

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

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA

FACULTE DES SCIENCES



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : PHYSIQUE

Option : Physique computationnelle

Par

Berrahal Fettah

Sur le thème

Calcul théorique des hyperpolarisabilités HRS de dérivés de sulfonates aromatiques

Soutenu le 08/10/2020 devant le jury composé de :

MESKINE Mohamed	Président	M.C.A	U . Saida	Président
HADJI Djebar	Rapporteur	M.C.A	U . Saida	Rapporteur
EL-KEURTI Mohamed	Examineur	Pr	U . Saida	Examineur

Année Universitaire 2019 - 2020

Remerciement

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

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

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

Je suis très reconnaissant envers le Dr. Meskine Mohamed, maître de conférences à l'université de Saïda - Dr Moulay Tahar, qui me font l'honneur d'accepter de juger mon travail en participant à mon jury de cette mémoire. Leur regard apporte une validité supplémentaire à mes travaux de recherche.

Je remercie le Pr. El-Keurti Mohamed, professeur à l'université de Saïda - Dr Moulay Tahar pour avoir accepté de juger mon travail. Veuillez accepter mes plus vifs remerciements pour votre présence dans ce jury et d'avoir manifesté de l'intérêt pour nos résultats.

Je remercie tous les enseignants contribuent à notre formation académique. Les professeurs de l'université de Saïda - Dr Moulay Tahar.

Dédicace

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

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

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

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

Table des matières

Introduction.....	6
CHAPITRE 1 : Les dérivés sulfonâtes	
1.1 Introduction	8
1.2 Composés aromatiques hétérocycliques	9
1.3 Les sulfonâtes	9
1.4 La sulfonation aromatique.....	9
1.5 L'acide benzènesulfonique.....	10
1.6 Propriétés physico–chimiques	10
1.7 Utilisation et applications	11
CHAPITRE 2 : Méthodologie	
2.1 Les méthodes de chimie quantique	13
2.1.1 Equation de Schrödinger.....	13
2.1.2 Approximation de Born–Oppenheimer.....	16
2.2 Méthode Hartree–Fock.....	17
2.2.1 Les équations Hartree–Fock.....	18
2.2.2 Approximation (LCAO) et les équations Hartree–Fock–Roothaan.....	19
2.3 La fonctionnelle B3LYP.....	21
2.4 Les bases d'orbitales atomiques.....	21
2.4.1 Bases minimales.....	22
2.4.2 Bases étendues.....	22
2.4.3 Les orbitales internes.....	23

2.4.4 La zone de valence.....	23
2.4.5 La zone diffuse.....	23
2.5 Polarisabilité et hyperpolarisabilité	24
2.5.1 Généralités sur le moment dipolaire.....	24
2.5.2 Notions sur le dipôle électrique.....	24
2.5.3 Moment dipolaire permanent.....	25
2.5.4 La polarisabilité.....	25
2.5.5 L'hyperpolarisabilité du premier ordre β	27
 CHAPITRE 3 : Résultats et discussion	
3.1 Introduction	30
3.2 Détails des calculs.....	30
3.3 Propriétés ONL des sulfonates aromatiques.....	31
3.3.1 Moment dipolaire.....	31
3.3.2 Polarisabilité.....	32
3.3.3 Hyperpolarisabilité.....	35
3.4 Analyse orbitale des sulfonates aromatiques.....	39
Conclusions.....	44

Liste des abréviations

ONL : optique nonlinéaire.

SHG : Second Harmonica Génération.

ω : fréquence.

β : l'Hyperpolarisabilité.

ϵ_0 = la permittivité diélectrique du vide.

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

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

μ : Moment dipolaire.

E : Champ électrique appliqué.

DFG : différence de fréquence de génération.

M_v : est la masse du noyau v .

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

r_{kl} : est la distance séparant le k ime électron du l ime noyau.

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

HOMO : orbitale plus hautes occupées.

LUMO : orbitale plus bases vacantes.

H : hamiltonien électronique.

W : est l'énergie du système en l'absence du champ électrique

N_k : le nombre de dipôles.

E_L : le champ inducteur

$\langle \alpha \rangle$: polarisabilité moyenne.

$\Delta \alpha$: anisotropie de la polarisabilité

eV: electron volt

esu : unité électrostatique.

AO : Orbitale atomique

B3LYP : Becke – 3 parameters – Lee, Yang, Parr.

HF : Hartree–Fock.

MO : Molecular Orbital.

Liste des Tableaux

Tableau 1. Les valeurs des moments dipolaires; polarisabilité moyenne; anisotropie de la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité HRS du 1 au niveau CAM-B3LYP.....	32
Tableau 2. Les valeurs des polarisabilité moyenne; anisotropie de la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité HRS des dérivés de sulfonates obtenus à différentes fonctionnelles avec la base 6-311+G(d,p).	37
Tableau 3. Les énergies E_{HOMO} , E_{LUMO} , et les $\text{Gap} \text{HOMO-LUMO} $ en eV des sulfonates étudiés obtenues au niveau CAM-B3LYP/6-311+G(d,p).	40
Figure 1. Synthèse du benzènesulfonique.....	10
Figure 2. Synthèses des alkylbenzene sulfonâtes de sodium.	11
Figure 3. Les zones à traiter dans la conception d'une base.....	22
Figure 4. Principe de polarisation.....	27
Figure 5. Les structures de sulfonates aromatiques	31
Figure 6. $\langle\alpha\rangle$ des dérivés de sulfonates (sulfates + counter-ion Na⁺) (1, 2, 3, 4 et 5) obtenus avec de différentes fonctionnelles utilisant la base 6-311+G(d,p).....	34
Figure 7. $\langle\alpha\rangle$ des dérivés de sulfonates (sulfates + ion Na⁺) (1, 2, 3, 4 et 5) obtenus avec de différentes fonctionnelles utilisant la base 6-311+G(d,p) (Figure supérieur) et la base aug-cc-pVDZ (Figure inférieur).	34
Figure 8. β_{HRS} des dérivés de sulfonates (sulfates + ion Na⁺) obtenus avec de différentes fonctionnelles utilisant la base 6-311+G(d,p).....	38
Figure 9. β_{HRS} des dérivés de sulfonates (sulfates + ion Na⁺) (1, 2, 3, 4 et 5) obtenus avec de différentes fonctionnelles utilisant la base 6-311+G(d,p) (Figure supérieure) et la base aug-cc-pVDZ (Figure inférieur).	38
Figure 10. β_{HRS} en u.a. et le $\text{gap} \text{HOMO-LUMO} $ en eV de sulfonates obtenus au niveau CAM-B3LYP/6-311+G(d,p).	41
Figure 11. Les orbitales HOMO et LUMO des sulfonâtes aromatiques, obtenues au niveau CAM-B3LYP/6-311+G(d,p).	42

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction

En raison du grand développement qui a lieu dans le domaine de la science des matériaux, en particulier l'aspect théorique, ce qui a facilité et accéléré le travail des chercheurs en la modélisation moléculaire pour la prédiction des propriétés physicochimiques comme les propriétés optiques linéaires et d'optique non linéaires (ONL) par rapport au passé. La recherche des nouveaux composés ou même des composés déjà synthétisés actifs dans le domaine de l'ONL est un sujet important pour les physiciens et les chimistes théoriciens durant ces années. Notre but ici, est de chercher dans une série des sulfonâtes aromatique et quelle dérivée parmi ces sulfonâtes aromatique qui porte la propriété ONL la plus forte par rapport aux autres dérivés. Pour cette raison, nous avons étudié théoriquement le moment dipolaire μ , la polarisabilité α et l'hyperpolarisabilité du premier ordre β d'une série des sulfonâtes aromatique. Par ce travail on souhaite contribuer à l'orientation de la recherche de l'activité ONL de ces dérivés aromatiques de diméthylamino stilbazolium qui reste aujourd'hui un sujet de recherche important. En effet, pour atteindre des résultats intéressants, les sulfonâtes aromatique doivent être présents en grande quantité dans grand classe des composés organiques.

Durant ce travail de mémoire, les calculs d'optimisation de géométrie ont été effectués au niveau CAM-B3LYP. Les calculs des propriétés électriques ont été effectués au niveau DFT avec les fonctionnelles B3LYP, CAM-B3LYP, LC-BLYP, M06-2X, M05-2X et ω B97X-D utilisant la même base d'orbitale atomique 6-311+G(d,p). Cela nous a permis d'étudier l'effet de la corrélation électronique introduite par la DFT sur μ , α et β . Dans ce chapitre nous avons clarifié l'effet de la substitution avec différents groupements, et aussi l'effet de la conjugaison sur les propriétés ONL pour ces composés de sulfonates aromatiques.

Dans le premier chapitre nous présentons les caractéristiques générales des sulfonates aromatiques, on doit aborder aussi les caractéristiques physicochimiques de diméthylamino stilbazolium et ses dérivés, on s'intéresse beaucoup plus aux propriétés physiques et chimiques.

Dans le deuxième chapitre on a deux parties :

Dans la première partie, nous citons quelques notions théoriques de base, qui concernent la résolution de l'équation de Schrödinger et aussi l'approximation de Born Oppenheimer. Puis, nous détaillons les méthodes de chimie quantique utilisées lors de ce travail, telles que : la méthode HF et la théorie de la fonctionnelle de la densité dite DFT, la fonctionnelle CAM-B3LYP et la fonctionnelle B3LYP a été prise en considération.

