

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 des Rayonnement

Par Daho Souad

Sur le thème :

Propriétés optoélectronique de dérivés azoïques

Soutenu le 22/09/2022 devant le jury composé de :

DJAAFRI Tayeb	Président	M.C.A	U. Saida
HADJI Djebar	Rapporteur	M.C.A	U. Saida
YAHIA CHERIF Fatima	Examinatrice	M.C.B	U. Saida

Année Universitaire 2021 – 2022

Remerciement

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

Je voudrais dans un premier temps remercier, mon encadreur Mr 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.

Mr. Djaafri Tayeb maitre de conférences à l'université – Dr. Moulay Tahar de Saida m'a fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire, je l'en remercie particulièrement. Leur regard apporte une validité supplémentaire à mes travaux de recherche.

Je remercie M^{me} Yahia Cherif Fatima, maitre de conférences à l'université – Dr. Moulay Tahar de Saida pour avoir accepté de juger mon travail. Veuillez accepter mes plus vifs remerciements pour votre présence dans ce jury et d'avoir manifesté de l'intérêt pour nos résultats.

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

Dédicace

À ma très chère mère quoique je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit, ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés toujours été une source de force pour affronter les différents obstacles.

À mon très cher père qui a toujours été à mes côtés pour me Soutenir et m'encourager, l'éducation que tu nous as donnée aussi est irréprochable. Que ce travail traduit la gratitude et mon affection.

À mes très chères sœurs Mouna, Soumia, Sihem, et Ikram. Et mes frère Hichem et Kadiro.
Pour votre soutien qui a été d'une grande aide.

À mes amis Rekia, Imen, et Khaoula.

Puisse Allah vous donner santé, bonheur et réussite.

Table des Matières :

Page de garde.....	1
Remerciement.....	2
Introduction général.....	8
Chapitre 1 : Généralité sur les composés azoïques	
1.1 Introduction.....	11
1.2 Définition.....	11
1.3 Propriétés physico–chimiques	12
1.3.1 Structure et réactivité des azoïques.....	12
1.3.2 Isomérie Z/E.....	13
1.3.3 Tautomerie.....	14
1.4 La famille des colorants azoïques.....	14
1.4.1 Les mono –azoïques.....	14
1.4.2 Les diazoïques.....	15
1.4.3 Poly–azoïques.....	16
1.5 Toxicité des colorants azoïques.....	17
1.6 Application des composés azoïques.....	17
Chapitre 2 : Méthodologie	
2.1 Les méthodes de chimie quantique.....	19
2.1.1 Équation de Schrödinger.....	19
2.1.2 Approximation de Born–Oppenheimer.....	21
2.2 Méthode Hartree–Fock	22
2.2.1 Les équations Hartree–Fock.....	23
2.2.2 Approximation LCAO de systèmes à couches fermées	24
2.3 La fonctionnelle B3LYP.....	26
2.4 Les bases d’orbitales atomiques.....	26
2.4.1 Bases minimales.....	26
2.4.2 Bases étendues.....	27
2.4.3 Les orbitales internes.....	27
2.5 Polarisabilité et hyperpolarisabilité.....	28
2.5.1 Généralités sur le moment dipolaire.....	28
2.5.2 La polarisabilité.....	29
2.5.3 L’hyperpolarisabilité du premier ordre β	31

Chapitre 3 : Résultats Et Discussions

3.1 Introduction.....	34
3.2 Détails des calculs	35
3.3 Résultats et discussion	36
3.4.1 Moment dipolaire	37
3.4.2 Polarisabilité.....	37
3.4.3 Hyperpolarisabilité	39
3.5 Analyse orbitale	41
3.6 Conclusions	43
Référence.....	47
Sommaire	50

Liste des Tableaux

Tableau 1. Les valeurs des moments dipolaires ; polarisabilité moyenne ; anisotropie de la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité des dérivés azoïques **A1**, **A2**, **A3**, et **A4** obtenus à différentes fonctionnelles avec la base 6-311+G(d,p).

Tableau 2. β_{tot} en u.a, les énergies E_{HOMO} , E_{LUMO} , et les $Gap|HOMO-LUMO|$ en u.a de nos composés azoïques obtenues au niveau B3LYP/6-311+G(d,p).

Liste des Figures

Figure 1. Structure chimique d'un colorant azoïque.

Figure 2. Groupe fonctionnel azo.

Figure 3. Colorant diazoïque dissymétrique (Remozal Black 5).

Figure 4. Les structures des colorants azoïques ordonnés selon leur réactivité

Figure 5. Les deux formes isomères : Z et E de molécule d'azobenzène.

Figure 6. Les conformations Trans/Cis : Z et E de molécule d'un Azobenzène.

Figure 7. Tautomérie dun colorant orange.

Figure 8. Chrysoïdine structure.

Figure 9. Un colorant jaune basique.

Figure 10. Le colorant Brun.

Figure 11. Le colorant direct bleu.

Figure 12. Le colorant direct orangé.

Figure 13. Structure de colorant rouge direct.

Figure 14. Les zones à traiter dans la conception d'une base.

Figure 15. Principe de polarisation.

Figure 16. Structures de molécules azoïques étudiées.

Figure 17. Structures de composés azoïques optimisés au niveau B3LYP/6-311+G(d,p)

Figure 18. Le moment dipolaire μ en D obtenue utilisant les fonctionnelles B3LYP, PBE0, ω B97X-D, et M06-2X.

Figure 19. La polarisabilité α en u.a. de nos composés azoïques obtenue utilisant le niveau de calcul B3LYP/6-311+G(d,p).

Figure 20. β_{tot} en u.a. des dérivés azoïques obtenus avec les fonctionnelles B3LYP, PBE0, ω B97X-D, and M06-2X.

Figure 21. β_{tot} en u.a. et le $\text{gap}|HOMO-LUMO|$ en u.a. de nos composés azoïques étudiés obtenus au niveau B3LYP/6-311+G(d,p).

Figure 22. Les orbitales HOMO et LUMO de nos composés azoïques et leurs gaps en u.a. obtenues au niveau B3LYP/6-311+G(d,p).

Introduction Générale

L'optique non linéaire (ONL) correspond aux phénomènes optiques impliquant des champs électriques intenses de l'ordre du champ intra-atomique jouent un rôle dominant dans le développement des nouvelles technologies. Les propriétés ONL sont très étudiées pour leurs multiples applications en photonique (équivalent optique de l'électronique) et optoélectronique. Pour cette raison en utilisant les matériaux ONL, il existe plusieurs types de matériaux ONL organiques qui ont été explorés. Les matériaux ONL organique sont constitués d'une matrice des molécules de colorants azoïques. Ces colorants sont généralement considérés comme composés organique insaturé et aromatique. En présence de groupes chimiques appelés chromophores qui produit la couleur intrinsèque. Les colorants azoïques ont pour chromophore le groupe $-N=N-$ Suivant le nombre de chromophore azo rencontrés dans la molécule on distingue les mono-azoïques, les bisazoïques et les poly-azoïques. Ces colorants sont produits par diazotation d'amines aromatiques et réaction de copulation avec des amines aromatiques ou des phénols. Ces réactions offrent un très grand nombre de possibilités de liaisons entre molécules et cela explique le développement considérable de la classe de colorant azoïque qui comporte plus de 1000 produits commercialisés et représentent 50% environ de la production mondiale de colorant [1]. Les dérivés azoïques ont une structure donneur-accepteur (D-A), ce qui en fait des chromophores

à transfert de charge intramoléculaire. À titre d'exemple, pour cette raison, les molécules ont de grandes caractéristiques photo-physiques. Entre le groupement accepteur d'électron et le donneur d'électron, les systèmes extensifs se délocalisent à travers la liaison azoïque en tant que donneurs.

Depuis de nombreuses années, un grand nombre de travaux de recherche ont concerné l'étude des dérivés azobenzène qui, en raison de leur photo-isomérisation trans→cis réversible et stable pendant de nombreux cycles [2], sont devenus les composés photochromiques les plus étudiés ces dernières années [3]. En général, l'isomérisation est le processus par lequel une molécule est transformée en une autre molécule avec les mêmes atomes mais un arrangement différent des atomes. L'isomérisation se produit spontanément dans certaines molécules et dans certaines conditions. L'isomérisation de la liaison azoïque ($-N=N-$) entre la configuration E plus stable thermiquement et la forme Z métastable est la clé des applications intéressantes de l'azobenzène [4,5].

Cette étude est fondée sur l'étude des propriétés optiques linéaire et nonlinéaire d'une série des composés azoïques hétérocycliques à quatre composés. Pour cette raison, nous avons étudié théoriquement le moment dipolaire μ , la polarisabilité α et l'hyper polarisabilité du premier ordre β d'une série des composés azoïques hétérocycliques.

Ce mémoire comprend trois chapitres :

- ✓ Dans le premier chapitre nous présentons les caractéristiques générales des composés azoïques, on s'intéresse beaucoup plus aux propriétés physiques et chimiques.
- ✓ Dans le deuxième chapitre on a deux parties : la première partie, nous citons quelques notions théoriques de base, qui concernent la résolution de l'équation de Schrödinger et aussi l'approximation de Born Oppenheimer. Puis, on détail les méthodes de chimie quantique utilisées lors de ce travail, telles que : La théorie de la fonctionnelle de la densité dite DFT, les fonctionnelles B3LYP, PBE0, ω B97X-D, et M06-2X ont été prises en considération. Et la deuxième partie sera consacrée aux notions du moment dipolaire, de la polarisabilité et de l'hyper polarisabilité du premier ordre β .
- ✓ Le dernier chapitre nous présentons les résultats de calcul de chimie quantique utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT du moment dipolaire, de la polarisabilité et de l'hyperpolarisabilité total quelques composés azoïques (**A1**, **A2**, **A3**, et **A4**). Un calcul d'optimisation de géométrie a été entrepris pour l'ensemble de ces composés en utilisant la DFT avec les différents fonctionnels. Une analyse

orbitaire a été fait pour l'ensemble de ces orbitale en mettant le lien entre ces différentes propriétés.

