



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

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN**

# MEMOIRE

Présenté à

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

## MASTER

Filière : **Chimie**

Option : Chimie Théorique et Computationnelle

Par :

**SADALLAH Nadjjet**

Sur le thème

---

*Analyse quanto-chimique des effets de substituants sur les propriétés optiques des cycles conjugués*

---

Soutenu publiquement le 25 Juin 2019 à Tlemcen devant le jury composé de:

Mme BENCHOUK wafaa	MC- A	Université de Tlemcen	Président
Mme CHEMOURI Hafida	MC- A	Université de Tlemcen	Examineur
Mr CHARIF Imad Eddine	MC-A	Université de Tlemcen	Examineur
Mr MEKELLECHE Sidi Mohamed	Professeur	Université de Tlemcen	Encadreur
Mme KARA ZAITRI Lamia	MA-A	Université de Tlemcen	Co-Encadreur

## ○○○ **Remerciements** ○○○

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire (LATA2M) domicilié à l'Université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen sous la direction de Monsieur le Professeur Sidi Mohamed MEKELLECHE et la co-direction de M<sup>me</sup> Lamia KARA-ZAITRI.*

*Tout d'abord, je tiens à adresser mes vifs et sincères remerciements à mes encadreurs Mr S. M. MEKELLECHE et Mme L. KARA-ZAITRI pour leur entière disponibilité, leur aide inestimable et leurs conseils précieux qui m'ont permis de mener ce travail dans les meilleures conditions.*

*Je remercie également Mme Wafaa BENCHOUK d'avoir accepté de présider le jury de mon mémoire et également Mme Hafida CEMOURI et Mr Imad Eddine CHARIF qui m'ont fait l'honneur de participer au jury et d'examiner mon travail.*

*Je remercie chaleureusement mes parents, mon mari pour leurs encouragements et leur soutien permanents durant mes études.*

*Je tiens à remercier également tous mes collègues de la promotion de Master « chimie théorique et computationnelle 2019 » et tous les membres du laboratoire de recherche LATA2M.*

*Enfin, je remercie tous qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.*

# °°° *Dédicaces* °°°

*Je dédie ce modeste travail*

*à mes chers parents, à mon mari et à mon fils pour leur sacrifices et*

*leur patience sans limites,*

*à toute la famille SADALLAH et la famille TEBOUT*

*et à toutes mes amies*

# Table des matières

---

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	1
Références .....	3
<b>Chapitre I : Généralités sur l'optique non linéaire</b>	
Introduction .....	5
I.1. Polarisation de la matière .....	5
I.2. Optique linéaire .....	6
I.3. Optique non linéaire .....	7
I.3.1. Optique non linéaire quadratique .....	8
I.3.2. Les phénomènes de l'ONL de second ordre .....	9
Références .....	14
<b>Chapitre II : Méthodes de chimie quantique</b>	
Introduction .....	15
II.1. Théorie de la fonctionnelle de densité DFT .....	16
a) 1 <sup>er</sup> théorème de Hohenberg et Kohn .....	16
b) 2 <sup>ème</sup> théorème de Hohenberg et Kohn.....	17
II.1.1. Méthode de Kohn et Sham .....	17
II.1.2. Energie d'échange-corrélation .....	18
II.1.3. Fonctionnelle hybride B3LYP .....	19
II.1.4. Fonctionnelle hybride CAM-B3LYP.....	19
II.2. La méthode NBO .....	20
II.3. Les bases d'orbitales atomiques.....	20
Références .....	22

# Table des matières

---

## Chapitre III : Résultats et discussion

Introduction .....	23
III.1. Méthodes de calculs.....	24
III.2. Résultats et discussion.....	24
III.2.1. Etude de l'effet push-pull .....	24
III.2.1.1. Série des systèmes $\pi$ -donneur seul .....	25
III.2.1.2. Série des systèmes $\pi$ -accepteur seul .....	27
III.2.1.3. Série des systèmes donneur- $\pi$ -donneur .....	30
III.2.1.4. Série des systèmes accepteur- $\pi$ -accepteur.....	31
III.2.1.5. Série des systèmes donneur- $\pi$ -accepteur en position para .....	32
III.2.2. Etude de l'effet de longueur du $\pi$ -linker.....	35
III.2.3. Etude de l'effet de la position (ortho, méta, para) du groupement D et A.....	37
III.2.4. Etude de l'effet de l'hétéroatome .....	40
Références .....	42
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>43</b>

## Liste des abréviations

OL	Optique Linéaire
ONL	Optique Non Linéaire
SHG	<i>Second Harmonic Generation</i>
SFG	<i>Sum Frequency Generation</i>
DFG	<i>Difference Frequency Generation</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
B3LYP	<i>Becke 3-Parameter Lee-Yang-Parr</i>
CAM-B3LYP	<i>Coulomb Attenuating Method Becke 3-Parameter Lee-Yang-Parr</i>
NBO	<i>Natural Bond Orbital</i>
$\epsilon_0$	Permittivité du vide
$\mu$	Moment dipolaire
$\mu_0$	Moment dipolaire permanent
$\alpha$	Polarizabilité
$\beta$	Hyperpolarisabilité de premier ordre
$E^{(2)}$	Energie de stabilisation de second ordre
pNA	Para nitro-aniline
esu	<i>Electrostatic units</i>
Laser	<i>Light amplification by stimulated emission of radiation</i>
HOMO	The Highest occupied molecular orbital
LUMO	The Lowest unoccupied molecular orbital

# **INTRODUCTION GENERALE**

# INTRODUCTION GENERALE

---

L'optique est un domaine de la physique qui traite l'interaction entre la lumière et la matière [1]. Si les ondes lumineuses sont de faible intensité et n'interagissent pas entre elles lorsqu'elles pénètrent et se propagent dans un milieu, ceci est le domaine de l'optique linéaire (OL)[2]. Lorsque la lumière devient plus intense (laser), les propriétés optiques du milieu changent, c'est le domaine de l'optique non linéaire (ONL) [3]. On note que la lumière laser doit être suffisamment intense pour pouvoir modifier les propriétés optiques d'un matériau. D'autre part, les ondes lumineuses interagissent entre elles à l'intérieur du matériau actif en ONL[4].

L'optique non linéaire est donc l'étude des phénomènes qui interviennent lors de la modification des propriétés optiques d'un matériau diélectrique en présence d'une onde électromagnétique intense[5]. Ces phénomènes sont dits non linéaires à cause de la modification de la distribution des charges à l'équilibre sous l'effet du champ appliqué. Historiquement, l'apparition du domaine de l'ONL est née avec la découverte de la génération de seconde harmonique (GSH) par Franken et ses collaborateurs en 1961[6], après la découverte du premier laser par Maiman en 1960[7]. Ce groupe de chercheurs ont pu générer, à travers un cristal de quartz, la seconde harmonique à environ 347.2 nm d'un laser à rubis pulsé d'une longueur d'onde de 694.3 nm.

Le domaine de l'ONL ne cesse d'évoluer d'année en année et beaucoup d'efforts sont consentis pour essayer de comprendre les effets non linéaires par de nombreuses études théorique [8-10] et par des applications pratiques[11-15] en citant à titre d'exemple

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

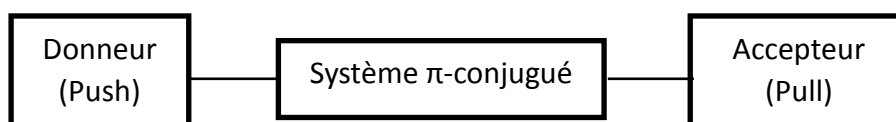
De nombreux matériaux organiques [16], inorganiques[17] et hybrides[18] sont actifs en ONL. **Les matériaux organiques** ont l'avantage d'être plus disponibles et moins chers que les matériaux inorganiques car ils sont faciles à synthétiser et sont caractérisés par leur large domaine de transparence dans l'UV-visible, leur grande susceptibilité non linéaire, leur haute



# INTRODUCTION GENERALE

---

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



**Figure 1.** Réarrangement d'une molécule organique de type push-pull

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

Le manuscrit de ce mémoire est divisé en trois chapitres :

**Chapitre I :** Dans ce chapitre, on présente les notions générales de base sur les propriétés optiques linéaires et non linéaires ainsi que le phénomène de polarisation de la matière et les différents phénomènes de l'ONL.

**Chapitre II :** Ce chapitre consiste en une représentation succincte de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Une description des bases d'orbitales atomiques utilisées 6-31G(d,p) et 6-311++G (d, p) et un bref aperçu sur l'analyse NBO [21] sont également présentés.

**Chapitre III :** Dans ce chapitre, nous présentons et discutons les principaux résultats obtenus pour quelques séries de systèmes dérivés du benzène et du stilbène afin d'analyser l'effet de substituants sur les propriétés optiques non linéaires (hyperpolarisabilité  $\beta$ ).

# INTRODUCTION GENERALE

---

## Références

- [1]Mc Graw-Hill Encyclopedia of Science and Technology,General editor James Trefil. **1993**
- [2] G. H. Wagnière, Linear and Nonlinear Optical Properties of Molecules VCH, Weinheim, , New York, Basel, Cambridge, Tokyo,**1993**.
- [3]P. Gunter, Nonlinear Optical Effects and Materials. Berlin Heidelberg:ed. Springer-Verlag, **2000**
- [4]J.A.Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuinget, P. S. pershen., Phys **1962**, 27,1918
- [5]T. Verbiest, K.Clays, V.Rodriguez, Second-Order Nonlinear Optical Characterization techniques, édité par CRC Press, Taylor et Francis group,**2009**
- [6]P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinrich; Phys. Rev. Letters **1961**, 7,118,
- [7]T. H. Maiman, Nature,**1960**, 187, 493
- [8]N.A. Wazzan, A. Irfan., Organic Electronics **2018**, 12, 63
- [9]S. Alturk, D. Avci, O. Tamer, Y. Atalay., Computational and theoretical Chemistry **2016**, 1, 1100
- [10]A. Garza, O. I. Osman, A. M. Asiri ,G. E. Scuseria, N.A. Wazzan., J. Theor.Chem.Acc.,**2014**,133, 1458
- [11]L. Dalton, A. Harper, A. Ren, F. Wang, G. Todorova, J. Chen, C. Zhang, M. Lee. Ind. Eng. Chem. Res.,**1999**, 38(1),8-33.
- [12]Y. Luo,W. She, S. Wu, F. Zeng, S. Yao. Appl.phys, B:laser and optics,**2005**, 80(1), 77-80.
- [13]M. He,X.C. Yuan, N.Q.Ngo, J.Bu, S.H. Tao. J. Opt. A: Pure and Applied Optics, **2004**:94-97.
- [14]L. d'Auria, J.P. Huignard, C.Slezak, E. Spitz. Appl. Opt.,**1974**, 13(4), 808-818.
- [15]C. Yu, S. Mutlu, P. Selvaganapathy, C.H. Mastrangelo, F. Svec, J.M.J. Frechet. Anal. Chem,**2003**, 75(8), 1958-1961.
- [16]J. Zyss, D. S. Chemla et J.F.Nicoud, J.Chem.phys.,**1981**, 74,4800
- [17]B. Boulanger, J.P. fève, G.marnier, B. Ménaert, X.Cabirol, P.Villeval et C.Bonnin, J. Opt. Soc. Am.B.,**1994**, 5, 750.