La deuxième partie sera consacrée aux notions du moment dipolaire, de la polarisabilité et de l'hyperpolarisabilité du premier ordre β . On doit aborder aussi le calcul semi-détaillé de l'hyperpolarisabilité de la diffusion hyper Rayleigh β_{HRS} .

Dans le troisième chapitre nous présentons les résultats de calcul de chimie quantique utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT du moment dipolaire, de la polarisabilité et de l'hyperpolarisabilité de la diffusion hyper Rayleigh β_{HRS} de quelques sulfonates aromatiques. Un calcul d'optimisation de géométrie a été entrepris, en utilisant la DFT/CAM-B3LYP avec la base 6-311+G(d,p).

CHAPITRE 1

Les dérivés sulfonâtes

1.1. Introduction

En 1855, la première apparition du terme aromatique introduit par le chimiste Allemand August Wilhelm Von Hofmann [1]. Ce terme est devenu courant en chimie organique. En chimie organique, les composés aromatiques sont des molécules cyclique conjugués telles que le benzène dont les atomes forment des structures cycliques et planes particulièrement stables. Cela est dû au fait que ces composés peuvent avoir une forte odeur contrairement aux hydrocarbures saturés même s'il est connu aujourd'hui qu'il n'y a pas de relation directe entre les propriétés chimiques olfactives et aromate [1]. Selon les règles de Huckel [1], le système posséder $(4n + 2)$ et doit être plan étant le nombre de cycles constituant le système. Il peut également contenir des atomes que le carbone et l'hydrogène c'est ce qu' on appelle d'hétérocycle aromatique.

1.2 Composés aromatiques hétérocycliques

Un composé hétérocyclique est une molécule dans laquelle tous les atomes formant le système cyclique ne sont pas du même type. Ainsi, un composé aromatique hétérocyclique est un composé cyclique aromatique dont un ou plusieurs atomes formant le cycle n'est pas un atome de carbone. Un exemple de cela est la pyridine, dans laquelle un carbone du cycle benzénique est remplacé par un atome d'azote. Les hétéroatomes les plus courants retrouvés dans plusieurs composés aromatiques hétérocycliques sont les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre. Les composés aromatiques hétérocycliques sont assez fréquents dans la nature. Certains de ces hétérocycles naturels apparaissent en molécules complexes, comme la molécule d'ADN [2], qui est responsable du stockage de l'information génétique dans la cellule, ou encore la molécule d'ARN qui est impliquée dans la synthèse des protéines et enzymes. Les composés hétérocycliques sont d'importantes molécules retrouvées dans plusieurs produits naturels et sont d'une utilité considérable au niveau de l'industrie pharmaceutique [2].

1.3 Les sulfonâtes

La sulfonation est une réaction chimique permettant d'introduire un groupement sulfonique – SO_3H sur la structure carbonée d'une molécule. C'est une des plus importantes réactions de la chimie organique industrielle avec la nitration et la chloration. En 1833, ce fut la première opération de synthèse du benzène par chimiste allemand Eilhard Mitscherlich [1] par réaction de l'acide benzoïque. Ce fut le premier processus de production de benzène. Est un composé organique, liquide, incolore, aromatique, monocycliques, d'odeur caractéristique, volatil, très inflammable et cancérigène de formule brute C_6H_6 , produit par l'industrie pétrochimique essentiellement par reformage catalytique, hydrodésalkylation du toluène, précurseur important pour la synthèse de grand nombre de composés organiques: les solvants, les détergents, les matières plastiques, caoutchoucs synthétiques, explosifs, colorants ... etc [1].

1.4 La sulfonation aromatique

Est un substitut électrophile aromatique particulière au cours de laquelle on a substitué un atome d'hydrogène dans le cycle aromatique par un groupement acide sulfonique. Dans le cas de l'utilisation du benzène, cette réaction permet la formation de l'acide benzenesulfonique

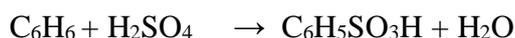
1.5 L'acide benzènesulfonique

Produire pour la première fois par le chimiste allemand Eilhard Mitscherlich [1] en mélangeant et en chauffant le benzène avec de l'acide sulfurique (action de l'acide sulfurique concentré sur le benzène) en 1843, et ce fut un des réactifs principaux les plus importants pour produire du phénol jusqu'en 1960 [1] par le processus de fusion alcaline. La substitution peut être réalisée de deux manières :

- Le benzène est maintenu à 25 °C dans un oléum, solution de SO₃ dans l'acide sulfurique (H₂SO₄) ou mélange de SO₃ et d'eau (avec SO₃ majoritaire). Le bilan de la réaction est alors



- Le benzène est chauffé dans l'acide sulfurique concentré. SO₃ est alors formé in-situ par réaction de l'acide sulfurique sur lui-même. Le bilan de la réaction est alors :



-Dans les deux cas, le mécanisme de la réaction est le suivant :

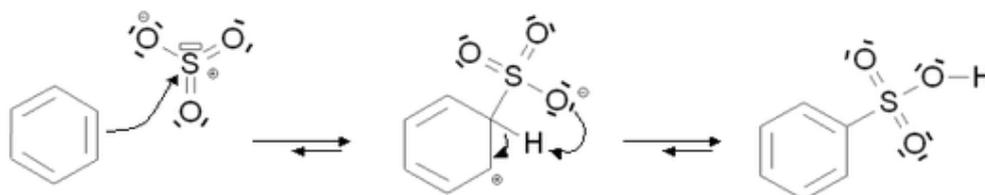


Figure 1. Synthèse du benzènesulfonique

Pour la sulfonation, l'élimination de l'atome d'hydrogène se fait par une réaction intramoléculaire.

1.6 Propriétés physico-chimiques

Les sulfonâtes aromatiques portent plusieurs propriétés physico-chimiques. Parmi ces propriétés, on cite celle qui est très soluble dans l'eau et les alcools, faiblement soluble dans le benzène et insoluble dans le diéthyléther ou le disulfure de carbone. On note aussi que l'acide benzène sulfonique est un produit très corrosif qui doit être manipulé avec précautions. Il se décompose par chauffage en produisant des composés soufrés toxiques.

Parmi les alkybenzène sulfonâtes les plus connus actuellement sont les détergents ce type de composés sont plus largement utilisés sont à longue chaîne. Ce type de sulfonâtes on les prépare en trois étapes. Dans un premier temps, on traite les alcènes à longue chaîne (dix a quatorze carbones) par le benzène avec un catalyseur de Friedel–Crafts (AlCl₃ ou HF) pour former l'alkybenzène. On opère ensuite une sulfonation, puis la neutralisation par une base. (Figure. 3). La chaîne alkyle ne doit pas être ramifiée. Les premiers alkybenzènes sulfonâtes avaient des chaînes ramifiées et n'étaient pas biodégradables. Ils ont posé de sérieux problèmes de pollution dans les années 50s, notamment par les énormes volumes de mousse dans les égouts des usines et sur les plans d'eau. Depuis 1965, on n'utilise plus que des alkybenzènes sulfonâtes à chaîne linéaire qui sont totalement biodégradables par les microorganismes et qui ne s'accumulent plus dans l'environnement.

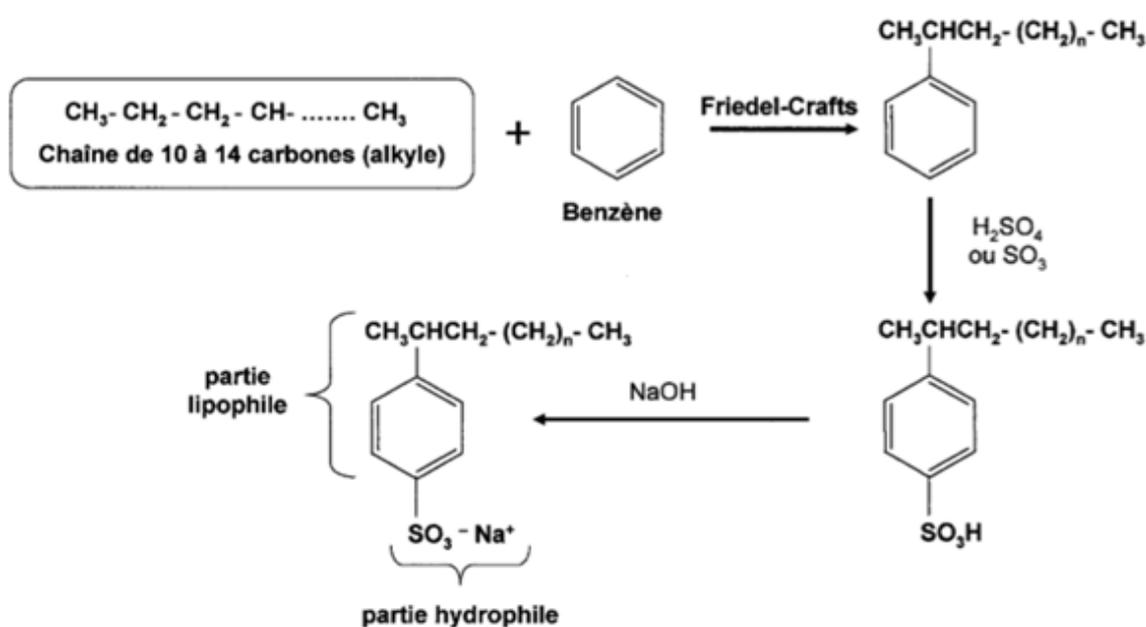


Figure 2. Synthèses des alkylbenzène sulfonâtes de sodium.