CHAPITRE 1

Généralités sur les composés azoïques

1.1 Introduction

Depuis la préhistoire, les colorants occupent une grande attention par l'homme, soit naturels d'origine animale ou végétale, ou bien extraits de minerais. Les égyptiens ont été les premiers qui s'intéressent par les colorants, ainsi ils utilisaient comme colorants du safran, du pastel et de la garance [6]. Parmi les plus importants de ces colorants qui ont été découverts, les

colorants azoïques. C'est en 1863 que Mitscherlich découvre l'azo-structure (azobenzène) $C_6H_5-N=NC_6H_5$, mais c'est Peter Griess qui effectue les premiers travaux systématiques à partir de 1858 en donnant la méthode de préparation très générale de ces produits. L'extrême généralité du procédé et l'intérêt des produits colorés formés aussi simplement, attirèrent l'attention sur les azoïques, intérêt qui ne s'est nullement ralenti depuis. Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes (DEPA, 2001 ; Bauer et al, 2001) que sur celui de la multiplicité des structures étudiées. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, 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 [7].

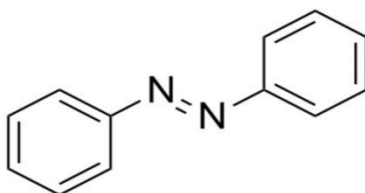


Figure 1. Structure chimique d'un colorant azoïque.

1.2 Définition

Les composés azoïques se caractérisent par la présence du groupement $\Phi-N=N-\Phi$ (ou Φ est un cycle benzénique), et tirent leur nom de la présence de la double liaison $-N=N-$ (liaison azoïque) [8]. Unissant deux radicaux alkyle ou aryle identiques ou non (azoïques symétriques et dissymétriques) [9]. Les composés azoïques sont des composés chimiques de nature synthétiques. Ces composés ont été synthétisés par diazotation ou tétra-azotation de monoamines ou diamines aromatiques à l'aide du nitrite de sodium en milieu chlorhydrique, suivie d'une copulation.

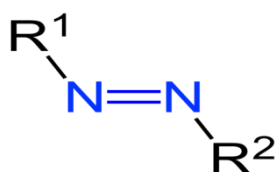


Figure 2. Groupe fonctionnel azo

1.3 Propriétés physico-chimiques

L'introduction de groupes azo entre noyaux aromatiques déplace le spectre d'absorption du benzène vers les grandes longueurs d'onde de telle sorte que la couleur apparait (effet bathochrome). Le plus simple des azoïques, l'azobenzène est jaune-orangé. L'introduction de groupes amine ou phénol a également un effet bathochrome, de même que la multiplication des groupes azoïques (exemple de colorant diazoïque Figure 3) aussi peut-on obtenir presque toutes les nuances du spectre. La présence dans un tel édifice de substituant sulfonés, nitrés ou halogénés, donneurs d'électrons sur l'un des cycles aromatiques et accepteurs sur les seconds cycles, permet d'augmenter le phénomène de résonance. C'est ainsi que l'on peut jouer sur la couleur et sur les qualités de teinture. En générale plus le système π de la molécule est conjugué, plus la longueur d'onde qu'il absorbera sera grande. Cependant la complexité des molécules diminue la vivacité des nuances.

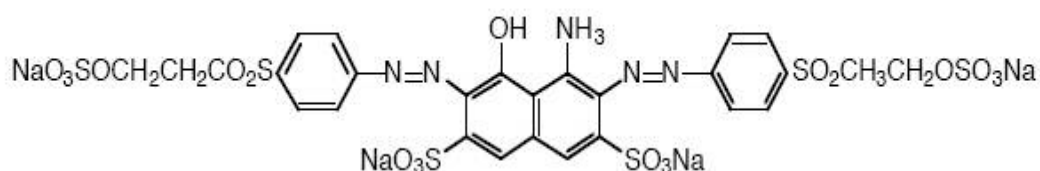


Figure 3. Colorant diazoïque dissymétrique (Remozal Black 5)

Les substituant fixés sur les noyaux aromatiques ont une influence directe sur l'attaque par les radicaux hydroxyles. Les groupes acétamide $-NCOCH_3$ et hydroxyle $-OH$ (effets inductifs $-I$ et mésomère $+M$) interagissent sur le noyau aromatique en délocalisant les électrons π du noyau et des électrons non appariés des hétéroatomes. En conséquence, le noyau phényle est enrichi en électrons, ce qui favorise les attaques électrophiles. Les propriétés physico-chimiques des colorants azoïques dépendent de plusieurs facteurs, à savoir les variations de structures avec le pH, la tautomérie et les liaisons hydrogènes [10].

1.3.1 Structure et réactivité des azoïques

La réactivité d'un colorant azoïque dépend de la structure de sa partie réactive. Prenant des exemples des composés azoïques, et dans le cas de chromophores de dichlorotriazines sont les plus réactivité moyenne sont représentés par les vinylsulfones, le coloran tbfonctionnel tybe monochlorotriazine/vinylsulfone .on trouve ensuite les oxymthylchlorotriazines issues de la structure des amino chlorotriazines à faible réactivité [11]. Les trichloropyrimidines la plus faible réactivité (Figure 3)

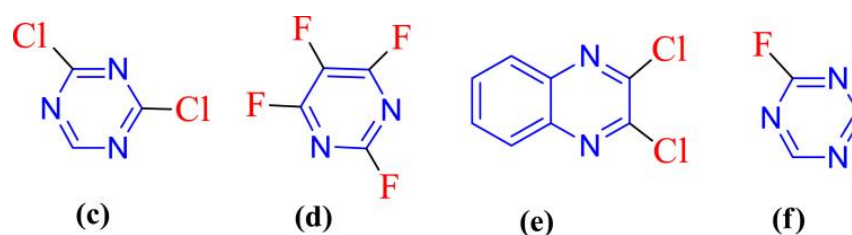


Figure 4. Les structures des colorants azoïques ordonnés selon leur réactivité.

1.3.2 Isomérisation Z/E

L'azobenzène possède deux formes isomères trans et cis: Z et E, cette dernière forme, instable, s'obtient à partir de la forme trans par photo isomérisation [12,13].

La possibilité d'une photo isomérisation trans-cis (E-Z) facile de la liaison azoïque est l'une des caractéristiques les plus fascinantes des matériaux à base de colorant azoïque. La Commutation entre les deux états est rendue possible en irradiant les molécules avec une lumière de la bonne longueur d'onde. L'une des caractéristiques les plus intrigantes des produits à base de colorant azoïque, la capacité de photo isomérisation trans-cis (E-Z) facile de la liaison azoïque est l'un des avantages des matériaux. Les isomères trans et cis peuvent être commutés en irradiant les molécules avec de la lumière à des longueurs d'onde spécifiques.

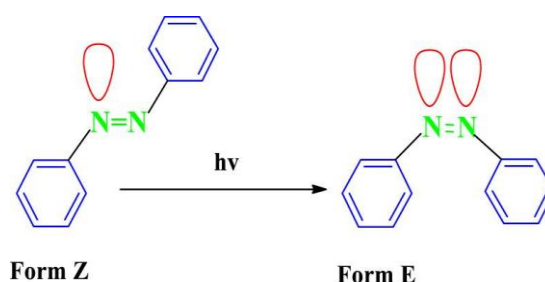


Figure 5. Les deux formes isomères : Z et E de molécule d'azobenzène.

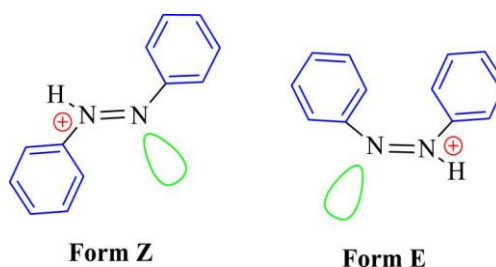


Figure 6. Les conformations Trans/Cis : Z et E de molécule d'un Azobenzène.

1.3.3 Tautomérisation

En 1884 Zincke et leurs collaborateurs ont été découverts la tautomérisation azo/hydrazone [14]. Les colorants azoïques peuvent théoriquement subir le phénomène de tautomérisation

detypeazo/hydrazonepour des structures hydroxyazo; azo/imino pour les colorants aminoazo ; azonium/ammonium dans le cas de protonation de colorants azoïques [15].

Un exemple dans ce cas de tautomérie L'étude a été réalisée sur un colorant orange obtenu en couplant le chlorure de benzenediazonium avec le 1-naphthol et en condensant la phénylhydrazine avec la 1,4-naphthoquinone. Les produits obtenus étaient le colorant azoïque avec $R = H$ et l'hydrazoneavec $R = H$. On a alors supposé a juste titre à l'époque qu'il y avait un équilibre entre les deux formes structurales c'est-à-dire une tautomérie :

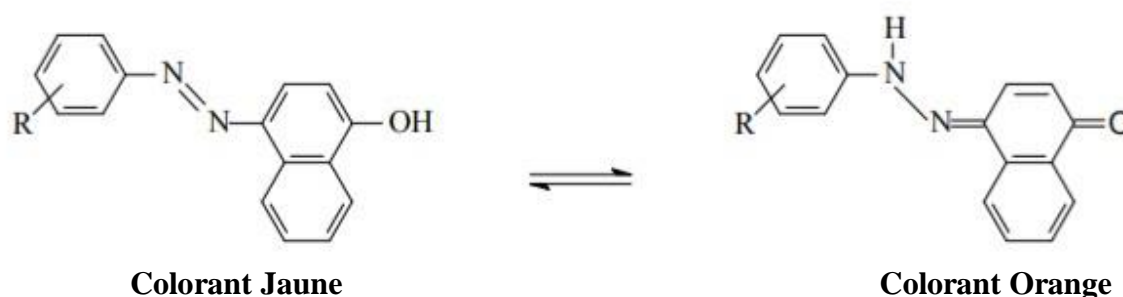


Figure 7. Tautomérie dun colorant orange.

