s-c et colorant imino C-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 C-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 .