1.7 Utilisation et applications

L'alkylbenzène sulfonâtes linéaire et l'acide benzène sulfonique est utilisé dans la préparation des détergents domestiques pour le nettoyage des vêtements ou des ustensiles de cuisine dans un lave-vaisselle. Généralement, les détergents à usage vestimentaire utilisés dans les machines à laver sont commercialisés sous forme de poudre. Les détergents à vaisselle sont commercialisés pour la plupart liquides.

Chaque détergent est constitué de plusieurs composants chimiques entre dix à douze composants. Chaque composant a un rôle à jouer, comme le blanchiment, l'action anti bactérienne, la réduction de la dureté de l'eau, l'action adoucissante pour les mains et autre propriétés. Les LAS ont la propriété première de baisser la tension de surface de l'eau pour aider au mouillage des fibres des tissus et autres surfaces. Les LAS jouent aussi le rôle de tensio-actifs, grâce à leur apport les forces d'adhésion des souillures aux fibres des tissus et aux surfaces des équipements de cuisine. Le mouvement de brassage des machines à laver ou des mains finit de détacher les souillures pour les disperser en suspension dans le milieu aqueux avec lequel elles sont éliminées. Le changement du potentiel de surface des particules empêche leur dépôt à nouveau sur les fibres ou sur les ustensiles. L'élimination est rendue aisée grâce au regroupement sous forme de micelles des particules des souillures. Le processus répond aux règles de décrochage, d'empêchement de repositionner et d'élimination. Cet enchaînement des trois processus nous a fait penser à l'utilisation de ces mêmes tensioactifs dans l'élimination des encres dans le processus de désencrage par flottation des vieux journaux. Un autre aspect encourageant le recours à ces tensioactifs vient de leur biodégradabilité une fois rejetés dans l'environnement. Dans le chapitre suivant nous allons montrer comment les LAS en se dégradant ne s'accumulent pas dans les milieux naturels recevant les rejets urbains et par là même ne nuisent pas à l'environnement.

CHAPITRE 2

METHODOLOGIE

2.1 Les méthodes de chimie quantique

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

2.1.1 Équation de Schrödinger

La mécanique quantique postule la dualité onde-particule de la matière et définit une particule comme une onde, c'est à dire, distribuée à travers l'espace plutôt que possédant une trajectoire bien définie. L'état de la particule est complètement bien décrit par la donnée de sa fonction d'onde, le physicien autrichien Schrödinger proposait une équation pour trouver la

fonction d'onde d'un système. L'évolution au cours du temps t du système de N particules avec leurs positions symbolisées par r , décrit par sa fonction d'onde $\Psi(r_1, r_2, r_3)$ est déterminée par l'équation suivante :

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

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

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

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

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

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

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

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

$$+ \frac{1}{2} \sum_k^n \sum_\mu^N \frac{Z_\nu Z_\nu e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{kl}} \quad (2.4)$$

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

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

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

Le même formalisme est appliqué à ∇_k^2

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

ϵ_0 est la constante de permittivité du vide, avec $4\pi \epsilon_0 = 1,11256 \cdot 10^{-10} \text{J}^{-1} \text{C}^2 \text{m}^{-1}$; m est la masse de l'électron, e est la charge de l'électron ;

M_ν est la masse du noyau ν ;

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

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

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

Les cinq termes de l'équation 2.5 sont respectivement :

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

et finalement

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

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

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

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

2.1.2 Approximation de Born–Oppenheimer

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

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

donc

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

avec

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

et

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

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

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

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

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

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

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

avec

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

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

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

2.2 Méthode Hartree–Fock

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

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

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

2.2.1 Les équations Hartree–Fock

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

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

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

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

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

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

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

$$\Psi' = \Psi + \varepsilon_t \Psi_t^t \quad (2.18)$$

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

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

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

on pose :

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

L'expression F_{lt} se développe en :

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

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

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

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

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

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

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

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

Les équations Hartree–Fock, prennent la forme :

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

2.2.2 Approximation LCAO de systèmes à couches fermées

Équations de Roothaan

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

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

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

Nous introduisons les notations suivantes :

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

et :

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

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

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

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

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

ou encore introduisant les éléments de la matrice densité

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

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

On constate que :

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

et donc

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

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

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

Ces équations sont nommées les équations de Roothaan

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

2.3 La fonctionnelle B3LYP

La B3LYP représente la fonctionnelle hybride la plus populaire de la chimie computationnelle. Elle a été introduite par l'équipe de Becke en 1993 [3]. La particularité de cette fonctionnelle est de présenter une combinaison linéaire entre des fonctionnelles d'échange corrélation GGA et de l'échange Hartree-Fock. L'énergie d'échange calculée par cette méthode est composée de 80% de DFT et de 20% HF.

Une des raisons de la popularité grandissante de la DFT est sa moindre exigence en ressources informatiques par rapport aux méthodes post-Hartree-Fock, tel CI ou MP2, utilisées jusqu'alors pour des niveaux de calculs comparables [4–5]. Un exemple ciblé par rapport aux systèmes d'intérêt ici est la comparaison entre différents niveaux de calcul [6], qui confirme la tendance générale de la littérature, à savoir l'efficacité des méthodes DFT corrigées par un gradient pour traiter jusqu'aux des interactions intermoléculaires modérément fortes et sans transfert de charge ou des interactions essentiellement électrostatiques. De plus, pour les systèmes impliquant des métaux d, la DFT donne des résultats qui sont fréquemment plus proches des données expérimentales que ne le sont les calculs abinitio.

2.4 Les bases d'orbitales atomiques

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

2.4.1 Bases minimales

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

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

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

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

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

2.4.2 Bases étendues

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

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

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

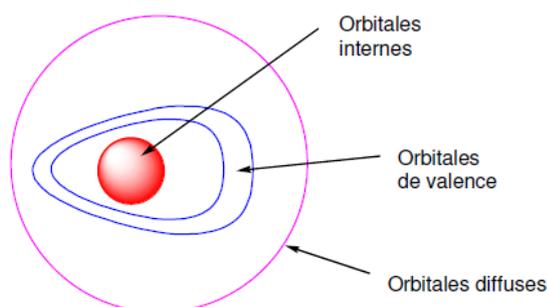


Figure 3. Les zones à traiter dans la conception d'une base.

2.4.3 Les orbitales internes

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

2.4.4 La zone de valence

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

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

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

2.4.5 La zone diffuse

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

2.5 Polarisabilité et hyperpolarisabilité

2.5.1 Généralités sur le moment dipolaire

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

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

2.5.2 Notions sur le dipôle électrique

Puisque le nombre d'électrons n'a pas varié, la molécule est toujours globalement neutre, mais elle possède deux pôles, l'un positif, l'autre négatif, elle est polaire. Du point de vue électronique elle est assimilable à un dipôle, formé par l'ensemble deux charges $+\delta$ et $-\delta$, à une distance d de l'une de l'autre

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

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

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

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

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

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

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

2.5.3 Moment dipolaire permanent

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

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

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

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

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

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

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

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

2.5.4 La polarisabilité

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

La polarisation totale P est la somme des différents types de polarisation [7–9] :

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

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

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

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

Quand un matériau est soumis à un champ électrique, les nuages électroniques des atomes constituant la matière se déforment, si bien que les noyaux ne se trouvent plus confondus avec le centre de charge des électrons ; "le milieu est dit polarisé" [10]. Tant que le rapport E/E_{at} (E : champ électrique incident et E_{at} : champ intra-atomique) est très faible on peut négliger les phénomènes non-linéaires [11].

Dans le cas d'un champ électrique de forte intensité généré par un Laser. Le mécanisme conduisant à la polarisation du milieu est le suivant : Le rayonnement électromagnétique incident induit dans le milieu, un dipôle électrique oscillant qui conduit à l'émission d'un rayonnement électromagnétique secondaire (négligeable en champ faible). Il se combine avec l'onde incidente pour donner naissance à des nouveaux champs modifiés en fréquence, ces champs contribuent également à la polarisation de la matière. [12]

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

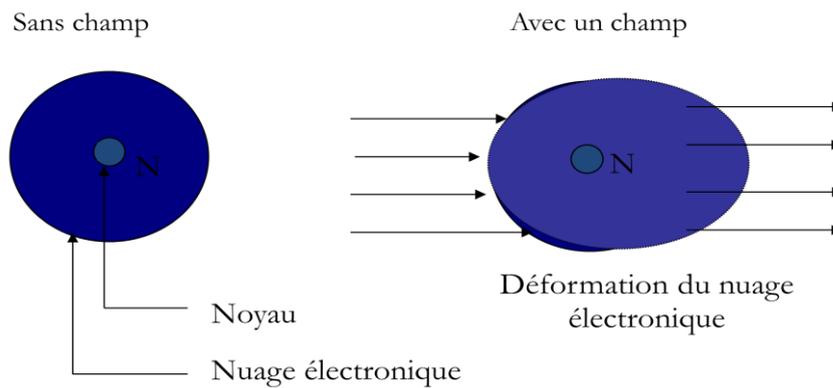


Figure 4. Principe de polarisation

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

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

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

2.5.5 L'hyperpolarisabilité du premier ordre β

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

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

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

Le phénomène de polarisation induite qui apparaît lors de l'interaction d'un rayonnement laser, avec un matériau ONL, s'exprime suivant le modèle du Bloembergen [13] :

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

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

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

Où β_{ijk} et γ_{ijkl} qui sont respectivement les éléments des tenseurs des hyperpolarisabilités de premier ordre β et du deuxième ordre γ décrivent l'écart à la linéarité de la loi de la polarisation linéaire [14,15]

L'utilisation de la théorie de R.P. Feynman [16] conduit à:

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

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

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

Où E_0 est l'énergie totale du système non perturbé

Dans le cas d'excitations par des champs électriques statiques (de pulsation $\omega = 0$), les tenseurs α , β , et γ sont totalement symétriques dans une opération de permutation de leurs indices [14,15]; cela n'est plus vrai lors d'excitations par des champs optiques ou dynamiques ($\omega \neq 0$), un phénomène de dispersion étant alors à prendre en considération [17].