# INTRODUCTION GENERALE

---

[18]T. Le Bahers, E. Brémond, I. Ciofini, C.Adamo., *Phys. Chem. Chem. Phys* **2014**,**16**, **28**

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

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

[21]A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Winhold, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899.

# **CHAPITRE I**

## **GENERALITES SUR L'OPTIQUE NON LINEAIRE**

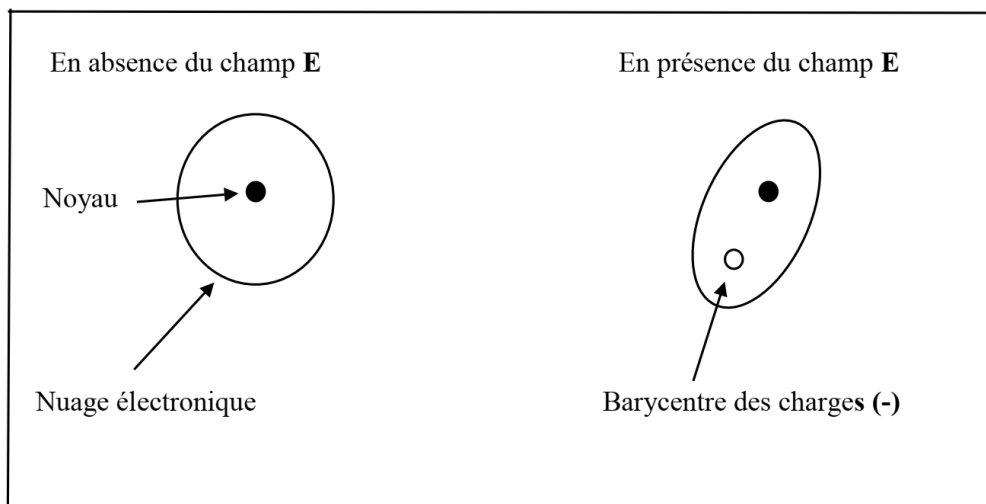
## Introduction :

L'optique linéaire correspond au traitement classique des interactions entre la lumière et la matière sous l'action d'un champ électrique faible [1]. La polarisation induite de la matière est alors linéairement liée à l'intensité du champ exercé, ce qui est traduit par la transmission, l'absorption et la réémission de la lumière [2]. En optique non linéaire, la lumière appliquée est plus intense (le laser par exemple) et traite les phénomènes de seconds et troisièmes ordres qui sont liés au carré et au cube du champ appliqué respectivement [3]. Ces phénomènes ont fait l'objet de recherches intenses par de nombreux plusieurs physiciens, chimistes et ingénieurs en vue de les utiliser dans divers domaines de la vie pratique (médical, militaire, publique, ...) [4-6].

### I.1 Polarisation de la matière

Lorsqu'on applique un champ électrique  $\mathbf{E}$  à un diélectrique (isolant), ce dernier ne provoque pas de courant électrique, mais les charges électriques sont légèrement déplacées de leurs positions initiales, c'est-à-dire on assiste à une déformation du nuage électronique sur de petites distances, il y a alors apparition d'une polarisation induite  $\mathbf{P}$  de la matière [7]. La polarisation est une grandeur physique très importante dans l'étude des propriétés des matériaux diélectriques. C'est la moyenne vectorielle de tous les moments dipolaires contenus dans un volume  $V$  :

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i \quad (1)$$



**Figure I.1 :** Effet du champ électrique  $E$  sur le nuage électronique

A l'échelle microscopique la polarisation de la matière est liée à la polarisabilité  $\alpha$ , l'hyperpolarisabilité notée  $\beta$  (ou polarisabilité d'ordre 2) et la polarisabilité d'ordre 3 notée  $\gamma$ . Elle est proportionnelle aux puissances multiples du champ électrique exercé :

$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E} + \beta \mathbf{E}\mathbf{E} + \gamma \mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E} + \dots \quad (2)$$

A l'échelle macroscopique, la polarisation de la matière est liée à la susceptibilité électrique d'ordre 1 notée  $\chi^{(1)}$ , la susceptibilité d'ordre 2 notée  $\chi^{(2)}$  et à la susceptibilité d'ordre 3 notée  $\chi^{(3)}$ . Elle s'écrit comme un développement en série du champ  $\mathbf{E}$  selon la relation suivante :

$$\mathbf{P} = \chi^{(1)} \mathbf{E} + \chi^{(2)} \mathbf{E}\mathbf{E} + \chi^{(3)} \mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E} + \dots \quad (3)$$

## 1.2. Optique linéaire

L'optique linéaire traite les phénomènes où la réponse du milieu (polarisation induite  $\mathbf{p}$ ) est proportionnelle au champ électrique  $\mathbf{E}$ . Dans ce cas, la polarisation se traduit par la transmission, la diffusion, l'absorption et la réémission de la lumière et le moment dipolaire total s'écrit alors :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \alpha \vec{E} \quad (4)$$

Où  $\mu_0$  est la polarisation statique (le moment dipolaire permanent) et  $\alpha$  la polarisabilité (c'est un tenseur d'ordre 2).

Pour une onde lumineuse de fréquence  $\omega$ , le moment dipolaire s'écrit comme suit :

$$\mu_i(\omega) = \sum_j \alpha_{ij}(\omega) \cdot E_j(\omega) \quad ; \quad i, j = x, y, z \quad (5)$$

Ou encore, en notation matricielle

$$\begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} = \mu_0 + \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$$

$\alpha_{ij} = \frac{\partial \mu_i}{\partial E_j}$  est la composante de la matrice polarisabilité, elle désigne la variation de la composante suivant la direction  $i$  du moment dipolaire par rapport au champ électrique  $\mathbf{E}$  suivant la direction  $j$ .

Selon le principe de symétrie,  $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ , par conséquent le nombre de composantes se réduit à six :  $\alpha_{xx}, \alpha_{xy}, \alpha_{xz}, \alpha_{yy}, \alpha_{yz}, \alpha_{zz}$

La polarisabilité moyenne est le tiers de la trace de la matrice  $\alpha$  :

$$\langle \alpha \rangle = \frac{\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}}{3} \quad (6)$$

### I.3. Optique non linéaire

En présence d'ondes électromagnétiques de très forte intensité (laser puissant), la réponse du milieu n'est plus linéaire. L'optique non linéaire est donc l'ensemble des phénomènes qui résultent de la réponse non linéaire du milieu. Dans ce cas, le moment dipolaire s'exprime en fonction des puissances carrées (ONLQ quadratique), cubiques (ONLC cubique) ou plus de l'intensité  $\mathbf{E}$  de l'onde incidente :

$$\mu_i = \underbrace{\sum_j \alpha_{ij}(\omega) E_j}_{\text{O.L}} + \underbrace{\sum_{j,k} \beta_{ijk}(\omega) E_j E_k}_{\text{O.N.L.Q}} + \underbrace{\sum_{j,k,l} \gamma_{ijkl}(\omega) E_j E_k E_l}_{\text{O.N.L.C}} + \dots ; \quad i, j, k, l = x, y, z \quad (7)$$

Avec,

$$\alpha_{ij}(\omega) = \frac{\partial \mu_i}{\partial E_j}$$

$$\beta_{ijk}(\omega) = \left( \frac{\partial^2 \mu_i}{\partial E_j \partial E_k} \right) \text{ Composante du tenseur hyperpolarisabilité du premier ordre}$$

$$\gamma_{ijkl}(\omega) = \left( \frac{\partial^3 \mu_i}{\partial E_j \partial E_k \partial E_l} \right) \text{ Composante du tenseur hyperpolarisabilité du deuxième ordre}$$

### I.3.1. Optique non linéaire quadratique

L'optique non linéaire quadratique traite les effets de second ordre où la réponse du milieu est proportionnelle au carré du champ électrique. Elle dépend fortement de la symétrie du milieu. En effet, les milieux Centro-symétriques ne sont pas actifs en ONLQ, car en présence de centre d'inversion,  $\beta$  s'annule [8].

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

$$\mu_i = \sum_{j,k} \beta_{ijk}(\omega) E_j E_k \quad (8)$$

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

Selon le principe de symétrie de Kleinman [9],  $\beta_{ijk} = \beta_{ikj}$  ;  $\beta_{ijk} = \beta_{kji}$ .

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

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

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

$$\beta_{tot} = \sqrt{\beta_X^2 + \beta_Y^2 + \beta_Z^2} \quad (9)$$

Avec,

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

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

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



### I.3.2. Les phénomènes de l'ONL de second ordre

Si on considère le cas d'une interaction de la matière avec une onde plane monochromatique, on peut écrire l'amplitude du rayonnement comme suit [9, 10]:

$$\mathbf{E}(\omega_1, \omega_2) = \mathbf{E}_1 \cos(\omega_1 t) + \mathbf{E}_2 \cos(\omega_2 t) \quad (10)$$

Le moment dipolaire induit s'écrira alors :

$$\begin{aligned} \mu_{\omega_3}^{(2)} &= \beta \cdot \mathbf{E}(\omega_1, \omega_2) \cdot \mathbf{E}(\omega_1, \omega_2) \\ &= \beta \mathbf{E}^2(\omega_1, \omega_2) \end{aligned} \quad (11)$$

On déduit pour  $\mathbf{E}^2(\omega_1, \omega_2)$  :

$$\begin{aligned} \mathbf{E}^2(\omega_1, \omega_2) &= \frac{E_1^2}{2} \cos(2\omega_1 t) + \frac{E_2^2}{2} \cos(2\omega_2 t) \\ &\quad + \frac{E_1^2 + E_2^2}{2} + E_1 E_2 \cos[(\omega_1 + \omega_2)t] \\ &\quad + E_1 E_2 \cos[(\omega_1 - \omega_2)t] \end{aligned} \quad (12)$$