1.4 La famille des colorants azoïques

Les composés azoïques constituent la famille la plus importante des colorants synthétiques [16]. Ces composés azoïques sont répartis en plusieurs familles selon le nombre de liaisons azo que l'on trouve dans leurs molécules:

1.4.1 Les mono-azoïques

En générale les composés mono-azoïques : une seule liaison azoïque ($-N=N-$), ce sont des colorants d'une grande importance répondant à la formule générale $X-N=N-Y$ [17].

Un exemple de cette famille est donné par la Chrysoïdine qui teint le coton en orange. Le citrate et le thiocyanate de Chrysoïdine sont utilisés comme antiseptique (Figure 8). D'autres composés azoïques de la même classe (mono-azoïque) le colorant basique jaune (Figure 9).

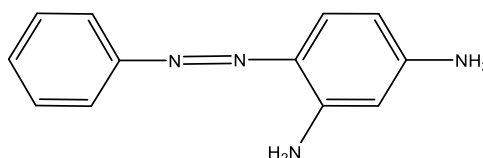


Figure 8. Chrysoïdine structure.

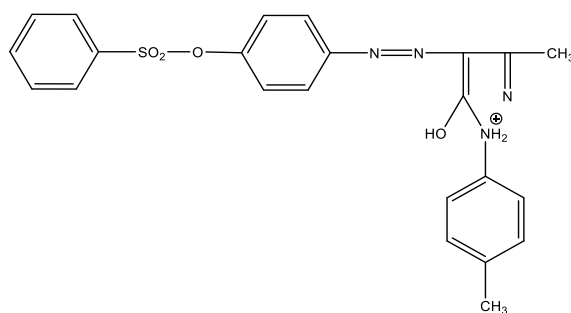


Figure 9. Un colorant jaune basique.

1.4.2 Les diazoïques

Les colorants diazoïques contiennent deux groupes $-N=N-$, dans l'index de couleur il existe quelques classes références .en utilisant les symboles présentés par Winther pour assigné une formule générale,ils sont obtenus en général par trois méthodes [18].

Les diazoïques primaires ($A \rightarrow Z \leftarrow A'$)

Ce sont les colorants qui résultent de la copulation de deux moles de diazoïques sur un même terme copulant ($A \rightarrow Z \leftarrow A'$). Dans cette série figurent surtout les dérivés de la résorcine et de la phénylènediamine ; la plupart du temps ils sont bruns, verts, bleus mats et noirs. Exemples : le citron le colorant brun qui est un colorant pour laine [19].

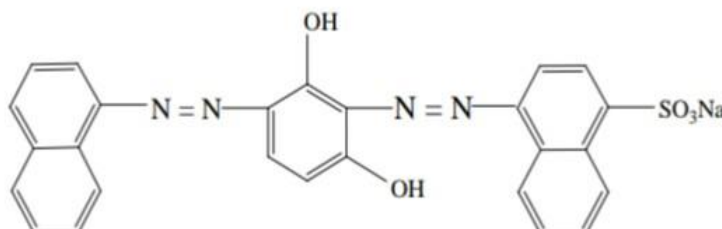


Figure 10. Le colorant Brun.

Diazoïques secondaires symétriques : $E \leftarrow D \rightarrow E'$

Ce groupe qui constitue la plus grande division de la série de diazoïque, apporte des contributions importantes dans le domaine de colorant et fournit un grand nombre de colorants directs ainsi qu'un plus petit nombre de colorants d'acide et de mordant. Contrairement au type précédent, c'est le composant D de tétraoïque qui détermine habituellement si un colorant appartient à l'acide ou aux séries directes. Ainsi il est commode de considérer les divers exemples sous la rubrique de la diamine [20].

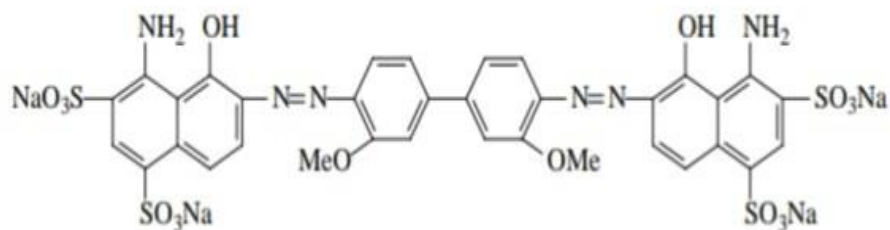


Figure 11. Le colorant direct bleu.

Diazoïques secondaires asymétriques E → D → E

La copulation d'un aminoazoïque sur un copulant phénolique on peut citer comme exemple le colorant direct orangé (E → D → E') :

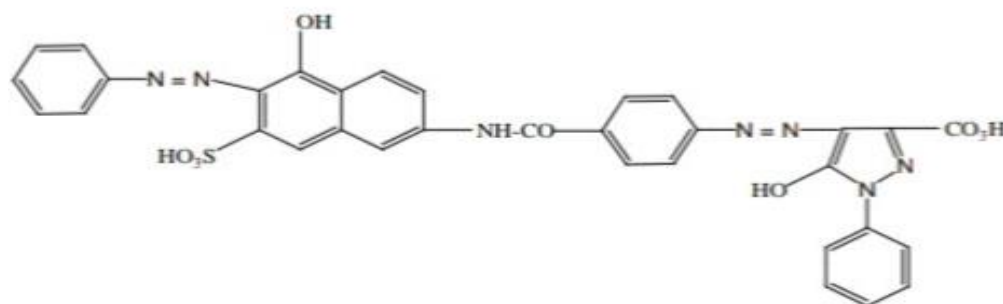


Figure 12. Le colorant direct orangé.

1.4.3 Poly-azoïques

Il contient trois ou plus le groupe azo $-N=N-$ dans la molécule. Leurs formules structurales sont principalement complexes ils sont obtenus, en général, en diazotant les diazoïques et en copulant sur un noyau composé azoïque. Mais ils peuvent être préparés par d'autres méthodes, par exemple par action du phosgène sur un colorant amino-azoïque ils sont utilisés pour teindre le cuir avec une tonalité brune noire foncée. Il y a, cependant, quelques-uns qui présentent des teintes rouges, un exemple important est le colorant rouge direct [21].

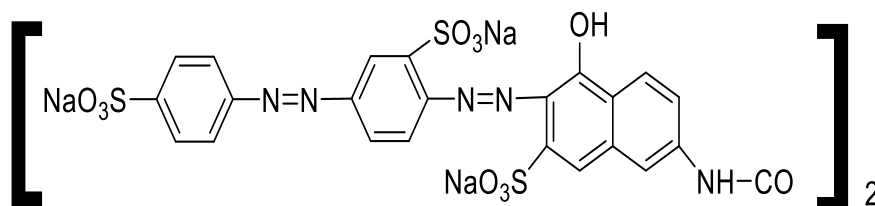


Figure 13. Structure de colorant rouge direct

1.5 Toxicité des colorants azoïques

Une étude effectuée sur les colorants azoïques sont les plus toxiques car ils sont des colorants liposolubles, ce qui mène l'Organisation mondiale de la Santé à exclure leur utilisation dans les substances d'alimentation.

Dès 1947, Miller observe que certains amino azoïques se fixent sur les protéines du foie par des liaisons covalentes, ce qui conduit à des virus cancérogènes.

Certains colorants azoïques semblent avoir une action sur le sang, abaissent la teneur en hémoglobine et augmentent la formation des réticulocytes. Peuvent aussi inhiber les tractus et les enzymes digestifs [22].

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques. Présentaient des effets cancérogènes chez l'homme et l'animal [23].

1.8 Application des composés azoïques

Les colorants azoïques sont le groupe le plus diversifié de tous les colorants synthétiques ($-N=N-$) ils sont largement utilisés dans les domaines de la pharmacie, des plastiques, de la médecine hypnotique, du cancer des cellules vivantes et des activités pharmacologiques [24]. Ces colorants ont acquis une attraction massive en raison de leurs applications biologiques et industrielles polyvalentes. Beaucoup sont disponibles dans le commerce à faible coût par conséquent ceux-ci sont largement utilisés dans les industries cosmétique, textile et alimentaire à grande échelle comme colorants, additifs alimentaires et agents biomédicaux [25]. Cette catégorie de colorants est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'elle représente plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [26]. Aujourd'hui les colorants azoïques représentent la majorité du volume de production chimique des colorants, et leur importance pourrait croître à l'avenir. Ils sont essentiels à la gouvernance des marchés de la teinture et de l'impression. Ces colorants sont fabriqués à l'aide d'une simple méthode de diazotation et de couplage. Pour obtenir les propriétés de couleur, le rendement et la taille des particules souhaitées du colorant pour une dispersibilité améliorée, diverses voies et modifications sont utilisées [27].

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 isolée (pas de champs externes variables en fonction du temps, forces gravitationnelles faibles et négligeables, interaction entre les électrons et les spins nucléaires non prise en considération), les forces qui sont à l'origine d'un potentiel ne dépendent que des coordonnées des particules et sont indépendantes du temps. Dans ce cas les solutions $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t)$ peuvent s'écrire :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Le même formalisme est appliqué à ∇_k^2

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

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

M_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^{ime} noyau ;

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

Les cinq termes de l'équation 2.5 sont respectivement :

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

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

2.1.2 Approximation de Born–Oppenheimer

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

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

donc

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

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 :

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

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

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

avec

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

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

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

2.2 Méthode Hartree–Fock

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

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

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

2.2.1 Les équations Hartree–Fock

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

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

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

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

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

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

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

$$\Psi' = \Psi + \varepsilon_l \Psi'_l \quad (2.18)$$

Où Ψ'_l 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_l :

$$\delta E = 2\varepsilon_l \langle \Psi | H | \Psi'_l \rangle \quad (2.19)$$

On pose :

$$F_{lt} = 2\varepsilon_l \langle \Psi | H | \Psi'_l \rangle \quad (2.20)$$

L'expression F_{lt} se développe en :

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

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

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

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

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

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

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

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

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 :

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

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

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

ou encore introduisant les éléments de la matrice densité

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

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

on constate que :

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

et donc

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

Supposons le problème résolu et tous les coefficients $c_{\mu i}$ connus, ce qui nous permet de calculer tous les éléments $F_{\lambda\mu}$ de la matrice carrée $[F]$ construits avec ces éléments. On appellera de même $[S]$ la matrice carrée regroupant les intégrales de recouvrement. Enfin, on

peut ranger en colonnes d'une matrice $[C]$ les coefficients $c_{\mu i}$ correspondants aux diverses orbitales moléculaires et définir une matrice diagonale $[e]$ avec les valeurs propres e_i .