La relation 1.14 indique que pour un système centrosymétrique, tous les termes comprenant des puissances impaires de ξ sont nuls [14,15]. Ceci implique que, dans ce cas, μ , et β sont nuls.

Expérimentalement, la polarisabilité linéaire et les hyperpolarisabilités de premier et du deuxième ordre mesurées sont définies par [18] :

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

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

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

Les travaux de cette mémoire ont pour objectif de prédire et d'analyser la première hyperpolarisabilité HRS de dérivés aromatiques de diméthylamino stilbazolium. Ceci est réalisé en effectuant des calculs de chimie quantique à différents niveaux d'approximation DFT. Notre étude vise donc à déterminer lequel de ces dérivés portent l'hyperpolarisabilité HRS la plus grande.

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de calcul du moment dipolaire, de la polarisabilité et de l'hyperpolarisabilité statique du premier ordre de dérivés de sulfonâtes aromatiques. Les sulfonates étudiées dans ce travail ont été aussi étudiées expérimentalement par X.M. Duan et al. [19]. Les auteurs ont mesuré les hyperpolarisabilités du premier ordre de ces dérivés utilisant la diffusion HRS. Nous intéressons à l'étude théorique utilisant la DFT. un calcul d'optimisation de géométrie a été entrepris, en utilisant la DFT/CAM-B3LYP avec la base 6-311+G(d,p).

3.2. Détails des calculs

Durant ce travail de mémoire, les calculs d'optimisation de géométrie ont été effectués au niveau CAM-B3LYP. Les calculs des propriétés électriques ont été effectués au niveau DFT avec les fonctionnelles B3LYP, CAM-B3LYP, LC-BLYP, M06-2X, M05-2X et ω B97X-D

utilisant la même base d'orbitale atomique 6-311+G(d,p). Cela nous a permis d'étudier l'effet de la corrélation électronique introduite par la DFT sur μ , α et β . Dans ce chapitre nous avons clarifié l'effet de la substitution avec différent groupement, et aussi l'effet de la conjugaison sur les propriétés ONL pour ces composés de sulfonâtes aromatiques.

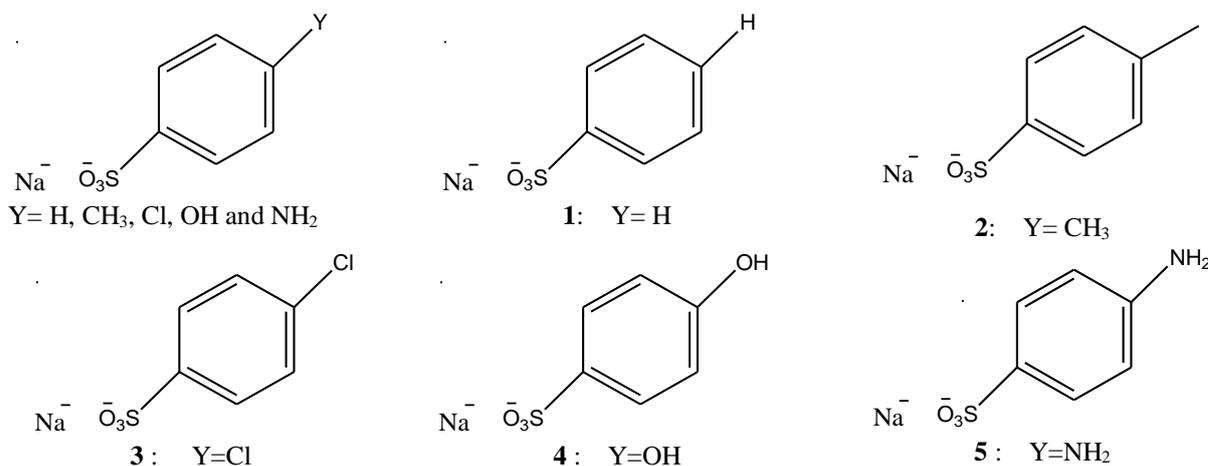


Figure 5. Les structures de sulfonates aromatiques

3.3. Propriétés ONL des sulfonâtes aromatiques

3.3.1 Moment dipolaire

Les valeurs des moments dipolaires μ trouvés avec la DFT utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP utilisant différentes bases d'orbitales atomiques sont regroupées dans le tableau 2 et tableau 3.

Afin de produire des résultats précis, nous avons utilisé des ensembles de base appropriés. Les résultats 6-311+G(d,p) sont utilisés comme valeurs de référence pour évaluer les performances de différents ensembles de base (Tableau 2). L'ensemble de bases avec les fonctions diffuses 6-31+G(d), 6-31+G(d,p) donnent la valeur la plus proche par rapport à l'ensemble de base. Lors de l'exécution des calculs en utilisant les ensembles de base Pople avec les fonctions diffuses 6-31+G(d), 6-31+G(d,p) et 6-311+G(d) pour notre composé, une différence d'environ 6 %, 5 % et 3 % sont obtenus respectivement, tandis qu'une forte diminution de 10 % a été obtenue en utilisant l'ensemble de base 6-31G et 6-311G sans

fonctions de polarisation et de diffuses. Nos résultats montrent que l'extension des ensembles de base (allant de 6-31G à 6-311+G(d,p)) induit une augmentation des valeurs μ .

Ces résultats montrent que ces sulfonâtes **1** porte un moment dipolaire élevé. En effet, des valeurs de 5.49 à 12.00 D ont été obtenues. On note que ce composé ayant le caractère polaire le plus fort.

Tableau 1. Les valeurs des moments dipolaires; polarisabilité moyenne; anisotropie de la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité HRS du **1** au niveau CAM-B3LYP.

	μ	$\langle\alpha\rangle$	$\Delta\alpha$	β_{HRS}	DR
6-31G	5.49	103.32	79.40	127.73	7.47
6-31G(d)	5.49	108.01	81.58	187.5	5.70
6-311G	6.00	111.56	74.76	110.16	7.37
6-311G(d)	6.10	114.42	76.36	92.49	7.13
6-31G(d,p)	6.00	108.67	81.82	131.98	8.05
6-311G(d,p)	6.71	115.26	76.19	94.00	7.20
6-31+G(d)	6.32	129.67	62.41	84.54	4.60
6-311+G(d)	7.00	129.91	62.55	86.27	4.46
6-31+G(d,p)	6.58	130.34	62.83	86.32	4.80
6-311+G(d,p)	7.29	130.71	62.77	89.24	4.76
cc-pVDZ	8.23	112.28	83.40	144.85	7.90
cc-pVTZ	9.31	126.01	74.14	103.57	7.63
cc-pVQZ	9.21	133.65	67.85	70.54	7.37
cc-pV5Z	10.21	137.48	64.75	75.16	6.11
aug-cc-pVDZ	9.32	138.78	63.48	94.87	6.31
aug-cc-pVTZ	10.26	139.18	63.79	92.24	3.93
aug-cc-pVQZ	12.00	139.26	63.87	87.67	5.52
aug-cc-pVDZ+	11.36	139.91	63.83	82.88	5.29

Nous notons que ce type de sulfonâtes sont asymétriques, leur valeur du moment dipolaire obtenu avec la fonctionnelle CAM-B3LYP est différent de zéro (Tableau 1), ce qui en accord avec la théorie qui montre qu'une molécule asymétrique a un moment dipolaire n'est pas nul ($\mu \neq 0$).

3.3.2 Polarisation

La connaissance de la polarisabilité α pour une molécule est très importante dans l'étude des propriétés des matériaux. Sous Gaussian 09, le calcul de la polarisabilité a été effectué suivant la détermination de six contributions du tenseur de polarisabilité α_{ij} . Les composantes ont été

obtenues par dérivations numériques successives de l'énergie totale par rapport aux composantes du champ électrique dans la limite d'un champ nul. Deux propriétés ont été calculées pour la polarisabilité; la polarisabilité moyenne $\langle\alpha\rangle$ et l'anisotropie de la polarisabilité $\Delta\alpha$ a été calculée à partir des composants de α comme $\langle\alpha\rangle$ [20]:

$$\langle\alpha\rangle = \frac{1}{3} \sum_{i=x,y,z} \alpha_{ii} \quad (3.1)$$

$$\langle\alpha\rangle = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (3.2)$$

et la $|\Delta\alpha|$ avec:

$$\Delta\alpha = \sqrt{\frac{1}{2} [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{xx} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2]} \quad (3.3)$$

$$\alpha_0 = \frac{1}{3} Tr(\alpha) = \frac{1}{3} \sum_i \alpha_{ii} \quad (3.4)$$

Les calculs de la polarisabilité moyenne ont été faite au niveau de la DFT avec les cinq fonctionnelles utilisant la même base d'orbitale atomique 6-311+G(d,p) (Tableau).