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

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

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

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

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

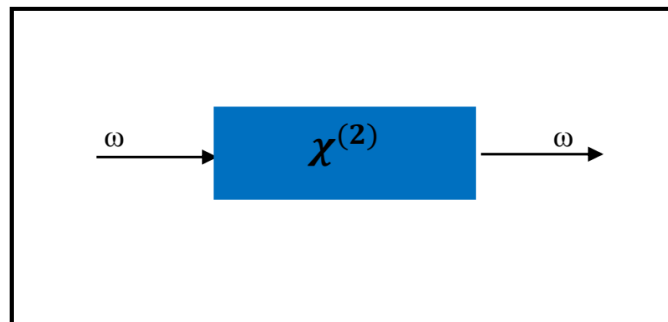
L'équation (12) se simplifie en :

$$E^2(\omega, 0) = \frac{E^2}{2} \cos(2\omega t) + \frac{E_{DC}^2}{2} + \frac{E^2 + E_{DC}^2}{2} + 2EE_{DC} \cos(\omega t) \quad (13)$$

Cette expression comprend trois termes :

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

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



**Figure I.2.** Processus de l'effet Pockels

### La génération de seconde harmonique ( $-2\omega ; \omega, \omega$ )

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

Donc l'équation (12) se simplifie en :

$$E^2(\omega, \omega) = 2E \cos(2\omega t) + 2E^2 \quad (14)$$

Dans ce cas on a deux termes :

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

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

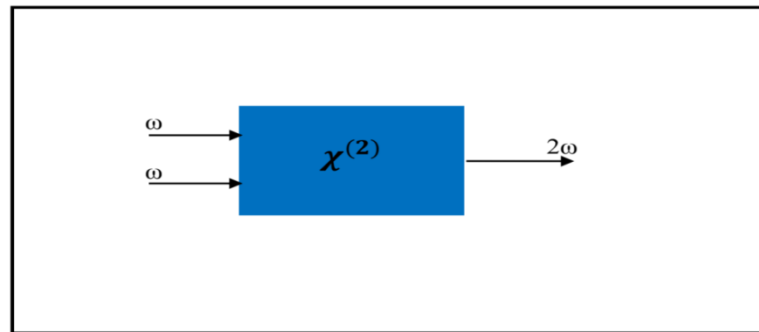


Figure I.3. Processus de la génération de seconde harmonique

Le diagramme suivant représente bien le processus de la GSH :

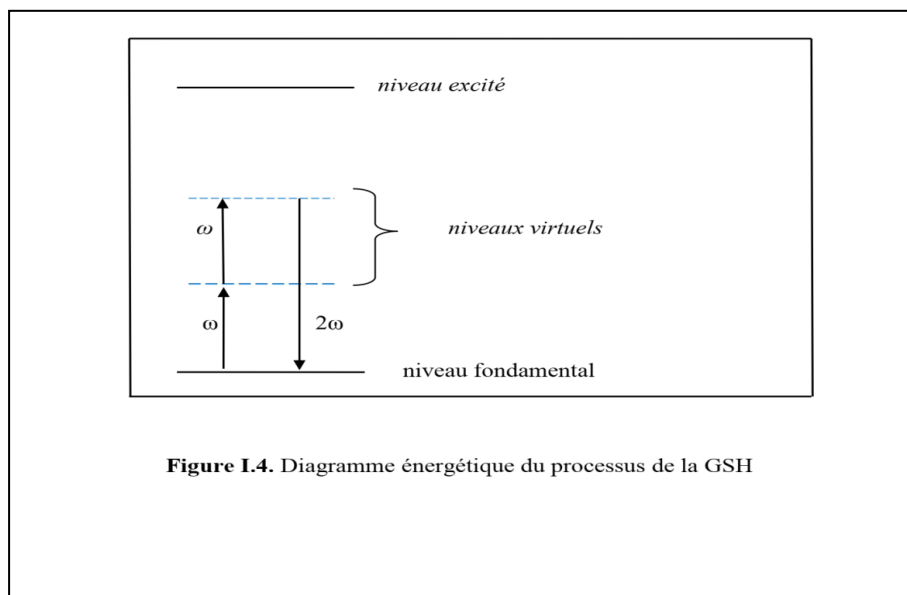


Figure I.4. Diagramme énergétique du processus de la GSH

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

### La génération de fréquence somme

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

La figure ci-dessous représente ce processus :

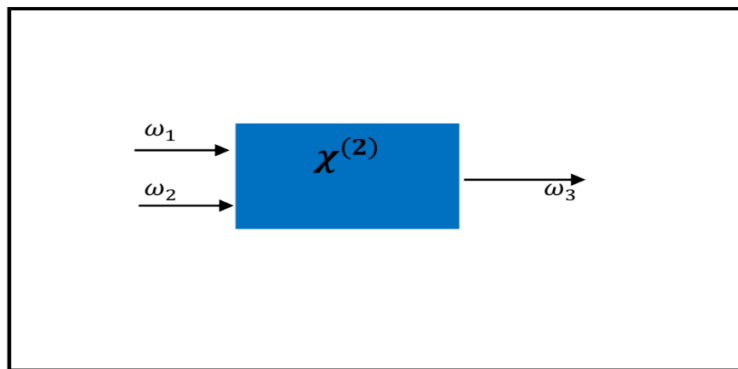


Figure I.5. Processus de la génération de fréquence somme

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

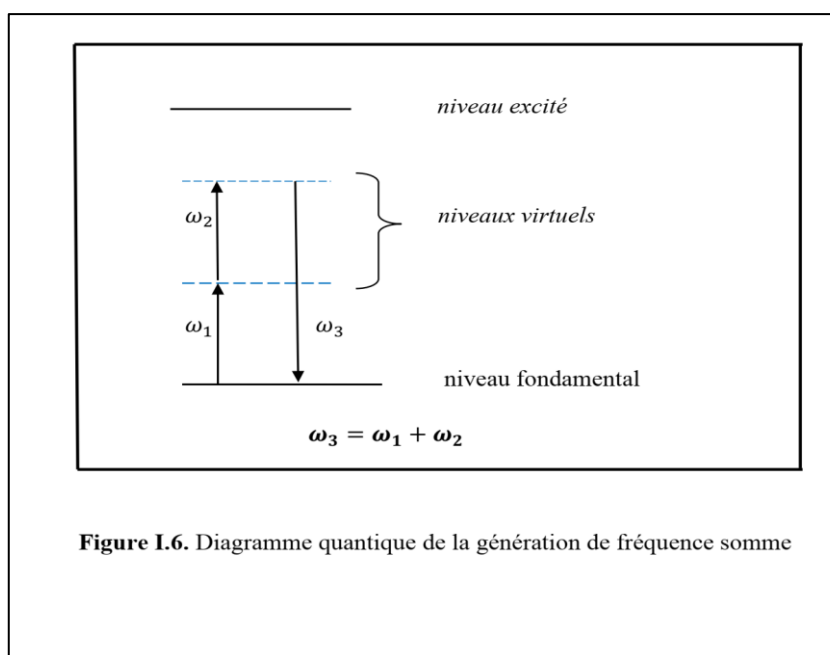
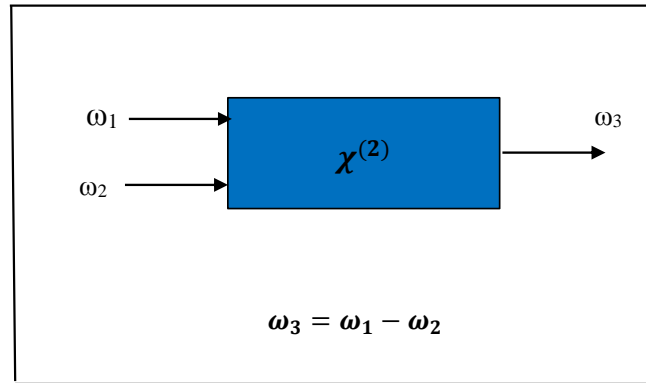


Figure I.6. Diagramme quantique de la génération de fréquence somme

## La génération de fréquence différence

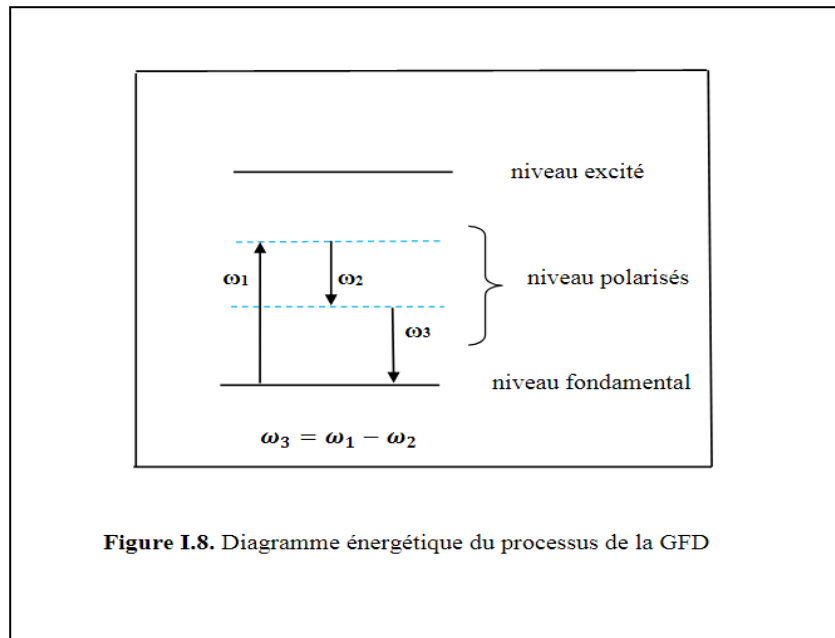
Lorsque deux ondes de fréquence  $\omega_1$  et  $\omega_2$  traversent un milieu non linéaire, il peut se former une onde de fréquence  $\omega_3$  telle que  $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$

La figure ci-dessous représente ce processus :



**Figure I.7.** Processus de la génération de fréquence différence

Le diagramme suivant représente le processus de génération de la fréquence différence



**Figure I.8.** Diagramme énergétique du processus de la GFD

### Références

- [1] P. Kok, B. Lovett Introduction to Optical Quantum Information Processing édité par Cambridge University Press, Cambridge; **2010**
- [2] Fundamentals of Nonlinear Optics, Second Edition by Peter E. Powers, Joseph W. Haus PDF. **2017**
- [3] J. Gao, X. Yu, F. Chen, X. Li, R. Yan, K. Zhang, J. Yu, Y. Wang, Opt. Express, **2009**, 17, 3574–3580
- [4] C. Adachi, C. Jpn. J. Appl. Phys. **2014**, 53, 060101/1–11.
- [5] J. Gibson, A.P Monkman, T.J Penfold, Chem Phys Chem **2016**, 17, 2956–2961.
- [6] T. Meany, M. Gräfe, R. Heilmann, A. PerezLeija, S. Gross, M.J. Steel, M.J. Withford, A. Szameit. Rev., **2015**, 9 (4), 363-384
- [7] R.W. Boyd, *Nonlinear Optics*, édité par Academic Press, **2003**
- [8] D. A. Kleinman, Phys. Rev., **1962**, 126, 1977.
- [9] J. Zyss, I. Ledoux, J.-F. Nicoud, *Molecular Nonlinear Optics: Materials, Physics, and Devices*, édité par Academic Press INC, Boston, **1993**.
- [10] T. Y. Fan, R. L. Byer, IEEE J. Quantum Electron. **1987**, 23, 605–612.