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

Ces équations sont nommées les équations de Roothaan

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

2.3 La fonctionnelle B3LYP

La B3LYP représente le fonctionnel hybride la plus populaire de la chimie computationnelle. Elle a été introduite par l'équipe de Becke en 1993 [28]. La particularité de cette fonctionnelle est de présenter une combinaison linéaire entre des fonctionnelles d'échange corrélation GGA et de l'échange Hartree-Fock. L'énergie d'échange calculée par cette méthode est composée de 80% de DFT et de 20% HF.

Une des raisons de la popularité grandissante de la DFT est sa moindre exigence en ressources informatiques par rapport aux méthodes post-Hartree-Fock, tel CI ou MP2, utilisées jusqu'alors pour des niveaux de calculs comparables. Un exemple ciblé par rapport aux systèmes d'intérêt ici est la comparaison entre différents niveaux de calcul [29], 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 *ab-initio*.

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

2.4.2 Bases étendues

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

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

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

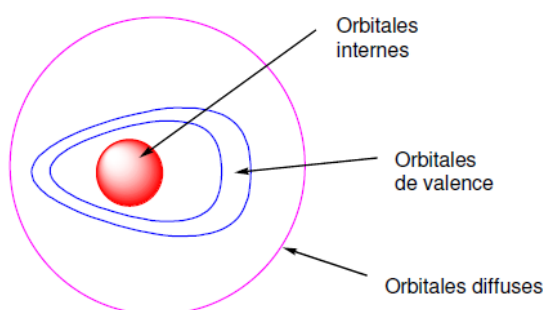


Figure 14. Les zones à traiter dans la conception d'une base.

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.

La zone de valence

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

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

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

La zone diffuse

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

2.5 Polarisabilité et hyperpolarisabilité

2.5.1 Généralités sur le moment dipolaire

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

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

Notions sur le dipôle électrique

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

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

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

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

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

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

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

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

Moment dipolaire permanent

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

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

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

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

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

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

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

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

2.5.2 La polarisabilité

Notion de polarisabilité

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

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

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

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

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

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

Quand un matériau est soumis à un champ électrique, les nuages électroniques des atomes constituant la matière se déforment, si bien que les noyaux ne se trouvent plus confondus avec le centre de charge des électrons ; "le milieu est dit polarisé" [30]. Tant que le rapport E/E_{at} (E : champ électrique incidente E_{at} : champ intra-atomique) est très faible on peut négliger les phénomènes nonlinéaires [31].

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 [32].

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.

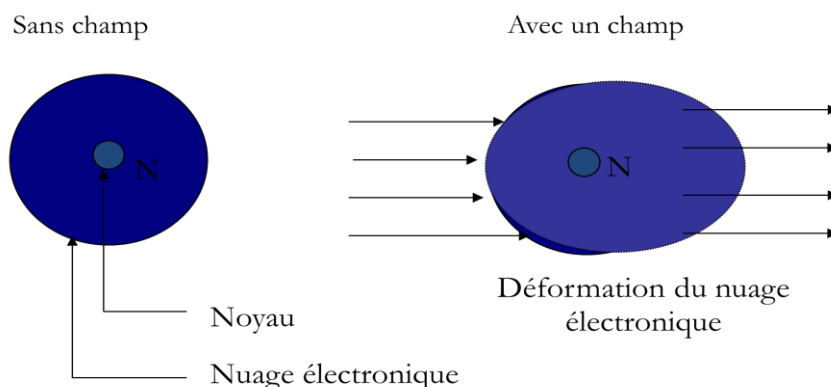


Figure 15. Principe de polarisation.

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

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

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

2.5.3 L'hyperpolarisabilité du premier ordre β

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

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

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

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

Le phénomène de polarisation induite qui apparaît lors de l'interaction d'un rayonnement laser, avec un matériau ONL, s'exprime suivant le modèle du Bloembergen [33]:

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

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

$j, \xi k$ et ξl , $\chi(1)$, $\chi(2)$, 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, L'utilisation de la théorie de R.P. Feynman conduit à :

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

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

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

Où E^0 est l'énergie totale du système non perturbé

Dans le cas d'excitations par des champs électriques statiques (de pulsation $\omega = 0$), les tenseurs α , β , et γ sont totalement symétriques dans une opération de permutation de leurs indices ; cela n'est plus vrai lors d'excitations par des champs optiques ou dynamiques ($\omega = 0$), un phénomène de dispersion étant alors à prendre en considération [34].

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

Expérimentalement, la polarisabilité linéaire et les hyperpolarisabilités de premier et du deuxième ordre mesuré sont définies par [35]:

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

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

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.

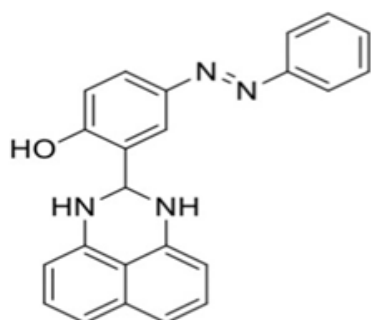
Les travaux de ce mémoire ont pour objectif de prédire et d'analyser le moment dipolaire, la polarisabilité, l'hyperpolarisabilité du premier ordre, et le gap énergétique de ces composés azoïques. Ceci est réalisé en effectuant des calculs de chimie quantique à différents niveaux d'approximation DFT.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

CHAPITRE 3

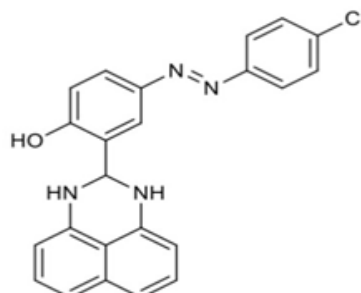
RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 Introduction

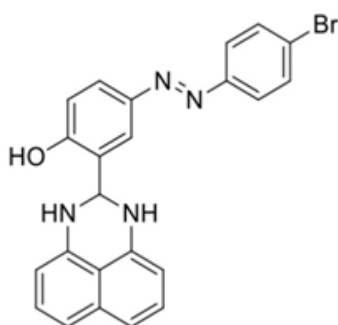
Cette étude est consacrée à la compréhension de la relation entre la structure chimique de certains dérivés azoïques (Figure 16) et leurs propriétés optiques linéaires et d'ONL au niveau moléculaire. Dans ce travail de mémoire de Master, le moment dipolaire, la polarisabilité, et l'hyperpolarisabilité du premier ordre, les énergies des orbitales moléculaires frontières HOMO, LUMO, et leurs énergies sont calculés pour ces composés azoïques utilisant plusieurs niveaux de calcul théorique. Nous intéressons à l'étude théorique de l'hyperpolarisabilité totale de ces molécules utilisant la DFT. L'optimisation de la géométrie a été effectuée en utilisant la DFT avec la fonctionnelle B3LYP et la base d'orbitale atomique 6-311+G(d,p).



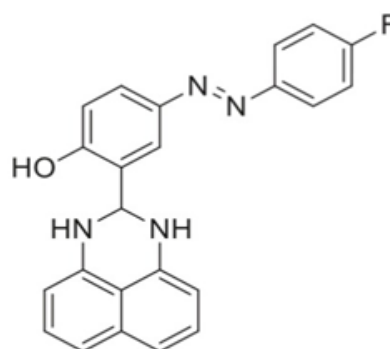
A1



A2



A3



A4

Figure 16. Structures de molécules azoïques étudiées.

3.2 Détails des calculs

Dans ce travail, l'optimisation de géométrie de ces molécules azoïques sur l'état fondamentale a été effectuée au niveau B3LYP/6-311+G(d,p) en utilisant Gaussian 09 (Figure 17). Plusieurs fonctionnelles DFT ont été utilisées (B3LYP, PBE0, M06-2X, et ω B97X-D) en utilisant la base d'orbitale atomique 6-311+G(d,p), Cela nous a permis d'étudier l'effet de la corrélation électronique introduite par DFT sur μ , α et β . Cette méthode s'est avérée être un formalisme précis pour calculer les paramètres géométriques de molécules [36]. Toutes les géométries ont été caractérisées comme des minima avec des fréquences imaginaires nulles. Le moment dipolaire (μ), la polarisabilité moyenne (α), la polarisabilité d'anisotropie ($\Delta\alpha$), et l'hyperpolarisabilité du premier ordre (β) en utilisant les contributions x , y , et z selon chaque propriétés comme suivantes :

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

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

$$\alpha_0 = \frac{1}{3} Tr(\alpha) = \frac{1}{3} \sum_i \alpha_{ii} \quad (3.3)$$

La figure suivante représente les géométries optimisées au niveau B3LYP/6-311+G(d,p):

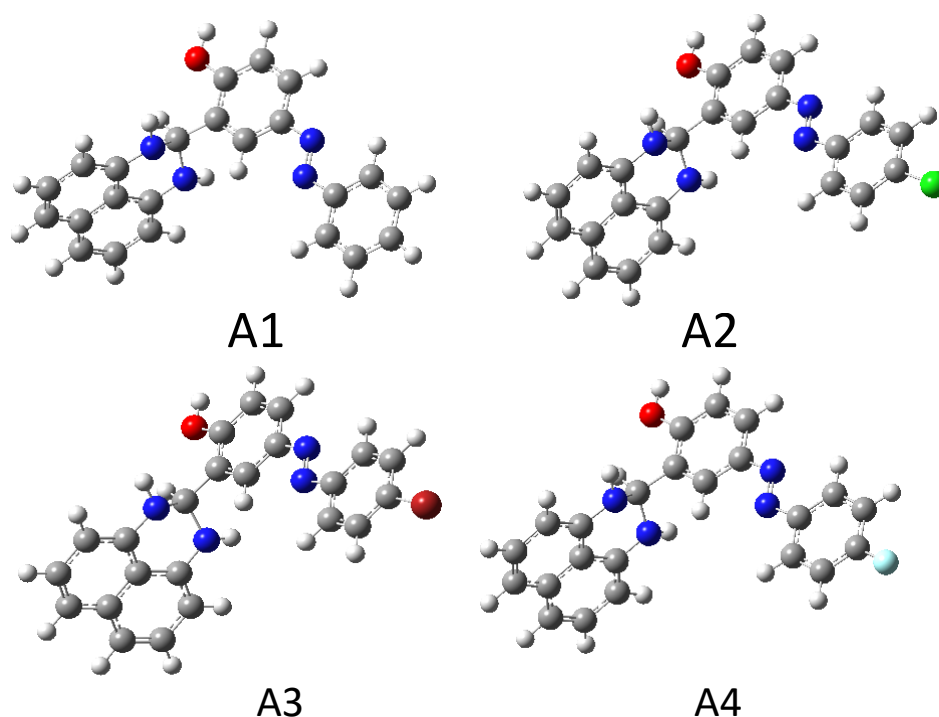


Figure 17. Structures de composés azoïques optimisés au niveau B3LYP/6-311+G(d,p).