L'utilisation de la fonctionnelle CAM-B3LYP nous a permis d'étudier l'effet de la corrélation électronique introduite par cette fonctionnelle sur les valeurs de la polarisabilité α .

Les résultats obtenus avec la DFT utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP et la base d'orbitale atomique 6-311+G(d,p) montrent que la polarisabilité moyenne $\langle\alpha\rangle$ est dépendue premièrement au volume moléculaire et au groupement substitué X. En effet, la plus forte valeur de $\langle\alpha\rangle$ est obtenue pour le DMA-2, ce sulfonâtes porte une extension de la chaine par rapport au DMA-1. Leur valeur correspond à 451.32 u.a. obtenu au niveau CAM-B3LYP/6-311+G(d,p).

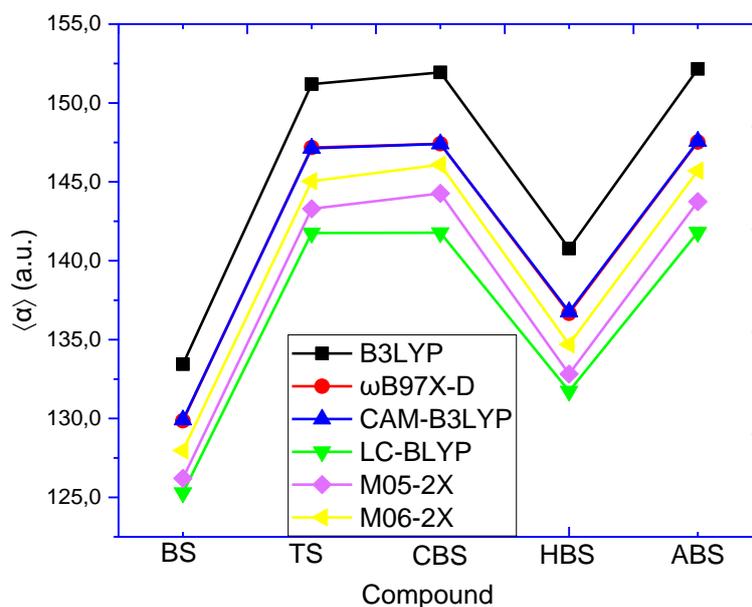


Figure 6. $\langle \alpha \rangle$ des dérivés de sulfonates (sulfates + counter-ion Na^+) (1, 2, 3, 4 et 5) obtenus avec de différentes fonctionnelles utilisant la base 6-311+G(d,p).

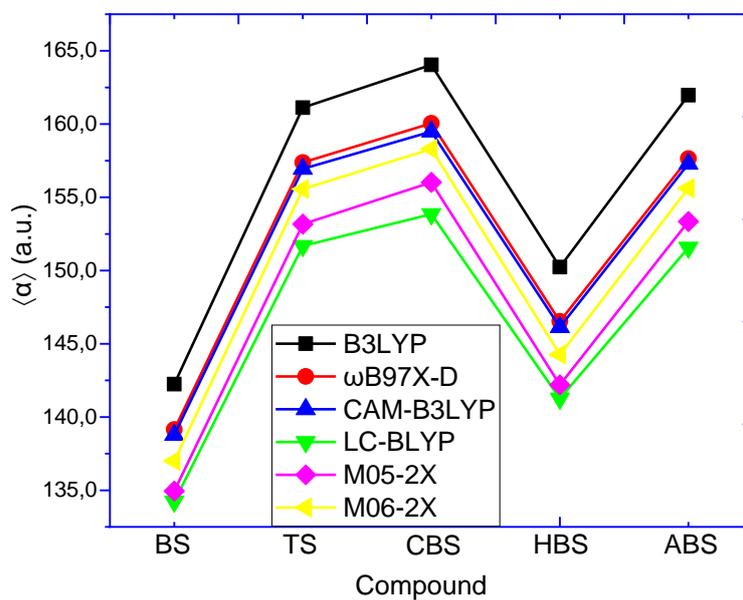


Figure 7. $\langle \alpha \rangle$ des dérivés de sulfonates (sulfates + ion Na^+) (1, 2, 3, 4 et 5) obtenus avec de différentes fonctionnelles utilisant la base aug-cc-pVDZ.

3.3 Hyperpolarisabilité

Dans cette étude, et pour l'hyperpolarisabilité β , on s'intéresse sur l'étude de l'hyperpolarisabilité β_{HRS} , c'est la génération de diffusion harmonique de lumière ou diffusion hyper Rayleigh, acronyme anglais Hyper Rayleigh Scattering (HRS) β_{HRS} . Cette propriété β_{HRS} est un phénomène incohérent, l'intensité totale détectée étant la superposition incohérente des intensités SHG diffusées par chacune des sources non linéaires présentes dans l'échantillon. Dans cette mémoire, on s'intéresse aussi au calcul des rapports de dépolarisation DR . Tous les calculs ont été effectués en utilisant Gaussian 09 [21]. La visualisation des géométries optimisées et des orbitales moléculaires frontières HOMO et du LUMO a été réalisée à l'aide du logiciel GaussView 5.1 [22].

On note que l'hyperpolarisabilité du premier ordre β_{HRS} est liée à l'intensité HRS de la lumière incidente non polarisée et à l'observation de la lumière diffusée à polarisation plane effectuée perpendiculairement au plan de propagation. La β_{HRS} complet est:

$$\beta_{HRS}(-2\omega; \omega, \omega) = \sqrt{\{\langle\beta_{ZZZ}^2\rangle + \langle\beta_{ZXX}^2\rangle\}} \quad (3.5)$$

et DR est

$$DR = \frac{I_{VV}^{2\omega}}{I_{HV}^{2\omega}} = \frac{\langle\beta_{ZZZ}^2\rangle}{\langle\beta_{ZXX}^2\rangle} \quad (3.6)$$

Ces invariants HRS $\langle\beta_{ZZZ}^2\rangle$ et $\langle\beta_{ZXX}^2\rangle$ sont des moyennes d'orientation du tenseur β , et calculées sans supposer les conditions de Kleinman. $\langle\beta_{ZZZ}^2\rangle$ et $\langle\beta_{ZXX}^2\rangle$ sont définis comme [23].

$$\begin{aligned} \langle\beta_{ZZZ}^2\rangle = & \frac{1}{7} \sum_{\zeta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta}^2 + \frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta}^2 + \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\eta\eta} + \frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\eta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\zeta\eta} \\ & + \frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\eta\eta\zeta} + \frac{1}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\eta\zeta\zeta}^2 + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\eta\varepsilon\varepsilon} \\ & + \frac{1}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\eta\zeta\zeta} \beta_{\eta\varepsilon\varepsilon} \\ & + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\varepsilon\varepsilon\eta} + \frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\varepsilon}^2 + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\varepsilon} \beta_{\eta\zeta\varepsilon} \end{aligned} \quad (3.7)$$

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

$$-\frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta} \beta_{\eta\varepsilon} + \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta}^2 - \frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta} \beta_{\eta\varepsilon} \quad (3.8)$$

Pour faciliter les calculs de ces sommes dans β_{HRS} ; un programme en Fortran a été réalisé pour le calcul de cette propriété. D'autre part, on peut calculer d'autres propriétés utilisant l'ensemble de contributions de β comme $\beta_{//}$ par exemple. Le tableau suivant représente les résultats des propriétés optiques linéaire et d'ONL pour nos sulfonâtes aromatiques. Utilisant la base d'orbitale atomique 6-311+G(d,p), les résultats montrent que le composé **1** a de forte hyperpolarisabilité β_{HRS} par rapport aux autres dérivés de sulfonâtes **2**, **3**, **4** et **5** étudiés dans ce travail (tableau 2).

Tableau 2. Les valeurs des polarisabilité moyenne; anisotropie de la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité HRS des dérivés de sulfonates obtenus à différentes fonctionnelles avec la base 6-311+G(d,p).