## **CHAPITRE II**

	<h3><b>Méthodes de chimie quantique</b></h3>	
--	--	--

## Chapitre II : Méthodes de chimie quantique

---

### Introduction :

A la fin du 19<sup>ème</sup> et au début du 20<sup>ème</sup> siècle, la mécanique classique se trouvait incapable de décrire correctement le comportement des électrons, noyaux et molécules [1]. Cela a conduit à la naissance de la mécanique quantique qui décrit les phénomènes fondamentaux à l'échelle atomique et moléculaire.

Pour passer d'une approche classique à une approche quantique, on doit utiliser l'équation de Schrödinger c'est à définir un Hamiltonien exprimé par :

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^N \frac{\Delta_k}{M_k} - \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N \frac{Z_k e^2}{r_{ik}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{K=1}^N \sum_{L=1}^N \frac{Z_K Z_L e^2}{R_{KL}}$$

(1)

Cette équation procède cinq termes :

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

Pour traiter les molécules d'une manière quantique on doit résoudre l'équation de Schrödinger [2] :

$$H\psi = E\psi \quad (2)$$

Or la résolution de cette équation n'est possible que pour l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénéoides. Pour cela, il faut fait appel aux méthodes d'approximation. Les méthodes ab initio basées sur les équations de Hartree-Fock- Roothaan constituent le cadre général des méthodes de la chimie quantique. Cependant, ces méthodes présentent l'inconvénient majeur de ne pas tenir de la corrélation électronique. Pour cette raison, ces méthodes ont laissé la place aux méthodes post-SCF (CI, MP2, ...) [3,4] et aux méthodes DFT.



## Chapitre II : Méthodes de chimie quantique

### II.1. Théorie de la fonctionnelle de densité DFT

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

#### a) 1<sup>er</sup> théorème de Hohenberg et Kohn:

*« Pour une molécule à l'état fondamental, l'énergie, la fonction d'onde et toutes les autres propriétés électroniques sont déterminés uniquement par la densité de probabilité électronique  $\rho_0(x, y, z)$  (l'indice 0 signifie l'état fondamental) qui est fonction de trois variables seulement [5]*

L'Hamiltonien s'écrit comme suit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \Delta_i + \sum_{i=1}^n v(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ i < j}}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (3)$$

Avec :

$$v(\mathbf{r}_i) = -\sum_{K=1}^N \frac{Z_K e^2}{r_{iK}} \quad (4)$$

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

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

$$\int \rho_0(\vec{r}) d\vec{r} = n \quad (5)$$

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

$$\begin{aligned} E_0 &= E_0[\rho_0(\mathbf{r})] \\ &= \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{Ne}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] \end{aligned} \quad (6)$$

Avec :

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

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

## Chapitre II : Méthodes de chimie quantique

---

$\overline{V_{ee}[\rho_0]}$  : Valeur moyenne de l'énergie de répulsion électron-électron

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

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

$$\int \rho'(\vec{r}) d\vec{r} = n \quad \text{et} \quad \rho'(\vec{r}) \geq 0 \quad \forall r$$

On aura alors :  $E_0 \leq E[\rho']$  (7)

### II.1.1. Méthode de Kohn et Sham :

La méthode de Kohn et Sham consiste à déterminer  $E_0$  à partir de  $\rho_0$  [6]. Si on considère un système fictif 's' (système de référence) appelé système d'électrons non interagissant avec le même potentiel externe qu'un système d'électrons interagissant  $v_s(\vec{r})$  telle que :

$$\rho_s(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r}) \quad (8)$$

L'Hamiltonien du système de référence s'écrira alors :

$$H_s = \sum_{i=1}^n \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + v_s(\vec{r}_i) \right) = \sum_{i=1}^n h_i^{KS} \quad (9)$$

Avec :

$$h_i^{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + v_s(\vec{r}_i) \quad (10)$$

Pour un électron 'i' on peut écrire :

$$h_i^{KS} \phi_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \phi_i^{KS} \quad (11)$$

Avec :

$\phi_i^{KS}$  : Orbitale de Kohn et Sham pour l'électron 'i' du système de référence.

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

## Chapitre II : Méthodes de chimie quantique

---

### II.1.2. Energie d'échange corrélation :

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

$$\Delta\bar{T}[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] - \bar{T}_s[\rho_0] \quad (12)$$

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

$$\text{et } \Delta\bar{V}_{ee}[\rho_0] = \bar{V}_{ee}[\rho_0] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (13)$$

Représente la différence entre la vraie répulsion électronique et la répulsion coulombienne moyenne entre deux densités ponctuelles.

On écrira alors l'énergie :

$$E[\rho_0] = \bar{T}_s[\rho_0] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \Delta\bar{T}[\rho_0] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho_0] \quad (14)$$

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

$$\bar{E}_{xc}[\rho] = \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \quad (15)$$

#### Remarque :

Plusieurs fonctionnelles DFT ont été proposées dans la littérature. Cependant, l'une des fonctionnelles les plus réussies pour une large gamme de propriétés moléculaires est la fonctionnelle hybride B3LYP.

### II.1.3. Fonctionnelle hybride B3LYP :

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

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{HF} + a_xE_x^{B88} + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_cE_c^{LYP} \quad (16)$$

Les 3 paramètres  $a_0, a_x, a_c$  sont des paramètres ajustés pour reproduire les énergies d'atomisation des molécules telle que [7]:

## Chapitre II : Méthodes de chimie quantique

---

$$a_0 = 0.20 \quad , a_x = 0.72 \quad , a_c = 0.81$$

### II.1.4. Fonctionnelle hybride CAM-B3LYP :

La fonctionnelle hybride **CAM-B3LYP** (Coulombic -Attenuating-B3LYP) a été proposée par Tawada et al. [8]. Elle constitue une correction de la B3LYP à longue portée et elle est définie par l'expression suivante :

$$E_X^{B3} = (1 - \alpha)E_X^{Slater} + \alpha E_X^{HF} + C^{B88} \Delta E_X^{B88} \quad (17)$$

Avec :

$$\alpha = 0.2$$

$$C^{B88} = 0.72 \quad \text{C'est un paramètre semi empirique [9]}$$

$$\Delta E_X^{B88} \quad \text{Le gradient de correction pour l'échange de Becke 1988 [10]}$$

## Chapitre II : Méthodes de chimie quantique

---

### II.2. La méthode NBO :

L'analyse NBO (*Natural Bond Orbitals*) [11] permet d'analyser le transfert de charge intramoléculaire entre les orbitales des donneurs (i) et des accepteurs (j) et également de calculer l'énergie de stabilisation  $E^{(2)}$  due à cette interaction en utilisant la théorie de perturbation de second ordre :

$$E^{(2)} = -n_i^{(0)} \frac{\langle \phi_i^{(0)} / \hat{F} / \phi_{j^*}^{(0)} \rangle^2}{\epsilon_{j^*}^{(0)} - \epsilon_i^{(0)}} \quad (18)$$

Avec :

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

$\hat{F}$  : Opérateur de Fock

### II.4. Les bases d'orbitales atomiques

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

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

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

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

Il existe deux types d'orbitales atomiques

- les STO (orbitale de type Slater) : Elles ont été établies par Slater en 1931 [12] dans le but de reproduire les orbitales numériques de Hartree-Fock :

$$\psi_{n^*,l,m}(r, \theta, \varphi) = N r^{n^*-1} e^{-\xi r} Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (19)$$

Avec :

$n^*$  : nombre quantique principale effectif

$\xi$  : exposant de Slater

## Chapitre II : Méthodes de chimie quantique

---

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

-Les GTO (orbitales de type Gaussian) proposée par Boys en 1951 [13] dans le but de faciliter le calcul d'intégrales moléculaires. En coordonnées cartésiennes (x, y, z), elles s'expriment par :

$$\psi_{GTO} = x^i y^j z^k e^{-\alpha r^2} \quad (20)$$

Avec :

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

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

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

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

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

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

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

## Chapitre II : Méthodes de chimie quantique

---

### Références

- [1] L. de Broglie, *Ann. Phys* **1925**, 3, 22.
- [2] E. Schrödinger, *Ann. Phys. Leipzig.*, **1926**, 76, 361.
- [3] Per E. M. Siegbahn, Institute of Theoretical Physics, University of Stockholm, , *S-113 46* Stockholm, Sweden, **1980** , 1229, 1242
- [4] Chr. Moller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.*, **1934**, 46, 618.
- [5] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, **1964**, 136, B846.
- [6] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **1965**, 140, A1133.
- [7] A. D. Becke, *J. Chem. Phys*, **1993**, 98, 5648.
- [8] T. Yanai et al. *J. Chem. Phys*, **2004**, 39351-57
- [9] A. D. Becke, *J. Chem. Phys*. **1993**, 98, 5648
- [10] A.D. Becke, *Phys. Rev.* **1988**, A38, 098
- [11] A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Winhold, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899.
- [12] J. C. Slater, *J. Chem. Phys.*, **1930**, 36, 57
- [13] S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc.*, **1950**, A200, 542.

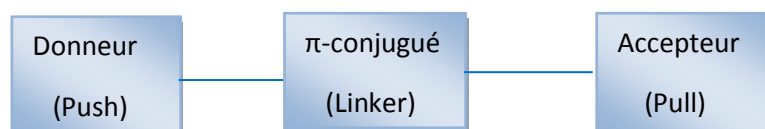
## **CHAPITRE III**

	<b>Résultats et discussion</b>	
--	--------------------------------	--



### Introduction :

Les matériaux actifs en ONL se distinguent par leurs propriétés optiques selon qu'ils soient organiques, inorganiques ou hybrides [1]. Dans ce mémoire, on s'intéresse aux matériaux organiques de type push-pull (pousser-tirer), dont la structure générale est la suivante :



**FIGURE 1 :** Structure d'une molécule de type push-pull

La molécule est alors formée d'un système  $\pi$  conjugué, de part et d'autre sont fixés un groupement donneur et un groupement accepteur d'électrons. Ces molécules ont fait l'objet de recherches grâce à leur fort transfert de charge intramoléculaire et leur hyperpolarisabilité élevée qui favorisent la réponse ONL.

Pour comprendre ces propriétés, nous avons calculé les moments dipolaires, les polarisabilités et les hyperpolarisabilité de plusieurs séries de molécules. Pour mettre en évidence les différents effets et nous avons étudié les séries de molécules suivantes :

Effet push-pull (pousser-tirer) : Série du donneur seul, série de l'accepteur seul, série du système donneur- $\pi$ -donneur, série du système accepteur- $\pi$ -accepteur et série des systèmes donneur- $\pi$ -accepteur.