3.3 Résultats et discussion

Dans cette étude, le calcul et l'interprétation des résultats des propriétés optique linéaires et d'ONL de composés azoïques a été réalisée. Plusieurs composés (**A1**, **A2**, **A3**, et **A4**) ainsi que le système D- π -A ont été conçus. Les fonctionnelles DFT (B3LYP, PBE0, ω B97X-D, et M06-2X) ont été achevée pour étudier l'influence des groupements (H, Cl, Br, et F) sur le moment dipolaire, polarisabilité moyenne, anisotropie de la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité de ces composés azoïques. L'effet du changement de groupements (H, Cl, Br, et F) sur ces propriétés a été discuté en détail dans ce travail pour les quatre composés étudiés.

3.4 Propriétés d'optique nonlinéaire des composés azoïques

3.4.1 Moment dipolaire

Les moments dipolaires sont des observables intéressantes puisqu'ils reflètent la distribution de charges dans une molécule, et se produisent lorsqu'il y a une séparation de charge. Le moment dipolaire résulte aussi de la différence d'électronégativité d'atomes. Plus la différence d'électronégativité est grande, plus le moment dipolaire est grand. La distance entre la séparation des charges est également un facteur décisif pour déterminer cette propriété. On peut définir le moment dipolaire par la mesure de la polarité d'une molécule, et lorsque deux charges électriques de signe opposé et de même grandeur, sont séparées par une distance, un dipôle électrique s'établit.

Tableau 1. Les valeurs des moments dipolaires ; polarisabilité moyenne ; anisotropie de la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité des dérivés azoïques **A1**, **A2**, **A3**, et **A4** obtenus à différentes fonctionnelles avec la base 6-311+G(d,p).

	B3LYP	PBE0	ω B97X-D	M06-2X
A1				
μ	3.82	3.60	4.87	4.38
$\langle\alpha\rangle$	275.23	263.54	272.29	154.65
$\Delta\alpha$	829.449	330.09	490.20	274.27
β_{tot}	1396.07	1754.48	546.87	281.49
A2				
μ	4.51	4.07	5.70	5.55
$\langle\alpha\rangle$	287.94	279.67	196.30	292.11
$\Delta\alpha$	333.27	495.58	355.85	525.10
β_{tot}	1365.43	2089.08	140.27	1630.52
A3				
μ	4.55	4.14	5.49	4.14
$\langle\alpha\rangle$	291.47	282.42	295.78	282.42
$\Delta\alpha$	301.09	360.20	311.49	509.40
β_{tot}	1213.82	1563.65	1369.30	1563.66

	A4			
μ	4.49	4.40	4.40	5.39
$\langle\alpha\rangle$	279.07	266.09	258.81	277.16
$\Delta\alpha$	494.25	271.001	271.001	288.11
β_{tot}	1428.43	1629.65	1629.65	1334.19

La taille d'un dipôle est mesurée par son moment dipolaire. Pour nos molécules azoïques **A1**, **A2**, **A3**, et **A4**, les valeurs des moments dipolaires μ calculés avec les niveaux de calcul B3LYP, PBE0, ω B97X-D, and M06-2X ont été présentés dans le Tableau 1.

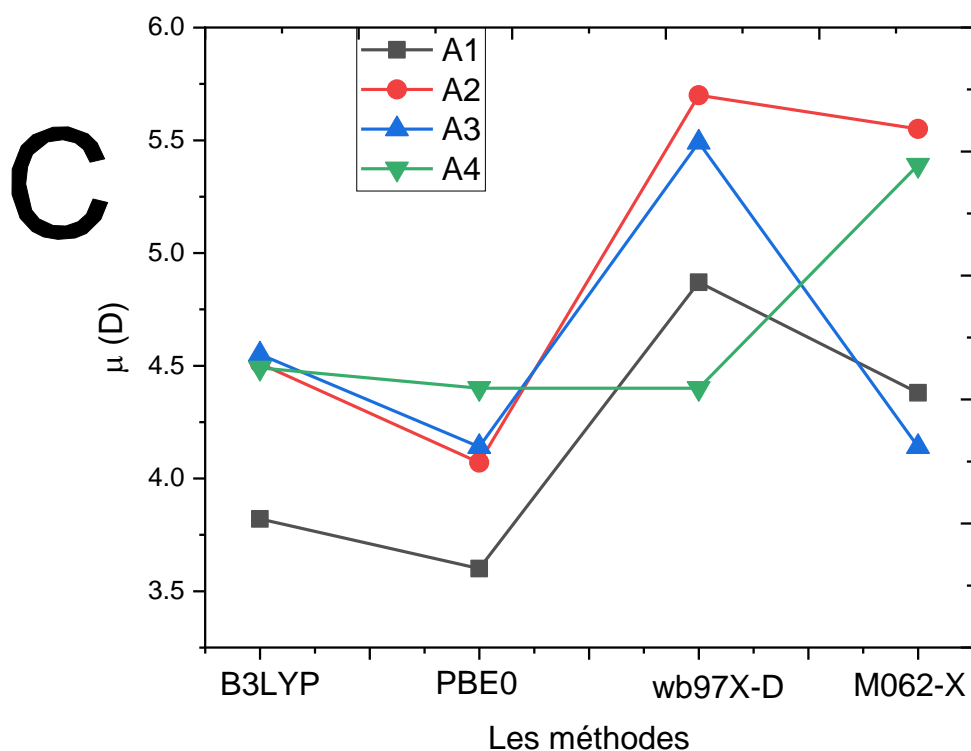


Figure 18. Le moment dipolaire μ en D obtenue utilisant les fonctionnelles B3LYP, PBE0, ω B97X-D, et M06-2X.

Selon les résultats présentés dans le Tableau 1 et la Figure 18, nous pouvons voir que la variation des moments dipolaires en fonction du groupement substitué, montre qu'elle varie très fortement pour le composé azoïque qui porte l'atome du chlore. Ceci peut être expliqué par le fait que la force des groupements influence sur la structure géométrique et donc sur la

distribution de charges et leur transfert. Les valeurs sont comprises dans un intervalle de 3.60 à 5.70 D, ce qui montre les fortes valeurs du moment dipolaire pour ces composés azoïques.

Ce n'est rien d'autre qu'un produit mathématique de (charge induite sur l'un ou l'autre atome d'une molécule à cause de la différence d'électronégativité \times distance entre les deux extrémités du composé dont nous discutons, cela dépend donc totalement de la différence d'électronégativité, donc chaque fois que la différence entre le donneur et l'accepteur est énorme. Si on prend les résultats obtenus avec la méthode ω B97X-D, la présence du groupement Cl provoque une augmentation significative des valeurs du moment dipolaire μ pour les composés **A2** et **A3** qui vaut de 5.70 et 5.49 D, respectivement par rapport aux autres groupements **A1** et **A4**, qui vaut de 4.87 et 4.40 D, respectivement. Ces derniers composés azoïques portent les groupements H et F, respectivement. Les fortes valeurs des moments dipolaires montrent la possibilité d'un transfert de charge intramoléculaire. Plus le moment dipolaire est grand, le transfert de charge est plus exalté [37].

Les résultats présentés dans le Tableau 1 montrent que la fonctionnelle ω B97X-D donne la valeur du moment dipolaire μ la plus grande pour chacun de composés azoïques par rapport aux autres molécules étudiées. La molécule **A2** qui porte le groupe d'halogène Cl montre la grande valeur par rapport aux autres molécules étudiées. Généralement, les valeurs du moment dipolaire μ sont pochent l'une de l'autre, et varient entre 4.40 et 5.70 D. En effet, dans ce cas, ou la pyrimidine joue un rôle d'un groupement donneur d'électron. Des études théoriques montrent que la pyrimidine acte comme un donneur d'électron [38].

3.4.2 Polarisabilité

La polarisabilité d'une molécule est définie par la capacité de son système électronique de se déformer par un champ électrique externe. Une molécule très polarisée peut donner des fortes attractions avec d'autres molécules. Cette propriété joue un rôle important dans la modélisation de nombreuses propriétés moléculaire comme nos hyperpolarisabilités étudiés dans ce travail. Cette grandeur physique est très importante dans l'étude des propriétés des matériaux [39]. En général, la polarisabilité est corrélée à l'interaction entre les électrons et le noyau. La quantité d'électrons dans une molécule affecte à quel point la charge nucléaire peut contrôler la distribution globale de la charge. Les atomes avec moins d'électrons auront des nuages d'électrons plus petits et plus denses, car il y a une forte interaction entre les quelques électrons dans les orbitales des atomes et le noyau chargé positivement, il y a également moins de protection dans les atomes avec moins d'électrons contribuant à l'interaction plus

forte des électrons externes et du noyau. Les électrons étant maintenus fermement en place dans ces atomes plus petits, ces atomes ne sont généralement pas facilement polarisés par les champs électriques externes. En revanche, les gros atomes avec de nombreux électrons, tels que les ions négatifs avec un excès d'électrons, sont facilement polarisés. Ces atomes ont généralement des nuages d'électrons très diffus et de grands rayons atomiques qui limitent l'interaction de leurs électrons externes et du noyau.