		1			2		
		$\langle\alpha\rangle$	$\Delta\alpha$	β_{HRS} (DR)	$\langle\alpha\rangle$	$\Delta\alpha$	β_{HRS} (DR)
B3LYP	6-311+G(d)	133.44	65.75	92.10 (4.67)	151.19	77.43	99.92 (1.52)
	aug-cc-pVDZ	142.25	66.60	104.12 (6.05)	161.12	80.07	75.88 (1.33)
ω B97X-D	6-311+G(d)	129.86	61.80	95.97 (4.78)	147.17	72.09	105.01 (1.77)
	aug-cc-pVDZ	139.15	61.86	108.86 (6.71)	157.38	74.02	83.71 (1.55)
CAM-B3LYP	6-311+G(d)	129.91	62.55	86.27 (4.46)	147.13	72.79	103.91 (1.71)
	aug-cc-pVDZ	138.78	63.48	94.87 (6.31)	156.94	75.47	82.01 (1.54)
LC-BLYP	6-311+G(d)	125.30	59.67	69.62 (3.52)	141.76	68.40	108.25 (1.08)
	aug-cc-pVDZ	134.23	60.57	77.23 (5.38)	151.68	71.16	87.15 (1.62)
M05-2X	6-311+G(d)	126.21	60.94	80.63 (4.60)	143.29	71.44	96.97 (1.62)
	aug-cc-pVDZ	134.95	61.87	90.44 (6.86)	153.17	74.30	80.41 (1.50)
M06-2X	6-311+G(d)	127.97	62.62	77.15 (3.58)	145.04	72.91	104.43 (1.76)
	aug-cc-pVDZ	137.01	63.92	102.12 (5.22)	155.57	76.01	82.12 (1.51)
Exp				(1.73±0.46) 10 ³ ^a 10.4 ^b			(2.54±0.69) 10 ³ ^a 10.4 ^b
		3			4		
		$\langle\alpha\rangle$	$\Delta\alpha$	β_{HRS} (DR)	$\langle\alpha\rangle$	$\Delta\alpha$	β_{HRS} (DR)
B3LYP	6-311+G(d)	151.94	93.68	181.55 (3.03)	140.77	77.78	254.75 (3.15)
	aug-cc-pVDZ	164.04	95.44	106.50 (2.16)	150.24	78.98	231.13 (3.23)
ω B97X-D	6-311+G(d)	147.41	87.15	205.48 (3.45)	136.66	72.50	250.00 (3.04)
	aug-cc-pVDZ	160.05	88.31	102.41 (2.03)	146.53	73.04	223.17 (3.07)
CAM-	6-311+G(d)	147.40	87.70	167.72	136.76	73.41	255.08 (3.18)

B3LYP				(2.77)			
	aug-cc-pVDZ	159.49	89.53	106.01 (2.29)	146.14	74.70	232.22 (3.24)
LC-BLYP	6-311+G(d)	141.78	82.06	154.74 (2.85)	131.73	69.41	247.31 (3.11)
	aug-cc-pVDZ	153.85	83.98	110.53 (2.16)	141.26	70.84	224.89 (3.15)
M05-2X	6-311+G(d)	144.27	87.03	141.26 (4.61)	132.82	71.45	228.93 (3.03)
	aug-cc-pVDZ	156.02	88.61	100.68 (2.03)	142.20	72.90	211.14 (3.14)
M06-2X	6-311+G(d)	146.09	88.91	232.83 (6.46)	134.69	73.18	245.10 (3.16)
	aug-cc-pVDZ	158.30	90.58	100.68 (2.03)	144.27	74.73	221.39 (2.24)
Exp				(1.11±0.34) 10 ³ ^a 10.4 ^b			(1.96±0.46) 10 ³ 10.4 ^b

		5		
		$\langle \alpha \rangle$	$\Delta \alpha$	$\beta_{\text{HRS}} \text{ (DR)}$
B3LYP	6-311+G(d)	152.16	90.42	476.46 (3.40)
	aug-cc-pVDZ	161.97	93.09	416.51 (3.44)
ω B97X-D	6-311+G(d)	147.52	83.67	451.94 (3.27)
	aug-cc-pVDZ	157.65	85.77	395.07 (3.31)
CAM-B3LYP	6-311+G(d)	147.57	84.63	466.16 (3.38)
	aug-cc-pVDZ	157.29	87.44	411.02 (3.43)
LC-BLYP	6-311+G(d)	141.80	79.44	452.04 (3.33)
	aug-cc-pVDZ	151.56	82.40	402.73 (3.39)
M05-2X	6-311+G(d)	143.74	83.08	436.64 (3.32)
	aug-cc-pVDZ	153.35	86.14	383.86 (3.37)
M06-2X	6-311+G(d)	145.70	84.99	469.46 (3.46)
	aug-cc-pVDZ	155.62	88.11	406.95 (3.44)
Exp				(2.19±0.57) 10 ³ ^a 10.4 ^b

^a (9) β_{HRS} exp des sulfonates

^b (10) β_{HRS} du solvant méthanol

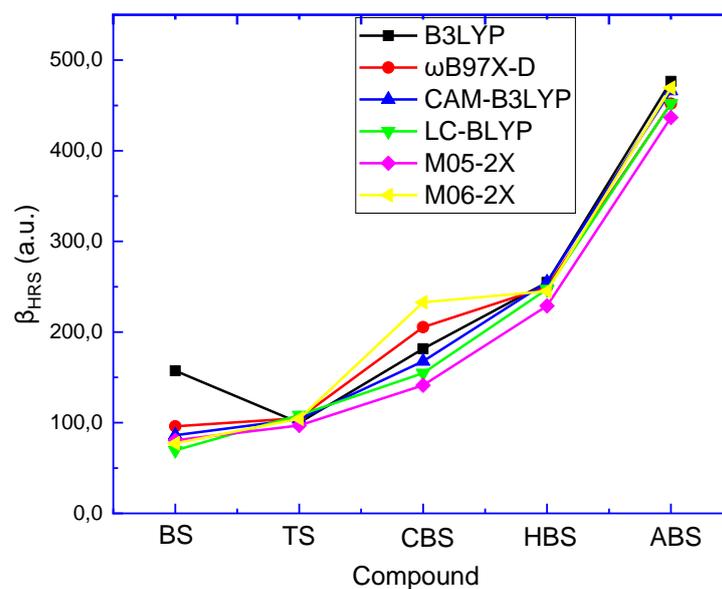


Figure 8. β_{HRS} des dérivés de sulfonates (**sulfates + ion Na^+**) obtenus avec de différentes fonctionnelles utilisant la base 6-311+G(d,p).

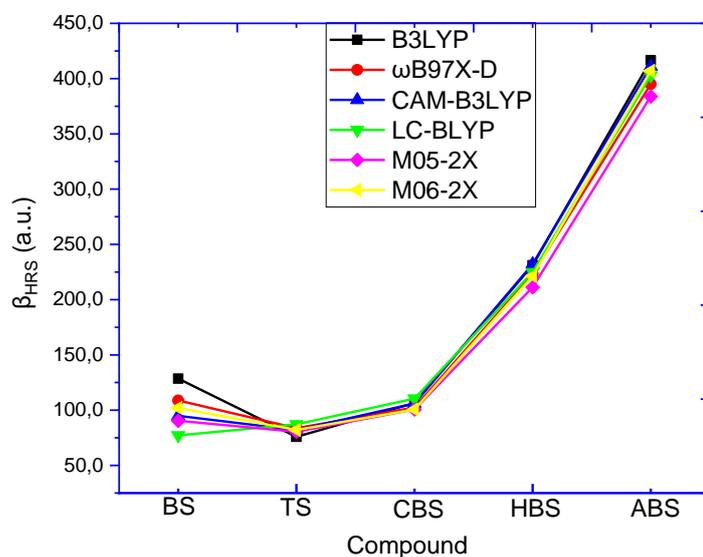


Figure 9. β_{HRS} des dérivés de sulfonates (**sulfates + ion Na^+**) obtenus avec de différentes fonctionnelles utilisant la base aug-cc-pVDZ.

Pour nos systèmes étudiés, et dans le cas du sulfonate **5** ou la présence du groupement NH_2 , qui est un groupement donneur d'électron fort par rapport aux autres dérivés de sulfonates

étudiées dans ce travail. Ce groupement NH_2 joue un rôle important sur les propriétés optiques linéaires et sur les propriétés ONL étudiés. Dans certaines classes de molécules (les systèmes organiques), les électrons π aux lieux d'être localisés sur des liaisons indépendantes, sont en réalité complètement délocalisés sur toute la molécule. Cette délocalisation électronique se traduit en général par une stabilité du système. A cause de leurs propriétés qui dépendent spécialement de leur distribution des électrons π , les sulfonâtes avaient attiré beaucoup plus d'attention.

Bien qu'une paire d'anions et de cations soit considérées comme un soluté dans cette étude, et avec l'augmentation du caractère donneur d'électrons du substituant en position para du benzène sulfonâtes, les valeurs des hyperpolarisabilités sont augmentés automatiquement du **1**, **2**, **3**, **4** jusqu'à **5**. La faible valeur des β_{HRS} dans le cas du **1** est justifiée par la présence de l'atome d'hydrogène $-\text{H}$ comme un groupement dans ce cas. La présence du groupement CH_3 dans le cas du sulfonate **2** acte aussi comme donneur d'électron faible, et donc, le transfert de charge est moins faible dans ce cas en comparaison avec le cas dans les sulfonates **3**, **4** et **5** ou la présence des groupements attracteurs d'électron forts.

Un accord acceptable entre nos résultats DFT obtenus avec les cinq fonctionnelles et celle de l'expérimentale montre la fiabilité de la DFT pour la prédiction de ces propriétés.

Bien que les groupes sulfone et l'ester d'acide sulfonique soient généralement considérés comme accepteurs d'électrons. Le groupe anion sulfonâtes semble moins accepteur d'électrons en raison de la charge négative dans le groupe. Deux effets opposés dans le groupe sulfonâtes, c'est à dire leur capacité d'attiré d'électrons et la répulsion électrostatique à la charge négative dans la partie anionique, peut jouer un rôle important pour déterminer les valeurs β_{HRS} de cette série de dérivées [19].