Effet de la longueur du  $\pi$ -linker : systèmes dérivés du benzène, stilbène, ....

Effet de la position du groupement donneur (ou accepteur) : série de systèmes donneur- $\pi$ -accepteur avec différentes positions (ortho, méta, para) des substituants.

Effet de l'hétéroatome : série des hétérocycles thiophène, furane et pyrrole liés aux groupements nitro et amino en position para.

### III.1. Méthodes de calculs

Les géométries des molécules étudiées ont été optimisées en utilisant le programme Gaussien 09W [2] avec la fonctionnelle hybride CAM-B3LYP [3] combinée à la base 6-31G (d,p) en phase gazeuse, et sans aucune contrainte sur la géométrie. Les résultats obtenus ont été visualisés avec l'interface graphique GaussView 5.0 [4].

Les moments dipolaires totaux  $\mu$ , les polarisabilités  $\alpha$ , ainsi que les hyperpolarisabilité  $\beta$  ont été calculés en utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP et la base 6-311++G(d,p) en phase gazeuse. Nous avons également effectué les calculs NBO avec la même méthode et la même base en phase gazeuse, afin d'exploiter les valeurs de  $E^{(2)}$  (énergie de délocalisation du second ordre) ainsi que les gaps énergétiques  $|E_{LUMO} - E_{HOMO}|$ .

#### Coefficients de conversion :

Les valeurs des moments dipolaires totaux  $\mu$ , polarisabilités  $\alpha$ , ainsi que les hyperpolarisabilité de premier ordre  $\beta$  sont calculées avec les formules données dans le chapitre I. Elles sont extraites à partir des fichiers output en (u.a) puis converties en Debye (pour le moment dipolaire) et en unité électrostatique (esu) pour  $\alpha$  et  $\beta$ , et ce, en utilisant les coefficients suivants [5] :

$$\mu : 1 \text{ u.a} = 2.54177 \text{ Debye}$$

$$\alpha : 1 \text{ u.a} = 0.1482 * 10^{-24} \text{ esu}$$

$$\beta : 1 \text{ u.a} = 8.6393 * 10^{-33} \text{ esu}$$

### III.2. Résultats et discussion

#### III.2.1. Etude de l'effet push-pull

Pour comprendre l'effet push-pull, nous avons calculé les propriétés ONL des séries du donneur seul, de l'accepteur seul, donneur- $\pi$ -donneur, accepteur- $\pi$ -accepteur et donneur- $\pi$ -accepteur. Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux suivants :

III.2.1.1. Série des systèmes  $\pi$ -donneur seul

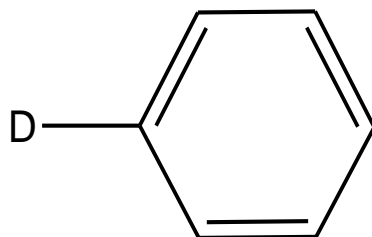


FIGURE 2. Système- $\pi$  + donneur seul

Tableau1. Lemoment dipolaire total ( $\mu_{tot}$  en Debye), la polarisabilité ( $\alpha 10^{-24}$  esu), le gap HOMO-LUMO (en eV), l'hyperpolarisabilité totale ( $\beta_{tot} 10^{-30}$  esu)

D	$\mu_{tot}$ (D)	$\alpha$ ( $10^{-24}$ esu)	$E_{(HOMO)}$ (u.a)	$E_{(LUMO)}$ (u.a)	Gap H-L (eV)	$\beta_{tot}$ ( $10^{-30}$ esu)	$\beta_{exp}^{[6]}$ ( $10^{-30}$ esu)
H	0.00	9.67	-0.31331	0.01612	8.96	0.00	0.00
CH <sub>3</sub>	0.40	11.62	-0.29991	0.01509	8.57	0.51	<0.2
OCH <sub>3</sub>	1.38	12.34	-0.28119	0.01300	8.00	2.26	<0.2
NH <sub>2</sub>	1.55	11.36	-0.26428	0.01202	7.51	2.74	0.55
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.92	15.28	-0.24712	0.01084	7.02	3.63	1.10

Valeurs expérimentales [5]

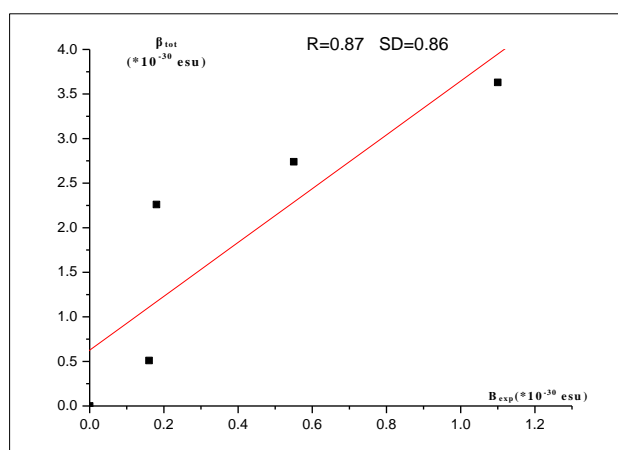


FIGURE 3. Régression linéaire entre les hyperpolarisabilités totale et expérimentale

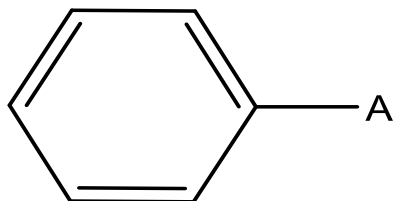
### Chapitre III : Résultats et discussion

---

Pour montrer l'effet du donneur seule cinq molécules ont été étudiées on augmente la force du donneur ( $H < CH_3 < OCH_3 < NH_2 < N(CH_3)_2$ ). Les résultats donnés dans le tableau 1 montrent que :

- Le moment dipolaire et la polarisabilité augmentent avec la force du groupement donneur d'électrons.
- Les gaps HOMO-LUMO diminuent au fur et à mesure que la force du donneur augmente.
- Les valeurs calculées des hyperpolarisabilités sont cohérentes avec les gaps énergétiques et bon en accord avec celles obtenues expérimentalement (même tendance) ce qui est confirmé avec la figure 3.
- En outre, les valeurs de  $\beta$  sont relativement faibles car le transfert de charge est pratiquement faible.
- Pour le benzène, molécule centrosymétrique, l'hyperpolarisabilité est nulle.

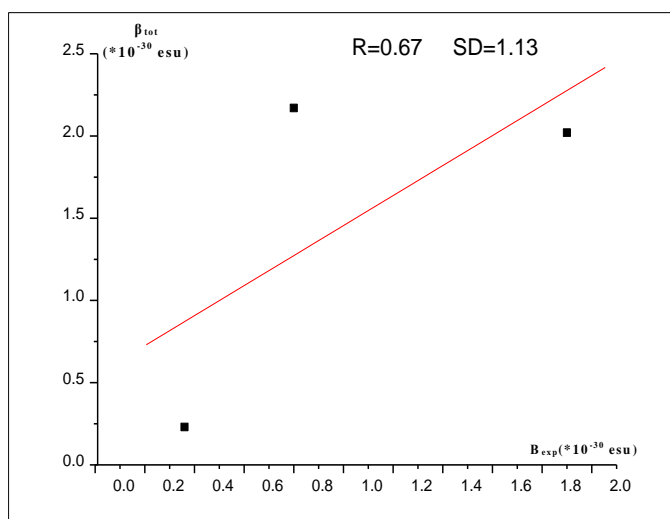
### III.2.1.2. Série des systèmes $\pi$ -accepteur seul



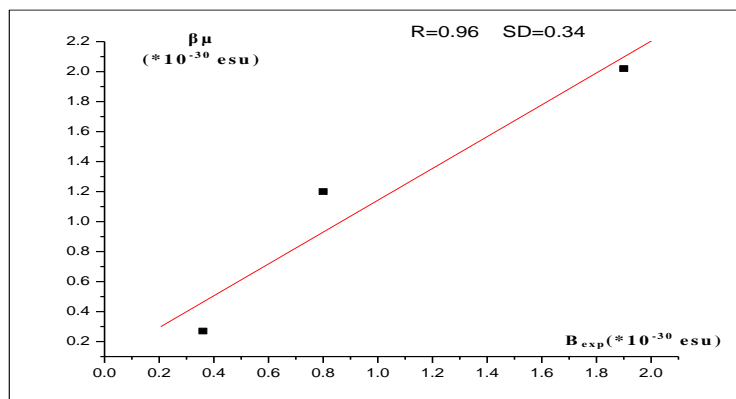
**FIGURE 4.** Système- $\pi$  + accepteur seul

**Tableau2.** Le moment dipolaire total (en Debye), la polarisabilité ( $10^{-24}$ esu), l'hyperpolarisabilité totale ( $10^{-30}$ esu), le gap HOMO-LUMO (en eV), composantes de  $\beta$  suivant la direction x ( $\beta_{xxx}$ ) ( $10^{-30}$ esu), la projection d'hyperpolarisabilité sur le vecteur moment dipolaire  $\beta_{\mu}$  ( $10^{-30}$ esu), et hyperpolarisabilité parallèle a l'axe (Oz) $\beta_{||}$  ( $10^{-30}$ esu).