Les résultats de calculs de la polarisabilité α de nos composés azoïques sont donnés dans le Tableau 1 et la Figure 19. Les résultats montrent que quelle que soit la méthode utilisée pour le calcul de la polarisabilité, ces composés azoïques ont des polarisabilités élevées. Il est à remarquer que le composé **A2** a la plus grande valeur de polarisabilité et cela est dû à de nombreux facteurs. Aussi, on note qu'un atome d'azote dans un cycle sous forme neutre, il participe à un système conjugué cyclique au moyen d'une seule paire d'électrons qui sont dans une orbitale perpendiculaire au plan du cycle. Et également connecté à un atome de carbone au moyen d'une double liaison. Ces significations influent sur la densité de charge électronique du système. Le deuxième facteur est l'évolution de la polarisabilité en fonction de la chaîne conjuguée dans la molécule. L'ordre croissant pour les valeurs de polarisabilité est :

$$\langle \alpha \rangle: \mathbf{A3} > \mathbf{A2} > \mathbf{A4} > \mathbf{A1}$$

Les valeurs sont comprises dans un intervalle de 154.65 à 292.11 u.a. Dans le cas des composés conjugués, les polarisabilités évoluent exponentiellement avec la taille du système, la molécule est plus polarisable qu'**A4** et **A1** dont elle représente la plus petite valeur en raison de la diminution de caractère donneur d'électron, donc le transfert de charge est moins faible.

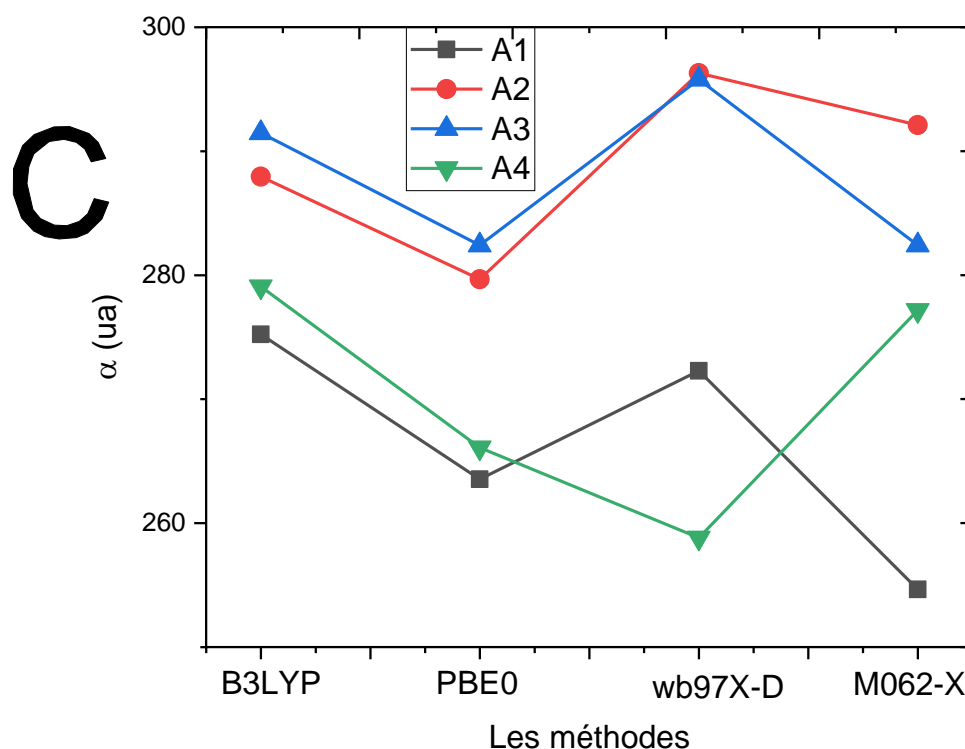


Figure 19. La polarisabilité α en u.a. de nos composés azoïques obtenue utilisant le niveau de calcul B3LYP/6-311+G(d,p).

L'anisotropie est la propriété d'une substance de montrer des variations de propriétés physiques le long de différents axes moléculaires. Ces propriétés physiques peuvent être l'absorbance, la conductivité électrique et la conductivité thermique, ... etc. Les valeurs sont comprises dans un intervalle de 154.65 à 292.11 u.a.

Nos résultats présentés dans le Tableau 1 indique que :

$$\Delta\alpha : \mathbf{A2} > \mathbf{A3} > \mathbf{A1} > \mathbf{A4}$$

3.4.3 Hyperpolarisabilité

L'hyperpolarisabilité du premier ordre β , est une propriété ONL d'une molécule. Elle définit comme la susceptibilité électrique de second ordre par unité de volume. Il décrit la facilité avec laquelle vous pouvez pousser ou attirer des électrons autour de la molécule sous l'effet d'un champ électrique intense. Pour étudier l'effet de la géométrie sur les valeurs des hyperpolarisabilités du premier ordre β de nos composés azoïques; des calculs avec la DFT utilisant plusieurs fonctionnelles la base d'orbitale atomique 6-311+G(d,p) ont été effectués.

Par la suite, on doit étudier l'effet du changement des groupements (H, Cl, Br, et F) sur les hyperpolarisabilités du premier ordre β . Suivant les résultats des hyperpolarisabilités obtenus et présentés dans le Tableau 1 et la Figure 20, on remarque que hyperpolarisabilités varie pour chaque fonctionnelle suivant l'ordre :

$$\text{B3LYP: } \mathbf{A4} > \mathbf{A1} > \mathbf{A2} > \mathbf{A3}$$

$$\text{PBE0: } \mathbf{A2} > \mathbf{A1} > \mathbf{A4} > \mathbf{A3}$$

$$\omega\text{B97X-D : } \mathbf{A4} > \mathbf{A3} > \mathbf{A1} > \mathbf{A2}$$

$$\text{M06-2X: } \mathbf{A2} > \mathbf{A3} > \mathbf{A4} > \mathbf{A1}$$

L'extension du système π -conjugué donne lieu à une évolution particulière des valeurs des hyperpolarisabilité du premier ordre β . Pour un calcul DFT utilisant la fonctionnelle M06-2X et la base d'orbitale atomique 6-311+G(d,p) qui donne des bons valeurs suivant la variations des groupements (H, Cl, Br, et F), les valeurs des hyperpolarisabilités augmentent avec l'extension du système π -conjugué. On observe que le composé **A2** a une grande valeur d'hyperpolarisabilité du premier ordre β . Ceci est clairement dû au contrôle dominant du système π -conjugué sur les valeurs de l'hyperpolarisabilité du premier ordre β , et la présence de l'atome du chlore Cl qui affecte le transfert de charge entre les deux extrémités de la molécule. Pour le composé **A1**, qui porte le simple atome d'hydrogène H, leur valeur de l'hyperpolarisabilité du premier ordre β est la plus faible par rapport aux autres dérivés azoïques étudiés. Ceci est dû la faible force de ce groupent, qui influe faiblement sur le transfert de charge dans le système. On note que dans le cas de composé **A3**, ce dérivé qui porte l'atome du Brome Br montre une valeur importante aussi de l'hyperpolarisabilité du premier ordre β . Un écart pas important entre les valeurs de β de **A3** et **A4**. La présence de ces groupements influés sur le transfert de charge et la délocalisation des électrons et donc sur le transfert de charge intramoléculaire qui affecte l'hyperpolarisabilité β et donc leur valeur devient plus élevée.

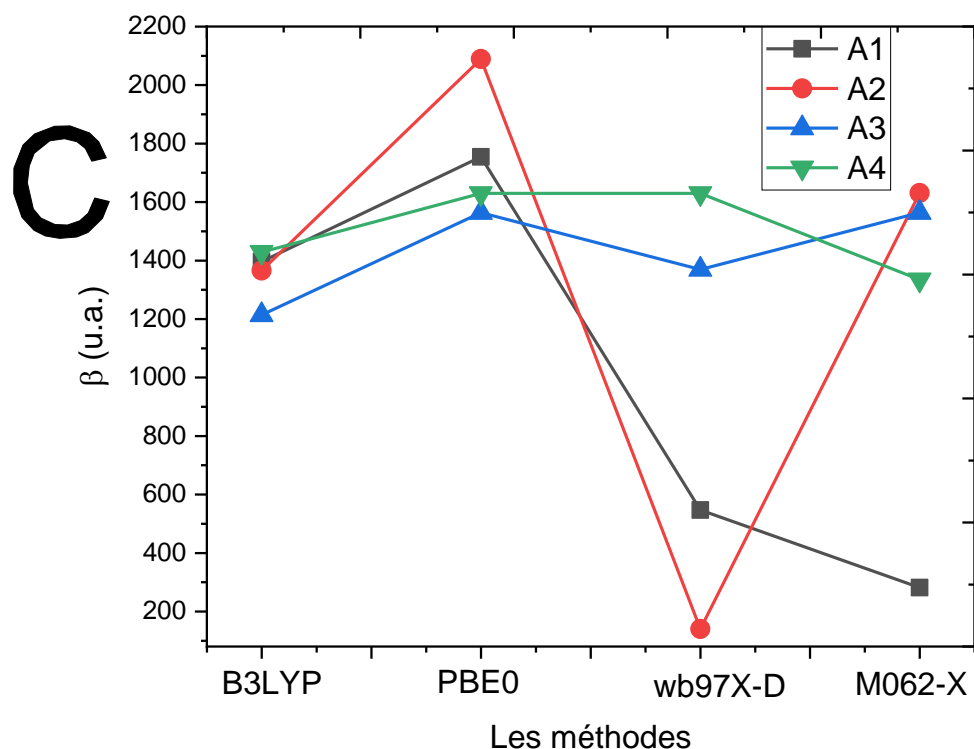


Figure 20. β_{tot} en u.a. des dérivés azoïques obtenus avec les fonctionnelles B3LYP, PBE0, ω B97X-D, and M06-2X.