3.4. Analyse orbitélaire des sulfonates aromatiques

Parmi les caractéristiques électriques de la molécule il y a l'écart entre l'HOMO et la LUMO appelée $\text{gap}|\text{HOMO-LUMO}|$. 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. Le contrôle du gap a été proposé en 1993 par E. E. Havinga et al. [24]. 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 sulfonâtes aromatiques.

Nous essayons d'étudier leurs valeurs des énergies HOMO, LUMO et des gaps, ainsi, la dépendance entre ces gaps et les valeurs des hyperpolarisabilités β_{HRS} pour ce type de composés.

Les valeurs de β_{HRS} de ces dérivés de sulfonates aromatiques sont présentés dans les tableaux 1 et 2 ainsi que les résultats de leurs gaps. La localisation et la nature des orbitales moléculaires les plus hautes occupées et les plus bases vacantes sont montrées dans la figure 10. Tous les résultats sont obtenus utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP et la base d'orbitale atomique 6-311+G(d,p).

Tableau 3. Les énergies E_{HOMO} , E_{LUMO} , et les $\text{Gap}|\text{HOMO-LUMO}|$ en eV des sulfonates étudiés obtenues au niveau CAM-B3LYP/6-311+G(d,p).

	E_{HOMO}	E_{LUMO}	$\text{Gap} \text{HOMO-LUMO} $	β_{HRS}
1	-6.96	-1.09	5.86	86.27
2	-6.63	-1.31	5.32	103.91
3	-5.82	-1.85	3.97	167.72
4	-5.80	-1.90	3.90	255.08
5	-4.39	-0.57	3.82	466.16

Une relation inversée entre les gaps HOMO-LUMO et les valeurs des β_{HRS} ont été obtenus durant cette étude. En effet, pour de faible valeurs des gaps, on a obtenus des fortes valeurs des hyperpolarisabilité du premier ordre β_{HRS} . Cette corrélation a été marquée dans plusieurs études précédentes sur plusieurs types de composés comme les colorants azoïques, les complexes, les rhodanines, et les liquides ioniques [25-30]. La meilleure maximisation pour la première hyperpolarisabilité β_{HRS} est donnée pour ABS. On peut dire qu'un transfert de charge a été entrepris dans ce cas.

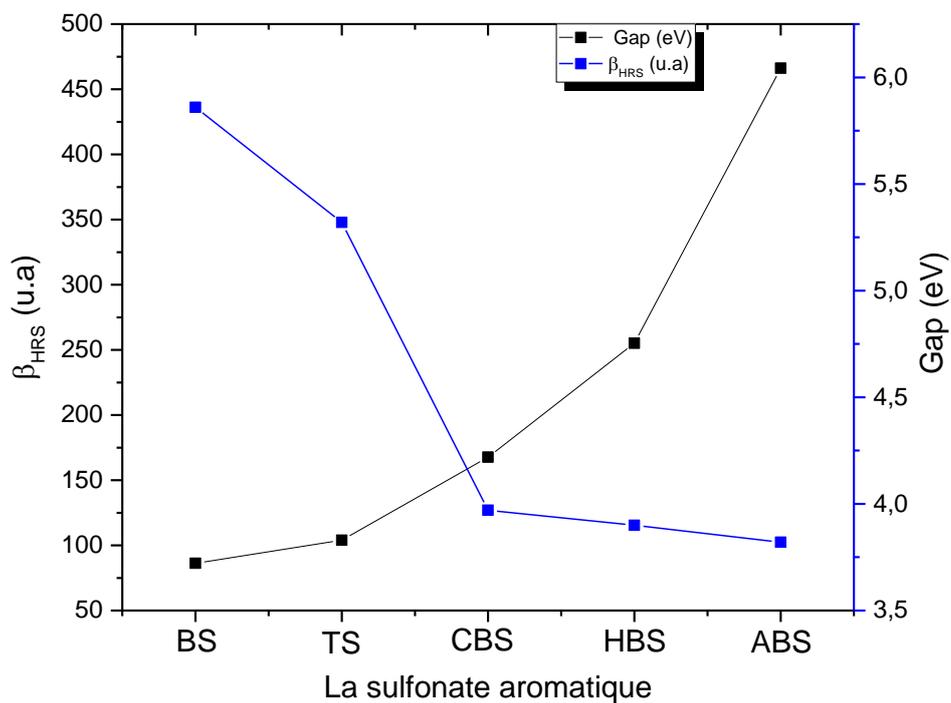


Figure 10. β_{HRS} en u.a. et le gap|HOMO-LUMO| en eV de dérivés de sulfonates obtenus au niveau CAM-B3LYP/6-311+G(d,p).

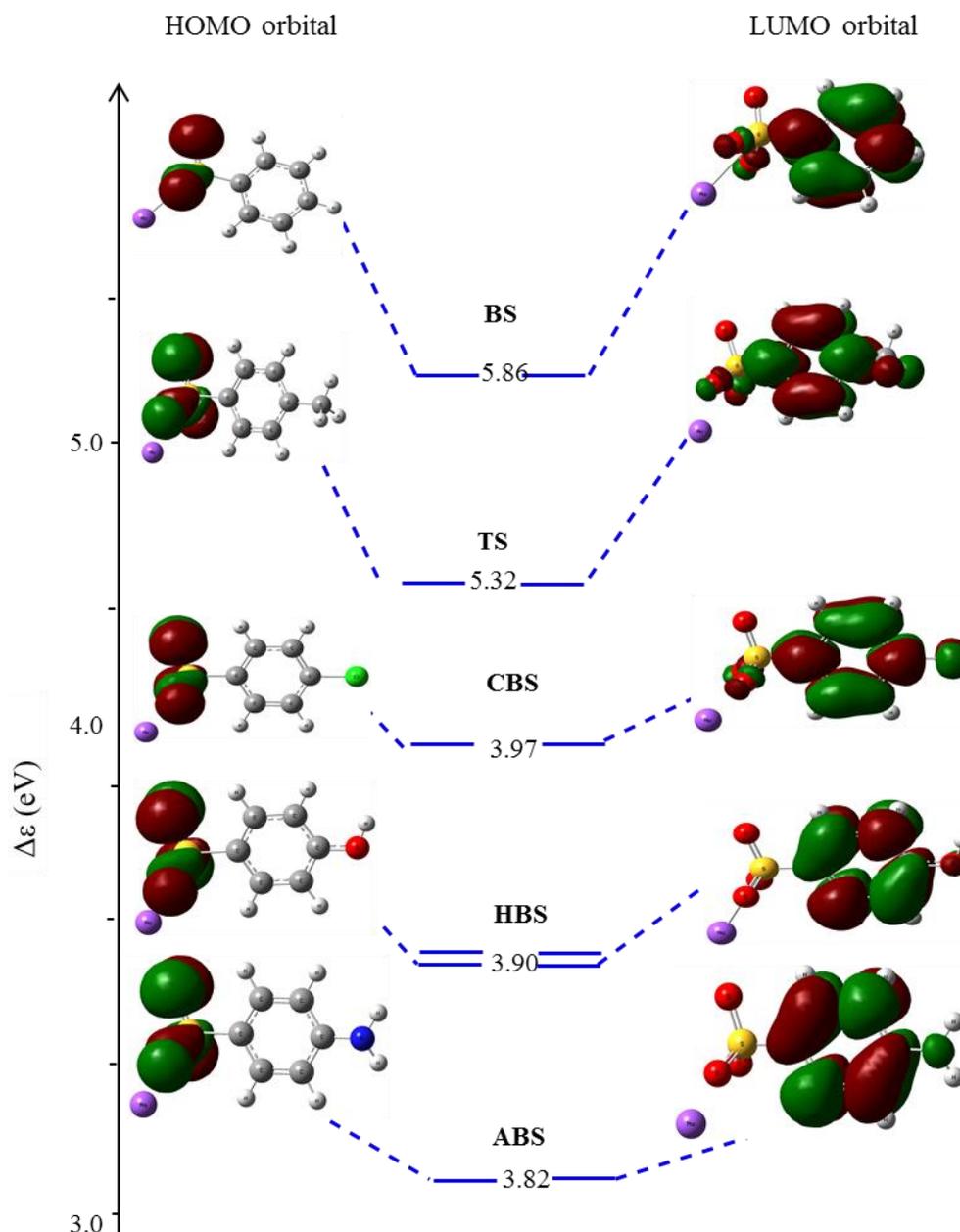


Figure 11. Les orbitales HOMO et LUMO des sulfonâtes aromatiques obtenues au niveau CAM-B3LYP/6-311+G(d,p).

Pour les cinq sulfonates **1**, **2**, **3**, **4** et **5** étudiés dans ce travail, les écarts les plus grands et les plus petits sont obtenus pour **1** et **5**, respectivement. On note que pour la sulfonâtes **1** où la présence d'un atome d'hydrogène comme un groupement; l'orbitale la plus haute occupée HOMO porte une valeur d'énergie de -6.96 eV. La LUMO est situé à -1.09 eV, et donc l'écart énergétique HOMO-LUMO est d'environ 5.86 eV (Table 3). Une faible valeur de β_{HRS} correspond à cette gap et correspond à 86.27 u.a. Pour **2** et **3**, l'HOMO est localisé sur le

groupement $-SO_3$, alors que la LUMO est délocalisé majoritairement sur le cycle de pyridine pour l'ensemble des sulfonates étudiés.