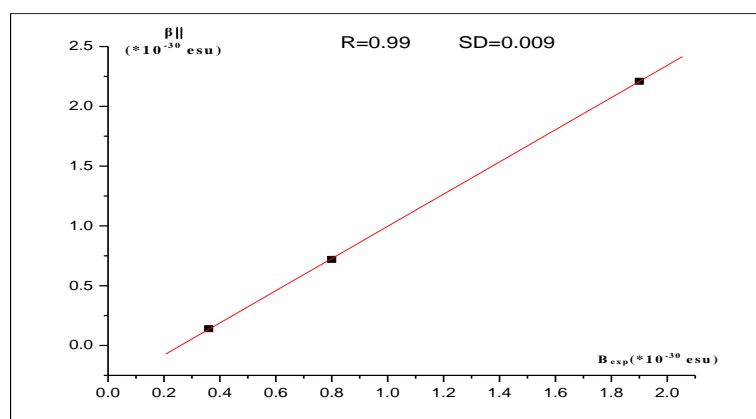
A	$\mu_{\text{tot}}$ (D)	$\alpha$ ( $10^{-24}$ esu)	Gap <sub>H-L</sub> (eV)	$\beta_{\text{tot}}$ ( $10^{-30}$ esu)	$\beta_{\text{xxx}}$ ( $10^{-30}$ esu)	$\beta_{\mu}$ ( $10^{-30}$ esu)	$\beta_{  }$ ( $10^{-30}$ esu)	$\beta_{\text{exp}}^{[6]}$ ( $10^{-30}$ esu)
CN	4.76	12.14	8.45	0.23	0.44	0.27	0.14	0.36
CHO	3.51	12.08	8.07	2.17	1.73	1.20	0.72	0.80
NO <sub>2</sub>	4.92	12.17	7.78	2.02	1.74	2.02	2.21	1.90



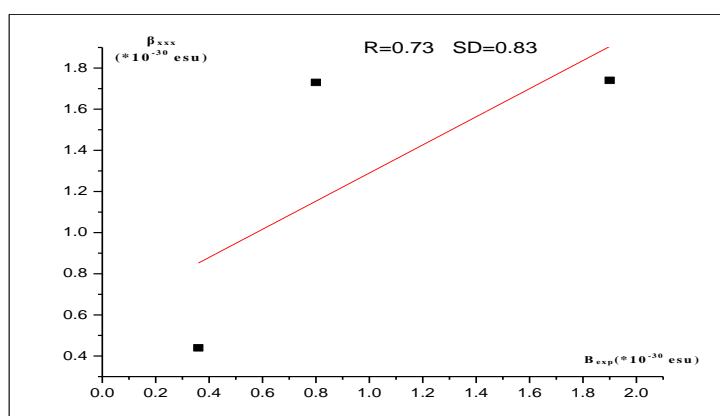
**FIGURE 5.** Régression linéaire entre les hyperpolarisabilités totale et expérimentale



**FIGURE 6.** Régression linéaire entre les hyperpolarisabilités  $\beta_{\mu}$  et  $\beta$  expérimentale



**FIGURE 7.** Régression linéaire entre les hyperpolarisabilités parallèle  $\beta_{||}$  et  $\beta$  expérimentale



**FIGURE 8.** Régression linéaire entre la composante d'hyperpolarisabilités suivant la direction x ( $\beta_{xxx}$ ) et  $\beta_{exp}$

### Chapitre III : Résultats et discussion

---

Pour montrer l'effet de l'accepteur seule, trois molécules ont été traitées en augmentant la force de l'accepteur  $CN < CHO < NO_2$  et les résultats présentés dans le tableau 2 montrent que :

- Lorsque la force du groupement accepteur augmente, le gap énergétique H-L augmente.
- Les hyperpolarisabilités totales ne sont pas corrélées avec l'augmentation du gap H-L et les résultats obtenus expérimentalement ce qui est illustré dans la figure 5, pour cela on a calculé la composante majoritaire du tenseur hyperpolarisabilité  $\beta_{xxx}$ , sa projection sur le vecteur moment dipolaire  $\beta_{\mu}$ , et celle parallèle à Oz  $\beta_{||}$  pour les trois molécules et on a remarqué une augmentation de ces paramètres avec l'augmentation de la force du donneur qui sont en parfait accord avec le gap énergétique et les valeurs expérimentales comme le montre les figures 6,7,8.

III.2.1.3.Série des systèmes donneur- $\pi$ -donneur

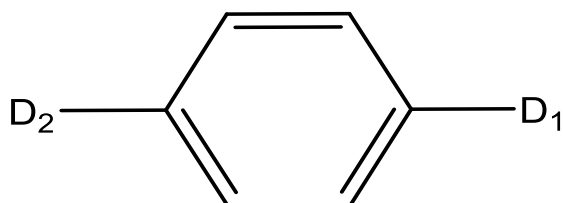


FIGURE 9. Système donneur- $\pi$ -donneur

**Tableau 3.** Valeurs du moment dipolaire total (en Debye), la polarisabilité ( $10^{-24}$ esu), les énergies des HOMO et LUMO (en u.a.), les gaps H-L(en eV) ainsi que l'hyperpolarisabilité totale ( $10^{-30}$ esu)

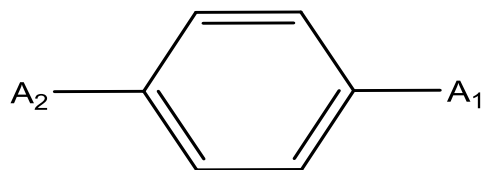
D1	D2	$\mu$ (D)	$\alpha$ ( $10^{-24}$ esu)	$E_{\text{(HOMO)}}$ (u.a)	$E_{\text{(LUMO)}}$ (u.a)	Gap H-L (eV)	$\beta_{\text{tot}}$ ( $10^{-30}$ esu)
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	0.00	15.05	-0.25859	0.01333	8.89	0.00
	NH <sub>2</sub>	1.54	13.91	-0.25990	0.01121	8.07	2.28
	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.28	17.92	-0.24233	0.01224	8.04	2.61

A partir des résultats dressés dans le tableau 3, on remarque que :

- Pour la première molécule, totalement symétrique, le moment dipolaire et l'hyperpolarisabilité sont nuls. En plus, elle possède la plus grande valeur du gap énergétique.
- Cependant, lorsqu'un groupement donneur différent est fixé sur l'autre côté D2, on remarque une diminution du gaps HOMO-LUMO et une augmentation des propriétés optiques en fonction de la force du D2(OCH<sub>3</sub><NH<sub>2</sub><N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). En d'autres termes, la polarisation de la molécule devient plus importante si cette dernière est moins symétrique.



### III.2.1.4. Série des systèmes accepteur- $\pi$ -accepteur



**FIGURE 10.** Système accepteur- $\pi$ -accepteur

**Tableau 4** valeurs du moment dipolaire total (en Debye), la polarisabilité ( $10^{-24}$ esu), les énergies des HOMO et LUMO (en u.a.), les gaps H-L(en eV) ainsi que l'hyperpolarisabilité totale ( $10^{-30}$ esu)

A1	A2	$\mu_{\text{tot}}$ (D)	$\alpha$ ( $10^{-24}$ esu)	$E_{\text{(HOMO)}}$ (u.a)	$E_{\text{(LUMO)}}$ (u.a)	Gap H-L (eV)	$\beta_{\text{tot}}$ ( $10^{-30}$ esu)
CN	CN	0.00	14.94	-0.34933	-0.06242	8.02	0.00
	CHO	2.66	14.81	-0.34623	-0.06612	7.81	3.09
	NO <sub>2</sub>	0.25	14.87	-0.36405	-0.08702	7.61	3.54

A partir des résultats dressés dans le tableau 4, on remarque que pour la première molécule, centrosymétrique, le moment dipolaire et l'hyperpolarisabilité sont nuls. En plus, elle possède la plus grande valeur du gap énergétique. Cependant, lorsqu'on a fixé un groupement accepteur A1 d'un côté et augmenté la force de l'accepteur A2(CN<CHO< NO<sub>2</sub>) qui est fixé sur l'autre côté, on remarque une diminution du gap HOMO-LUMO (augmentation de l'énergie HOMO et diminution de l'énergie LUMO) ce qui implique une augmentation des propriétés optiques.

III.2.1.5.Série des systèmes donneur- $\pi$ -accepteur en position para

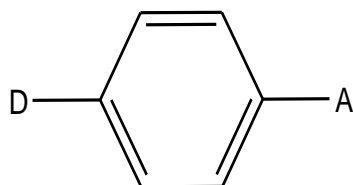
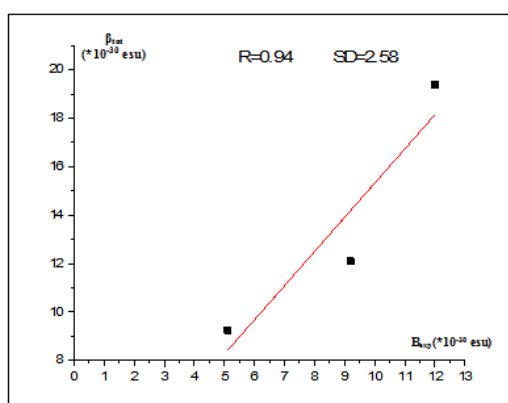


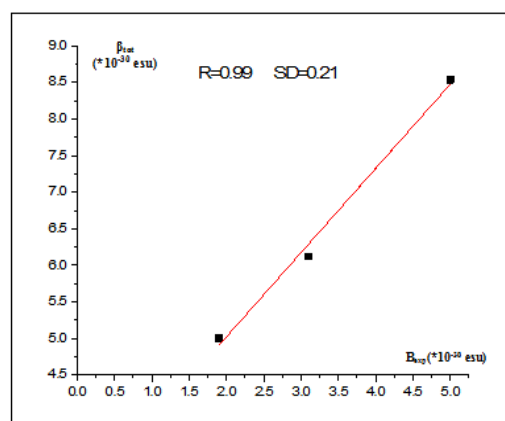
FIGURE 11. Système donneur- $\pi$ -accepteur

Tableau 5a. Le moment dipolaire total (en Debye), la polarisabilité ( $10^{-24}$ esu), les énergies des HOMO et LUMO (en u.a.), les gaps H-L(en eV) ainsi que l'hyperpolarisabilité totale.

	A	D	$\mu_{tot}$ (D)	$\alpha$ ( $10^{-24}$ esu)	$E_{(HOMO)}$ (u.a)	$E_{(LUMO)}$ (u.a)	Gap H-L (eV)	$\beta_{tot}$ ( $10^{-30}$ esu)	$\beta_{exp}^{[6]}$ ( $10^{-30}$ esu)
G1	NO <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	6.19	15.30	-0.31382	-0.05123	7.14	9.26	5.10
		NH <sub>2</sub>	7.23	14.50	-0.29426	-0.04511	6.78	12.10	9.20
		N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	8.32	18.79	-0.27507	-0.03997	6.39	19.39	12.00
G2	CHO	OCH <sub>3</sub>	3.98	15.12	-0.29752	-0.02188	7.50	7.61	2.20
		NH <sub>2</sub>	5.49	14.29	-0.27991	-0.01525	7.20	9.49	-
		N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6.45	18.52	-0.26211	-0.00971	6.87	14.50	6.30
G3	CN	OCH <sub>3</sub>	5.88	15.10	-0.30202	-0.00816	7.99	5.01	1.90
		NH <sub>2</sub>	6.79	14.19	-0.28426	-0.00344	7.63	6.12	3.10
		N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7.82	18.35	-0.26624	0.00019	7.25	8.54	5.00



Groupe 1



Groupe3

FIGURE 12. Régression linéaire entre les hyperpolarisabilités totale et expérimentale