3.5. Analyse orbitalaire

Dans cette partie on s'intéresse sur les énergies de l'HOMO, la LUMO et le gap $|\text{HOMO}-\text{LUMO}|$. Le calcul de la différence d'énergie entre les deux orbitales l'HOMO, la LUMO a été proposé en 1993 par E.E. Havinga et *al* [40]. Les auteurs fixent des groupements donneurs et attracteurs d'électrons le long d'une chaîne conjuguée entraîne un rapprochement de l'HOMO et de la LUMO, qui conduit à un polymère à faible gap énergétique. Dans cette étude, nous avons des composés azoïques à différents groupements (H, Cl, Br, et F). On essaye d'étudier leurs valeurs des énergies de l'HOMO, la LUMO, et leur gap énergétique $\text{Gap}_{|\text{HOMO}-\text{LUMO}|}$, ainsi, la dépendance entre ces gaps et les valeurs des hyperpolarisabilités β_{tot} .

Tableau 2. β_{tot} , les énergies E_{HOMO} , E_{LUMO} , et les $Gap|HOMO-LUMO|$ en u.a. de nos composés azoïques obtenues au niveau B3LYP/6-311+G(d,p).

	E_{HOMO}	E_{LUMO}	$Gap HOMO-LUMO $	β_{tot}
A1	-0.002	-0.009	0.007	1396.07
A2	-0.28	-0.04	0.24	1365.43
A3	-0.91	-0.85	0.06	1213.82
A4	-0.28	-0.04	0.24	1428.43

Les résultats des énergies E_{HOMO} , E_{LUMO} , et leurs $Gap|HOMO-LUMO|$ obtenus avec le niveau B3LYP/6-311+G(d,p) sont présentés dans le Tableau 2 et visualiser dans la Figure 21 Ces résultats montrent qu'une corrélation linéaire entre les valeurs de β_{tot} et du $Gap|HOMO-LUMO|$ a été obtenus pour ces type de composés, sauf pour le cas de **A1**, où une relation inverse a été obtenus dans ce cas. Cette constatation a été démontrée dans plusieurs études théoriques [41,44]. Plus la mobilité des électrons est grande dans les grands systèmes orbitaux pi conjugués, plus grande est la distribution de l'énergie dans toute la molécule, la stabilisant. Par conséquent, des espaces HOMO-LUMO plus petits correspondent à une meilleure stabilité, De plus, la valeur inférieure de l'écart énergétique HOMO et LUMO explique les éventuelles interactions de transfert de charge ayant lieu au sein de la molécule. Le paramètre utilisé pour évaluer la susceptibilité ONL est l'hyperpolarisabilité totale β_{tot} , ce qui signifie qu'un composé avec une grande valeur de β_{tot} est prédit comme un composés ONL actif et vice versa. La littérature [45] montre que la détermination expérimentale de la valeur β_{tot} et donc de la susceptibilité ONL est un processus coûteux, qui a conduit à utiliser les calculs théoriques incluant les méthodes DFT ou d'autre pour la conception de matériaux ONL.

La localisation et la nature des orbitales moléculaires frontières (les plus hautes occupées HOMO et les plus basent vacantes LUMO) sont montrées dans la Figure 21 Tous les résultats sont obtenus utilisant la fonctionnelle B3LYP et la base d'orbitale atomique 6-311+G(d,p).

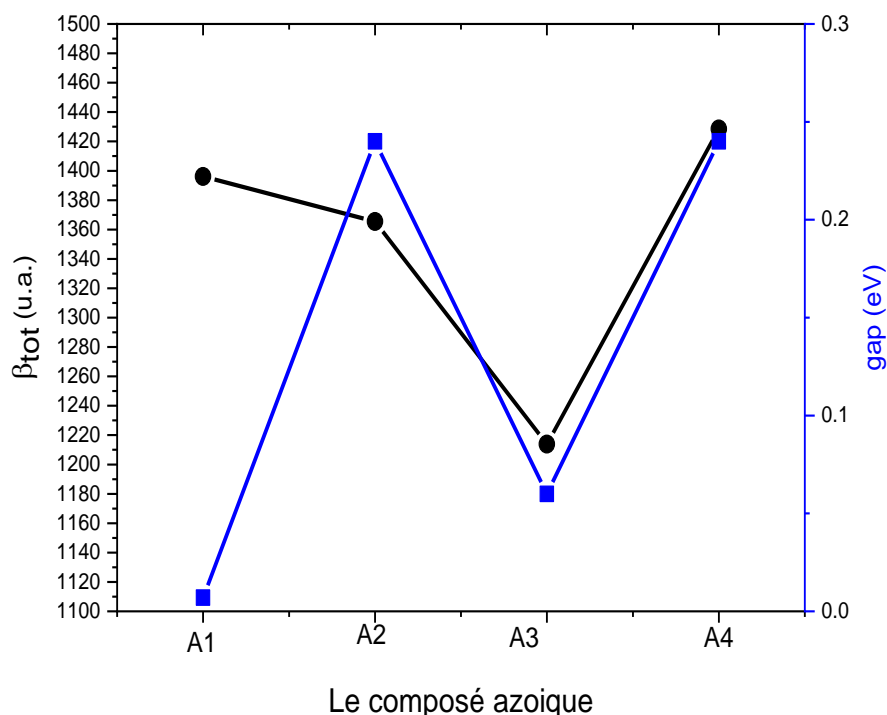


Figure 21. β_{tot} en u.a. et le $\text{gap}|\text{HOMO}-\text{LUMO}|$ en u.a. de nos composés azoïques étudiés obtenus au niveau B3LYP/6-311+G(d,p).

Les résultats des énergies montrent que l'écart énergétique $E_{|\text{HOMO}-\text{LUMO}|}$ est varié de 0.007 à 0.24 u.a. ce qui montre que pour l'ensemble des composés étudiés, l'écart est varié suivant le composé azoïque. Pour les énergies des HOMOs, les résultats montrent que leurs valeurs varient entre -0.91 et -0.002 u.a. Pour les LUMO, leurs énergies varient entre -0.85 et -0.009 u.a. L'analyse orbitale de nos composés azoïques montre que les HOMOs ont été centrés sur le groupe pyrimidine pour les composés **A1**, **A3**, et **A4** (Figure 21). Par contre pour l'**A2**, l'HOMO est délocalisé sur les deux phényles et le pont azoïque N=N. Pour des composés similaires à nos composés azoïques, des études théoriques et expérimentales [46] montrent que le groupe pyrimidine agit comme un attracteur d'électron. Cojocar et *al.* [46] montrent la même distribution des orbitales HOMO dans des composés azoïques similaires aux nos composés étudiés dans ce travail.

Dans le cas des LUMO, l'analyse de ces orbitales frontières montre que les LUMOs ont été délocalisés sur le reste de ces composés azoïques (les deux phényles et le pont azoïque N=N) sauf dans le cas **A2**, où la LUMO est centrée dans le groupe pyrimidine. Cette délocalisation est bien marquée dans le cas des composés **A1**, **A3**, et **A4**.

D'après les résultats, l'ensemble de ces orbitales frontières est formé majoritairement par des orbitales atomiques de type p. Et donc, la nature de ces orbitales frontières est de type π . D'après ces résultats des gaps et de β , on conclut qu'un transfert de charge peut être entrepris entre les extrémités de ces molécules azoïques.

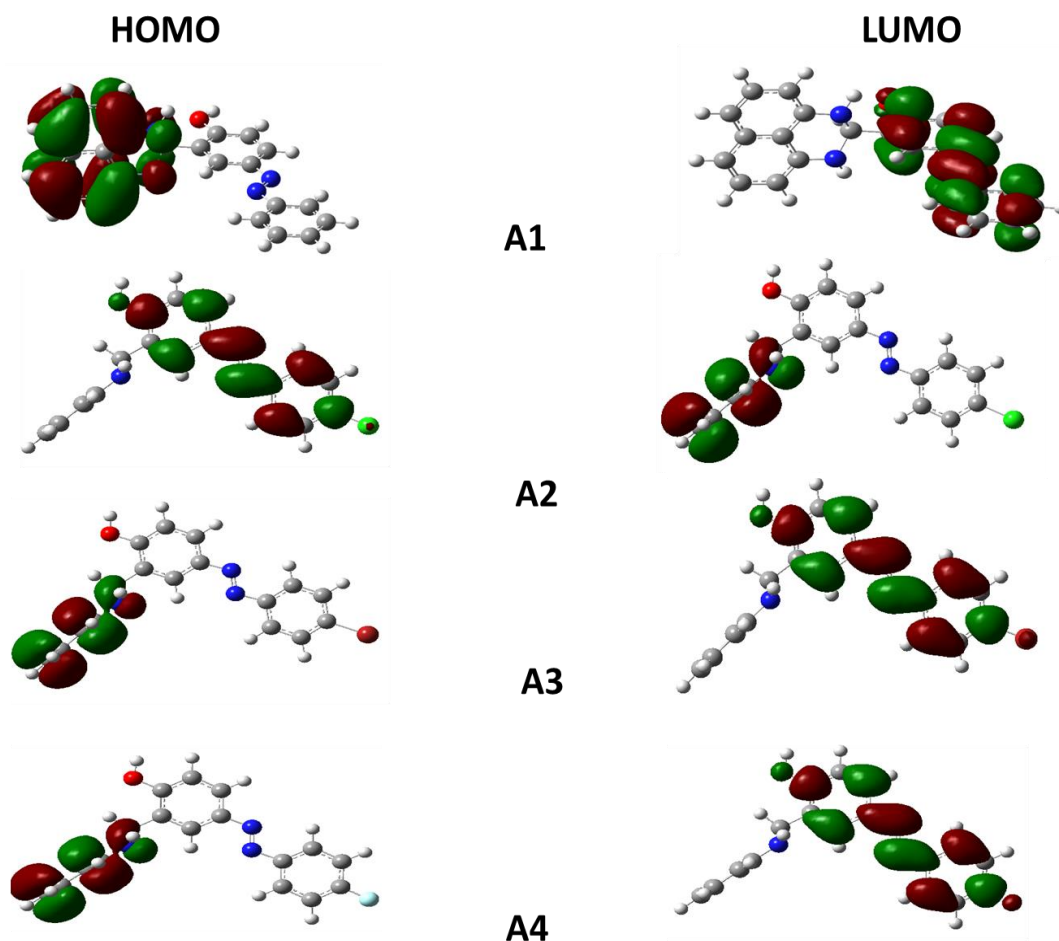


Figure 22. Les orbitales HOMO et LUMO de nos composés azoïques et leurs gaps en u.a obtenues au niveau B3LYP/6–311+G(d,p).