L'analyse des coefficients des HOMO et des LUMO obtenus avec G09 montre que ces orbitales ont un caractère π , ces orbitales π sont générés par les orbitales atomiques p_y et p_z des atomes de carbone. On note que la contribution les orbitales atomiques p de l'azote n'est pas négligeable.

Conclusions

Au cours de notre mémoire de master, nous nous sommes attachés à calculer et étudier en détail les propriétés électrique comme le moment dipolaire μ , les propriétés optiques linéaires (la polarisabilité) et d'optique nonlinéaires (la première hyperpolarisabilité β) pour les sulfonâtes aromatique. L'effet de solvant a été pris en compte, ce dernier a une grande importance sur les valeurs des moments dipolaire, des polarisabilité et sur les valeurs des hyperpolarisabilités β .

Durant ce travail de mémoire, les calculs d'optimisation de géométrie ont été effectués au niveau DFT avec la fonctionnelle CAM-B3LYP. Les calculs des propriétés électriques ont été effectués au niveau DFT avec les fonctionnelles B3LYP, CAM-B3LYP, LC-BLYP, M05-2X, M06-2X, et ω B97X-D utilisant la même base d'orbitale atomique 6-311+G(d,p).

L'effet de la corrélation électronique a été pris en compte utilisant l'ensemble des fonctionnelles DFT sur μ , α et β . Plusieurs groupements ont été introduits pour voir l'effet du changement de ces groupements sur ces propriétés. Aussi, l'effet de la conjugaison sur les propriétés électriques a été pris en considération par le cycle pour ces composés de sulfonâtes aromatiques.

Les calculs des propriétés d'optiques linéaire et d'ONL dans cette étude ont été effectués utilisant plusieurs fonctionnelles DFT et différents niveaux d'orbitales atomiques. Nos résultats montrent que le choix de la fonctionnelle DFT et la base d'orbitale atomique est très important pour la prédiction de ces propriétés pour ce type de composés. En effet, ces sulfonâtes aromatiques possédant des propriétés ONL plus forte. Ces calculs sont faits sur des molécules isolées, et ne tiennent pas compte de l'effet de l'environnement. Ou ce dernier a un grand effet sur les propriétés optiques linéaires et d'ONL des molécules. Un accord acceptable entre nos résultats et celle de l'expérimentale montre la fiabilité de la DFT pour la prédiction de ces propriétés. Ces composés semblent être l'un des candidats les plus potentiels pour l'ONL du second ordre.

References

- [1] O. Lindner, L. Rodefeld, *Benzenesulfonic Acids and Their Derivatives*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2000.
- [2] F.P. Schiestl et S. Dötterl, Feeding-induced rearrangement of green leaf volatiles reduces moth oviposition, *Ecology Letters*, The evolution of floral scent and insect chemical communication, 13, 2010, 643–656.
- [3] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, 98, 5648.
- [4] P. W. Atkins, R. S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, third edition, Oxford University Press, 1997.
- [5] J. Andzelm, E. Wimmer, *J. Chem. Phys.*, 1992, 96, 1280.
- [6] A. M. Ferrari, P. Uglienco et E. Garrone, *J. Chem. Phys.*, 1996, 105, 4129.
- [7] A. Von Hippel, *Dielectrics and waves*, Artech House, Boston London, 1995.
- [8] A. Chelkowski, *Fizyka dielektrykow*, PWN, Warszawa. 1993.
- [9] B. Hilczer, *Elektrety piezopolimery*, PWN, Warszawa, 1992.
- [10] B. Boulanger et J. Zyss, *International tables for cristallography*, 2006, 178–219.
- [11] B. Boulanger, J. Zyss, Chapter 1.7 : Nonlinear optical properties, in *International tables for cristallography*, 2003.
- [12] D. Hadji, *Etude théorique et modélisation des propriétés optique nonlinéaire des molécules organophosphoriques*, thèse de doctorat, 2016.
- [13] N. Bloembergen, *Prac.IEEE*, 51, 124, 1963 et "Nonlinear Optics", Benjamin, New York, 1965.
- [14] A. D. Buckingham, *J. Chem. Phys.*, 1959, 30, 1580.
- [15] A. D. Buckingham, *J. Chem. Phys.*, 1959, 30, 1580.
- [16] R. P. Feynman, *Phys. Rev.*, 340, 1939 et R. E. Stanton, *J. Chim. Phys.*, 1962, 1298.
- [17] P. A. Franken, J. F. Ward, *Rev. Mod. Phys.*, 1963, 23.
- [18] A. D. Buckingham, B. J. Orr, *J. Chem. Soc. Quant. Rev.*, 1967, 195.
- [19] X. M. Duan, S. Okada, H. Oikawa, H. Matsuda, *Second-Order Hyperpolarizabilities of Organic Ionic Species*, *Cryst. Liq. Cryst.*, 1995, 267, 89–94.
- [20] D. R. Kanis, M. A. Renter, T. J. Marks, *Chem. Rev.*, 94 (1994) 195–242.
- [21] M. J. E. Frisch, G. W. Trucks, H. Bernhard Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, et al. *Gaussian 09 revision d. 01*. 2014.

- [22] R. Dennington, T. Keith, J.M. Millam, GaussView version 5, SemichemInc., Shawnee Mission, KS, 2009.
- [23] Bersohn R, Pao YH, Frisch HL (1966) Double quantum light scattering by molecules. *J Chem Phys* 45:3184.
- [24] E. E. Havinga, W. T. Hoeve et H. Wynberg, *Synth. Met*, 1993, 55, 299.
- [25] D. Hadji, A. Rahmouni, D. Hammoutène, O. Zekri, First theoretical study of linear and nonlinear optical properties of diphenyl ferrocenyl butene derivatives, *J. Mol. Liq.* 286 (2019) 110939.
- [26] M. Boukabene, H. Brahim, D. Hadji, A. Guendouzi, Theoretical study of geometric, optical, nonlinear optical, UV–Vis spectra and phosphorescence properties of iridium(III) complexes based on 5–nitro–2–(2',4'–difluorophenyl)pyridyl. *Theor. Chem. Acc.* 139 (2020) 47.
- [27] B. Baroudi, K. Argoub, D. Hadji, A.M. Benkouider, K. Toubal, A. Yahiaoui, A. Djafri, Synthesis and DFT calculations of linear and nonlinear optical responses of novel 2–thioxo–3–N,(4–methylphenyl) thiazolidine–4 one, *J. Sulfur Chem.* 41 (2020) 1–16.
- [28] D. Hadji, A. Rahmouni, Theoretical study of nonlinear optical properties of some azoic dyes, *Med. J. Chem.* 4 (2015) 185–192.
- [29] D. Hadji, H. Brahim, Structural, optical and nonlinear optical properties and TD DFT analysis of heteroleptic bis cyclometalated iridium(III) complex containing 2 phenylpyridine and picolinate ligands, *Theo. Chem. Acc.* 137 (2018) 180.
- [30] D. Hadji, B. Haddad, S.A. Brandán, S.K. Panja, A. Paolonee, M. Draï, D. Villemin, S. Bresson, M. Rahmouni, Synthesis, NMR, Raman, thermal and nonlinear optical properties of dicationic ionic liquids from experimental and theoretical studies. 1220 (2020) 128713.

Calcul théorique des hyperpolarisabilités HRS de dérivés de sulfonates aromatiques

Résumé:

Dans ce travail, nous avons étudié les détails des propriétés électriques des sulfonates aromatiques tels que le moment dipolaire μ , les propriétés optiques linéaires (polarisation) et l'ONL (la première hyperpolarisation) avec l'effet du solvant à l'esprit.

L'optimisation de la géométrie et les calculs ont été effectués au niveau DFT en utilisant fonctionnel B3LYP, CAM - B3LYP, LC - BLYP, M05-2X, M06-2X et B97X - D en utilisant la même base orbitale atomique 6-311 + G (d, p).

En fait, le sulfonate aromatique ONL est plus fort.

Nos résultats ont été comparés à ceux de l'essai. La fiabilité DFT est acceptable pour prédire ces caractéristiques.

Summary:

In this work, we studied the details of the electrical properties of sulfonates aromatics such as dipole moment μ , linear optical properties (polarization) and ONL (the first hyperpolarization) with the effect of the solvent in mind.

Geometry optimization and calculations were performed at DFT level using functional

B3LYP, CAM - B3LYP, LC - BLYP, M05-2X, M06-2X and B97X - D using the same atomic orbital base 6-311 + G (d, p).

In fact, ONL aromatic sulfonate is stronger.

Our results were compared to those of the trial. DFT reliability is acceptable for predicting these characteristics.

الملخص :

في هذا العمل قمنا بدراسة تفاصيل الخصائص الكهربائية للسلفونات العطرية مثل العزم ثنائي القطب μ لخواص البصرية الخطية (الاستقطاب) والبصريات اللاخطية (الأول فرط الاستقطاب) مع تأثير المذيب في الاعتبار تم إجراء حسابات التحسين الهندسي والحسابات في مستوى DFT باستخدام الوظيفة B3LYB و CAM-B3LYP و LC-B3LYP و B97X-D و M05-2X باستخدام نفس القاعدة المدارية الذرية 6-311+G(d,p). في الواقع فإن السلفونات العطرية ذات خصائص ONL هي أقوى . تمت مقارنة بين نتائجنا ونتائج التجربة موثوقة DFT فانها مقبولة للتنبؤ بهذه الخصائص.