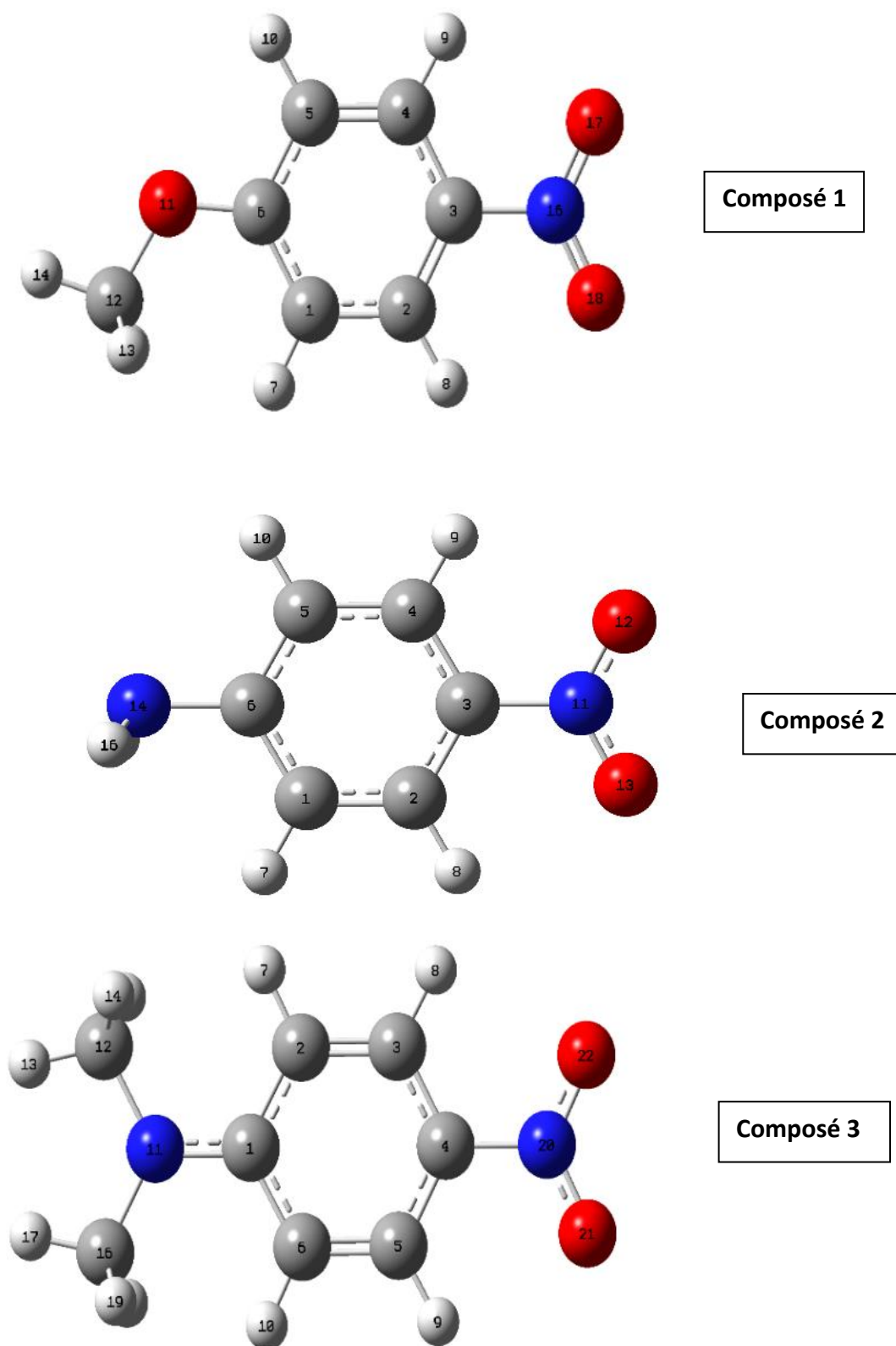


FIGURE 13. Structures moléculaires des composés 1, 2 et 3

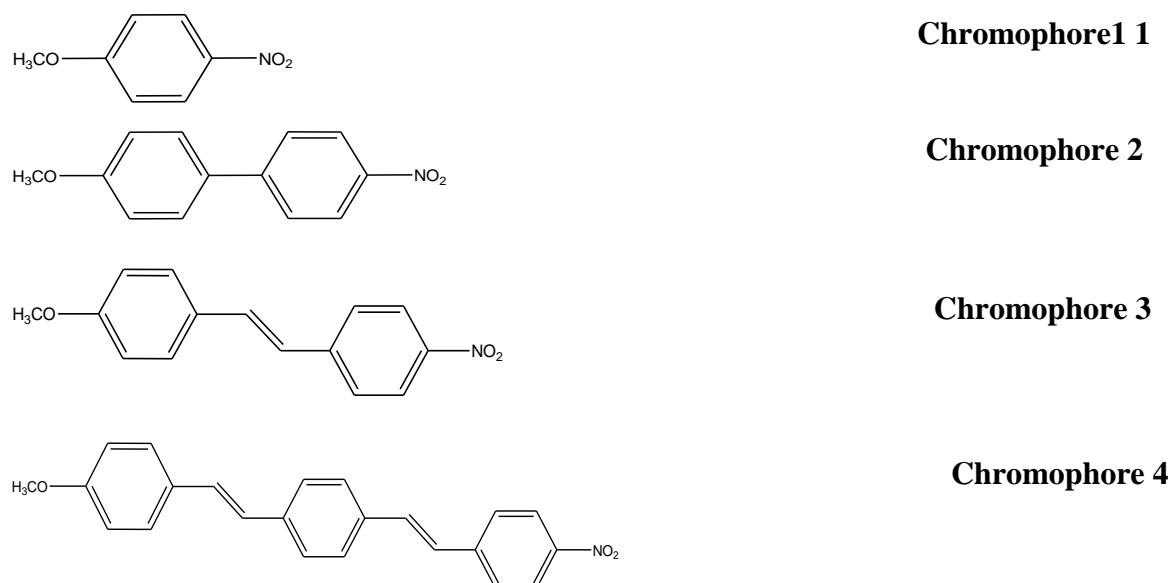
**Tableau 5b.** Energies de stabilisation  $E^{(2)}$  en kcal/mol

Composé	Donneur (i)	Accepteur (j)	$E^{(2)}$ (kcal/mol)	$E^{(2)}_{tot}$ (kcal/mol)
<b>Composé 1</b> <b>D=OMe</b> <b>A=NO<sub>2</sub></b>	LP(1)O11	$\pi^*(C5-C6)$	36.17	111.64
	$\pi(C5-C6)$	$\pi^*(C3-C4)$	43.77	
	$\pi(C3-C4)$	$\pi^*(N16-O17)$	31.70	
<b>Composé 2</b> <b>D=NH<sub>2</sub></b> <b>A=NO<sub>2</sub></b>	LP(1)N14	$\pi^*(C5-C6)$	42.65	125.32
	$\pi(C5-C6)$	$\pi^*(C3-C4)$	45.56	
	$\pi(C3-C4)$	$\pi^*(N11-O13)$	37.11	
<b>Composé 3</b> <b>D=NMe<sub>2</sub></b> <b>A=NO<sub>2</sub></b>	LP(1)N11	$\pi^*(C1-C2)$	60.88	142.02
	$\pi(C1-C2)$	$\pi^*(C3-C4)$	46.37	
	$\pi(C3-C4)$	$\pi^*(N20-O22)$	34.75	

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à quelques systèmes D-système- $\pi$ -A où les groupements D et A sont en position para.

- En fixant le groupement accepteur, et en faisant varier le donneur d'électrons, les résultats obtenus montrent que le moment dipolaire total et l'hyperpolarisabilité augmentent avec la force du donneur d'électrons, conformément aux valeurs calculées des gaps HOMO-LUMO et aux données expérimentales.
- En plus de l'analyse des orbitales moléculaires frontières, nous avons effectué une analyse NBO pour expliquer cette tendance. En considérant les composés 1, 2 et 3 représentés ci-dessus, les interactions sélectionnées de type  $n \rightarrow \pi^*$  et  $\pi \rightarrow \pi^*$  confirment bien la tendance observée dans la réponse ONL. C'est-à-dire, l'énergie de stabilisation totale augmente bien avec la force du groupement donneur.

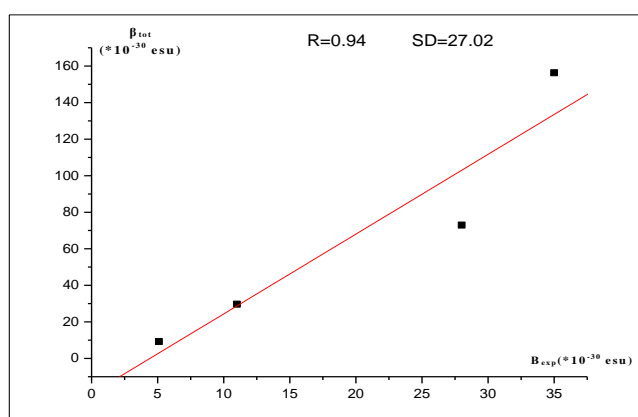
### III.2.2. Etude de l'effet de la longueur du $\pi$ -linker



**FIGURE 14.** Systèmes étudiés

**Tableau 8.** Le moment dipolaire total (en Debye), la polarisabilité ( $10^{-24}$ esu), les énergies des HOMO et LUMO (en u.a.), les gaps H-L(en eV) ainsi que l'hyperpolarisabilité totale (en esu).

	$\mu_{\text{tot}}$ (D)	$\alpha$ ( $10^{-24}$ esu)	$E_{\text{(HOMO)}}$ (u.a)	$E_{\text{(LUMO)}}$ (u.a)	Gap H-L (eV)	$\beta_{\text{tot}}$ ( $10^{-30}$ esu)	$\beta_{\text{exp}}^{[6]}$ ( $10^{-30}$ esu)
<b>Chromophore 1</b>	6.19	15.30	-0.31382	-0.05123	7.14	9.26	5.10
<b>Chromophore 2</b>	6.82	27.02	-0.28550	-0.05779	6.19	29.72	11.0
<b>Chromophore 3</b>	7.67	34.72	-0.26878	-0.06275	5.60	72.95	28.0
<b>Chromophore 4</b>	8.15	56.88	-0.25298	-0.06672	5.07	156.3	35.0



**FIGURE 15.** Régression linéaire entre les hyperpolarisabilités totale et expérimentale

### Chapitre III : Résultats et discussion

---

Afin de montrer l'effet de la longueur et la nature du système- $\pi$  sur les propriétés ONL, nous avons étudié quelques molécules où on a fixé les groupements donneur ( $\text{OCH}_3$ ) et accepteur ( $\text{NO}_2$ ) d'électrons.

Les résultats obtenus (Tableau 8) sont cohérents avec l'expérience et montrent bien que plus la chaîne conjuguée est longue plus ces propriétés deviennent importantes.