3.5 Conclusions

Dans cette étude, les calculs des propriétés d'optique linéaire et d'ONL d'une série à quatre composés azoïques (**A1**, **A2**, **A3**, et **A4**) qui ont été effectués avec la DFT utilisant les fonctionnelles (B3LYP, ω B97X–D, PBE0, et M06–2X) combinées avec l'orbitale atomique 6–311+G(d,p). Durant ces calculs DFT de ces propriétés, on ne tient pas en compte de l'effet de l'environnement (l'effet de solvant), et donc les calculs sont faits sur des molécules azoïques isolées. L'effet du solvant a un rôle important sur les valeurs des polarisabilités et des hyperpolarisabilités au niveau moléculaire.

Les résultats obtenus montrent que ce type de composés azoïques possédant des polarisabilités et des hyperpolarisabilités fortes. Une corrélation linéaire entre le gap énergétiques entre les orbitales HOMO et LUMO et les hyperpolarisabilités a été obtenue, sauf pour le cas **A1** où la relation est inverse. Et donc, Un transfert de charge peut être entrepris dans ces composés azoïques. L'étude montre que ces composés azoïques (**A1**, **A2**, **A3**, et **A4**) semblent être des candidats potentiels pour la synthèse des matériaux azoïques actifs dans le domaine de l'ONL.

Références

1. R. Perrin, J.P. Scharef, Chimie industrielle, 2 éditions dond, (1996). 1.
2. C. Feng. Y,Zhang. J,Jin. Y,Song. L,Xie., et al., et al.
3. J.A. Delaire, K. Nakatani, Chem. Rev. 100 (2000) 1817.
4. K. Baba, H. Ono, E. Itoh .S, Itoh. K, Noda.T, Usui.K, Inamo.M, Takagi.H.D, Asano. Kinetic study of thermal Z to E isomerization reactions of azobenzene and 4–Dimethylamino–4′–nitroazobenzene in ionic liquids, Chem.(2006).5328.
5. J. Garcia–Amorós, M. Martínez, H. Finkelmann, Velasco.D, Kinetic–mechanistic study of the thermal cis–to–trans isomerization of 4, 4′–dialkoxyazoderivatives in nematic liquid crystals. J. Phys. Chem. B.(2010), 1287–1293.
6. M. R, Christie. Collor Chemistry : A Brief Historical Perspective. RSC. (2007).
7. A, Habbati. Magister en Chimie.Synthèse et propriétés d’azo–structures chromogènes. (2009).
8. Nicolas Delorme. Elaboration de surfaces à mouillabilité photo–contrôlable. Matière Condensée [cond– mat]. Université du Maine, (2004). Français.
9. K. McLaren, The Colour Science of Dyes and Pigments, Adam Hilger Ltd., (1983).
10. R.PERRIN, J.P.SCHAREF. Chimie industrielle, 2 éditions dond.(1996).
11. S.Benkaya, S.M'rabet, A.El Harfi, Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes,(2020),8.
12. M. Hedayatullah, Oxydation des amines aromatiques primaires, Bull. Soc.Chem. fr.(1972), 2957–2974.
13. H. Zollinger, « Azo and diazo chemistry, Aliphatic and aromatic compounds», (1961), Interscience, New York.
14. A.R.H.Yusoff, A.G. Fogg, R. Ahmad., Cathodic stripping voltammetry of 2, 3–dichloroquinoxaline and 1, 4–dichlorophthalazine reactive dyes and their hydrolysis products: reactive Red 41 and Reactive Red 96. Talanta. (1998), 47: 797–801.
15. T. Zincke, H. Binderwald, Chem. Ber. (1884), 17, 3026.
16. M. Beur, P.Jacques, A.Kalt, "Photo–oxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO² ", J.Photo.Chem.Photobiol A: Chem .,140(2001) 87 –92.
17. C.G. Swain, J.E. Sheats , K.G. Herbison, J. Am. Chem. Soc., (1975), 97, 783.
18. E.N. Abrahart, « Dyes and their Intermediates », (1976), Ed., Edward Arnold, 79–87.

19. S.Chetioui, Magister en Chimie, Université Mentouri Constantine, Structures et propriétés physico-chimiques de substances colorantes de synthèse, (2010).
20. M. Hedayatullah, « Les Colorants Synthétiques », (1976), P.U.F, 74.
21. M. Hedayatullah, « Les Colorants Synthétiques », (1976), P.U.F, 75.
22. R. Albrecht, P. Manchon. Annales de la nutrition et de l'alimentation. Journal de métabolisme et toxicité des colorants azoïques, (1973), 1–9.
23. A. Mehmet, Thèse de doctorat. L'université de marne la vallée, traitement des polluants organique en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-fenton" .Application à la minéralisation des colorants synthétiques.(2004).
24. IARC (International Agency for research on cancer), Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human 29 (1982) Lyon, France.
25. H. Zollinger, Color chemistry, Syntheses, properties and applications of organic.
26. M. Matsui, Y. Kamino, M. Hayashi, K. Funabiki, K. Shibata, H. Muramatsu, Y. Abe, M. Kaneko, Liquid Crystals, (1998), 25–235.
27. G.S. Shankarling, P. Deshmukh, A.R. Joglekar, Process intensification in azo dyes, J. Environ. Chem. Eng, (2017), 5:3302–3308.
28. D.A. Becke, Density functional thermochemistry, III, The role of exact exchange, Departement of chemistry Queen's university. canada, J.Chem.Phy, (1993), 1–6.
29. A.M. Ferrari, P. Uglienco, E. Garrone, Chem.J, Structure and vibrational features of complexes between unsaturated hydrocarbons and acidic sites in silica and zeolites : an ab-initio study, americal chemical society, (1996), 32–3645.
30. B. Boulanger, J. Zyss, Non-linear optical properties: International tables for cristallography, IUCR, (2006), 178–219.
31. B. Boulanger, J. Zyss, Chapter 1.7 : Nonlinear optical properties, in International tables for cristallography, (2003).
32. D. Hadji, Etude théorique et modélisation des propriétés optique nonlinéaire des molécules organophosphoriques, thèse de doctorat, (2016).
33. N. Bloembergen, Nonlinear Optics, Frontier in physics, Benjamin, New York, Prac.IEEE, 51, 124, (1965), 222.
34. P.A. Franken, J.F. Ward, optical harmonics and nonlinear phenomena, The horrison M. Randall laboratory of physics, University of michigan, January (1963), 1–17.
35. A.D. Buckingham, B.J. Orr, Molecular hyperpolarisabilities, Departement of theoretical chemistry, (1967), 195.

36. D. Hadji, Benoit Champagne, First Principles Investigation of the Polarizability and First Hyperpolarizability of Anhydride Derivatives, *Chemistry Africa*, (2019).
37. E. Rohwer, M. Akbarimoosavi, S. Meckel. Dipole moment and polarizability of tunable intramolecular charge transfer states in heterocyclic –conjugated molecular dyads determined by computational and Stark spectroscopic study. *American Chemical Society*. 2018.
38. F. Tessore, G. Di Carlo, A. Forni, S. Righetto, F. Limosani, A. O. Biroli, Second Order Nonlinear Optical Properties of 4–Styrylpyridines Axially Coordinated to A4 ZnII Porphyrins: A Comparative Experimental and Theoretical Investigation, *Inorganics*. (2020). 2020.
39. Arun Anand Gagrai, V. Rao Mundlapati, Dipak Kumar Sahoo, Dr. H. Satapathy, The Role of Molecular Polarizability in Designing Organic Piezoelectric Materials, *ChemistrySelect* 1 (2016) 4326.
40. Havinga, E. E., Hoeve, W. T., Wynberg, H., *Synth. Met.*, (1993), 55, 299.
41. 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.
42. D. Hadji, B. Champagne, *Chemistry Africa* 2 (2019) 443. <https://doi.org/10.1007/s42250-019-00060-3>.
43. 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, *Theor. Chem. Accounts* 137 (2018) 180.
44. D. Hadji, A. Rahmouni, Theoretical study of nonlinear optical properties of some azoic dyes, *Mediterr. J. Chem.*, 4 (2015) 185–192.
45. A. Willetts, Julia E. Rice, Donald M. Burland, Problems in the comparison of theoretical and experimental hyperpolarizabilities, *J. Chem. Phys.* 97 (1992) 7590.
46. G. Barger, *Some Applications of Organic Chemistry to Biology and Medicine*, New York: McGraw–hill book co, INC: London: McGraw–hill publishing, Nature, 127, (1931), 53–54.

Sommaire

À travers cette étude, nous avons approfondi nos connaissances à la théorie d'ONL des dérivés azoïques. Les composés azoïques peuvent avoir leurs propriétés ONL adaptées à une application particulière en modifiant leur structure chimique de la bonne manière. Notre calcul sur le moment dipolaire, la polarisabilité, et l'hyperpolarisabilité de nos composés après une étude géométrique optimale montrée que ces composés azoïques a une forte polarité. Une corrélation inversée a été obtenue entre les valeurs de l'écart HOMO–LUMO. L'étude montre la possibilité de la synthèse de polymère azoïques à haute activité ONL.