III.2.2. Etude de l'effet de la position (ortho, méta, para) des groupements D et A

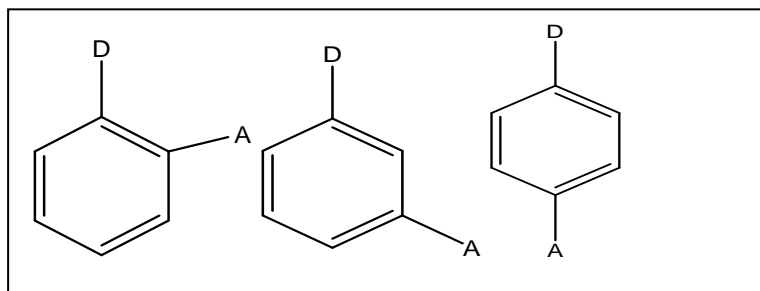


FIGURE 16. Système donneur- $\pi$ -accepteur en position (ortho, méta, para)

Tableau 6.a. valeurs du moment dipolaire total (en Debye), la polarisabilité ( $10^{-24}$ esu), l'hyperpolarisabilité totale ( $10^{-30}$ esu), le gap HOMO-LUMO (e

Ortho		$\mu_{\text{tot}}$ (D)	A ( $10^{-24}$ esu)	E(HOMO) (u.a)	E(LUMO) (u.a)	Gap H-L (eV)	$\beta_{\text{tot}}$ ( $10^{-30}$ esu)	$\beta_{\text{exp}}^{[6]}$ ( $10^{-30}$ esu)
NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	4.66	14.10	-0.33203	-0.05442	7.55	1.83	1.0
	OCH <sub>3</sub>	6.01	14.99	-0.31036	-0.04569	7.20	1.98	1.4
	NH <sub>2</sub>	5.05	14.24	-0.28757	-0.05239	6.40	4.11	2.5
Méta								
NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	5.27	14.13	-0.33162	-0.05726	7.46	2.61	1.5
	OCH <sub>3</sub>	4.24	14.89	-0.31012	-0.05896	6.83	4.30	1.6
	NH <sub>2</sub>	5.85	13.93	-0.29114	-0.05453	6.44	4.39	1.9
Para								
NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	5.61	14.31	-0.33509	-0.05536	7.61	4.61	2.1
	OCH <sub>3</sub>	5.17	14.93	-0.31382	-0.05123	7.14	5.30	5.1
	NH <sub>2</sub>	7.23	14.50	-0.29426	-0.04511	6.78	12.1	9.2

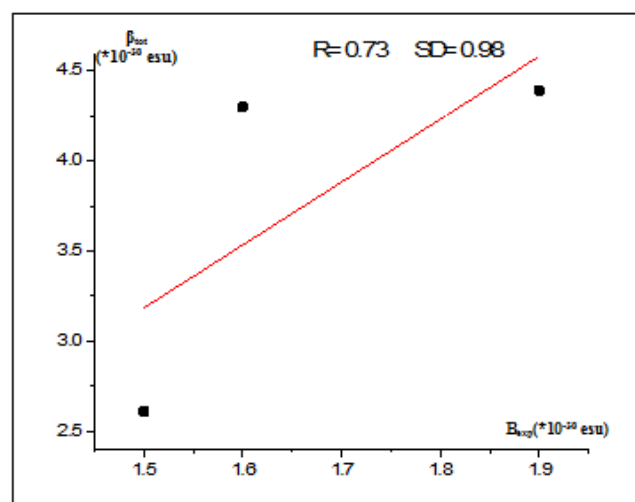
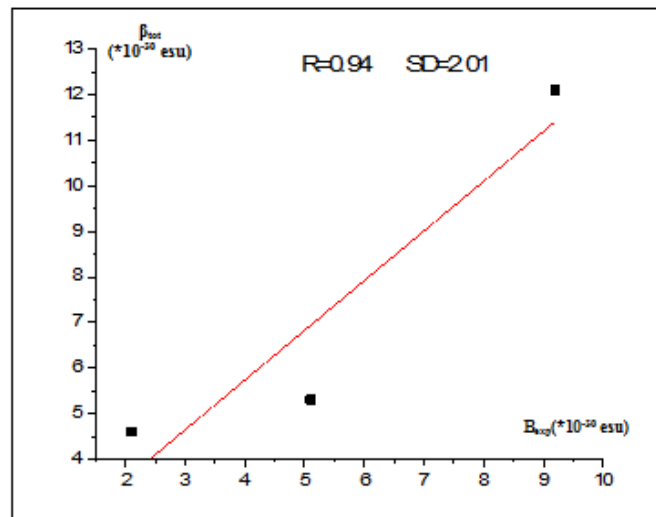
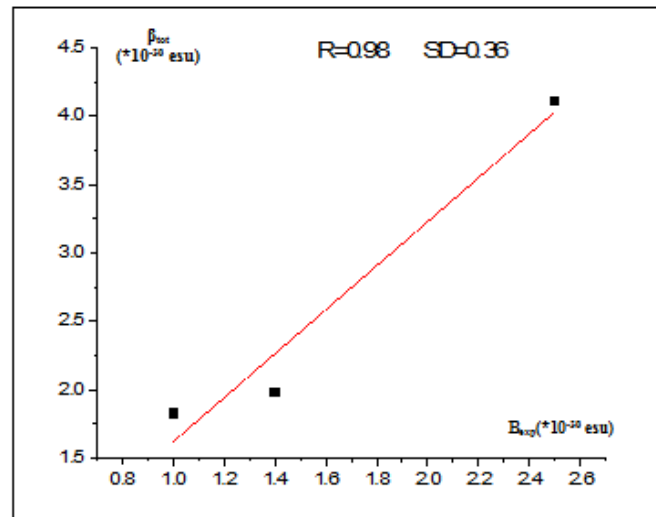


FIGURE 17. Régression linéaire entre les hyperpolarisabilités totale et expérimentale



### Chapitre III : Résultats et discussion

---

Pour montrer l'effet de la position des substituants sur l'hyperpolarisabilité, nous avons étudié neuf systèmes moléculaires dont trois en position ortho, trois en position méta et trois en position para. Les résultats obtenus pour le moment dipolaire total, la polarisabilité, l'hyperpolarisabilité première ainsi que le gap énergétique sont résumés dans le **tableau 6a**.

Ces derniers montrent que les propriétés ONL sont nettement supérieures dans le cas où les groupements D et A sont en position para. Par contre la réponse ONL est pratiquement la même dans les deux positions ortho et méta des substituants. Donc on peut établir le classement suivant : para >> méta ≈ ortho.

D'autre part, nous avons obtenu cette même tendance en étudiant les états excités de trois systèmes en position ortho, méta et para, et ce en nous basant sur le '*two-states model*'.

Selon le modèle classique à deux niveaux proposés par Oudar et Chemla [7-9], l'hyperpolarisabilité moléculaire  $\beta$  est liée à trois propriétés électroniques qui décrivent le transfert de charge du donneur vers l'accepteur via le  $\pi$ -linker. Elle est donnée par l'équation suivante :

$$\beta \propto \frac{\Delta\mu_{EG} * f_{os}}{E_{EG}^3}$$

Où

$\Delta\mu_{EG}$  est la différence du moment dipolaire entre l'état excité  $\mu_E$  et l'état fondamental  $\mu_G$

$E_{EG}$  est l'énergie de transition optique entre l'état fondamental vers l'état excité le plus bas.

$f_{os}$  est la force d'oscillateur associé à cette transition

### Chapitre III : Résultats et discussion

**Tableau 6.b.** Moment dipolaire (en debye) à l'état fondamental ( $\mu_{GS}$ ), à l'état excité ( $\mu_{ES}$ ) ainsi que la différence entre les deux ( $\Delta\mu$ ), la force d'oscillateur, l'énergie de transition ( $E_{EG}$ ) et l'hyperpolarisabilité totale ( $10^{-30}$ esu)

X	$\mu_{GS}(D)$	$\mu_{ES}(D)$	$\Delta\mu(D)$	$f_{os}$	$E_{eg} (eV)$	$\Delta\mu*f/E^3(*10^{-3})$	$\beta_{exp}^{[6]}(*10^{-30}esu)$
mNA	5.65	7.28	1.63	0.120	5.06	1.517	1.9
oNA	4.74	5.37	0.63	0.251	4.44	1.789	2.5
pNA	7.11	8.48	1.37	0.563	5.50	4.610	9.2

D'après ce modèle, l'influence des différents substituants sur les valeurs de  $\beta$  peut être analysée à partir des trois propriétés électroniques séparément.

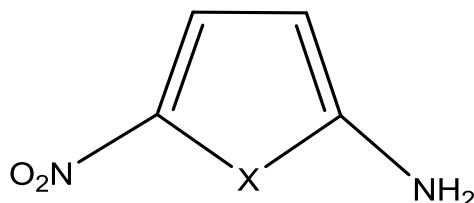
En effet, on remarque que l'augmentation de la réponse ONL peut être augmentée avec l'abaissement de l'énergie de transition ou l'augmentation de la variation de moment de transition  $\Delta\mu_{GS}$  ou la force de l'oscillateur  $f_{os}$ .

**Classement théorique :** pNA >oNA >mNA

**Classement expérimental :** pNA >oNA >mNA

### III.2.4. Etude de l'effet de l'hétéroatome

Dans cette partie, nous avons étudié l'effet de l'hétérocycle sur l'hyperpolarisabilité



**FIGURE 18.** Système donneur-hétérocycle-accepteur X=S,O,N

**Tableau 7.** Moment dipolaire (en debye) à l'état fondamental ( $\mu_{GS}$ ), à l'état excité ( $\mu_{ES}$ ) ainsi que la différence entre les deux ( $\Delta\mu$ ), la force d'oscillateur, l'énergie de transition ( $E_{EG}$ ) et l'hyperpolarisabilité totale ( $10^{-30}$ esu)

X	$\mu_{GS}(D)$	$\mu_{ES}(D)$	$\Delta\mu(D)$	$f_{os}$	$E_{eg} (eV)$	$\Delta\mu * f/E^3 (*10^{-3})$	$\beta_{tot} (u.a)$
S	7.45	9.50	2.05	0.064	3.43	3.240	1388.77
O	7.15	8.01	0.85	0.381	4.95	2.680	1339.13
N	6.89	5.83	-1.06	0.002	4.41	0.003	1321.85
pNA	7.11	8.48	1.37	0.563	5.50	4.610	1401.22
D-C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> -A	8,93	11.96	3.02	0.67	5.57	11.82	2162.70

### Chapitre III : Résultats et discussion

---

Les résultats obtenus (Tableau 7), aussi bien  $\beta_{\text{tot}}$  et  $\beta_{\text{CT}}$  (obtenus avec la méthode CIS/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(d)) montrent que la réponse ONL augmente avec l'augmentation de la quantité  $\frac{\Delta\mu_{EG} * f_{os}}{E_{EG}^3}$

En d'autres termes, l'hyperpolarisabilité du premier ordre augmente si

- La variation du moment dipolaire entre l'état fondamental et l'état excité est importante (i.e. une forte séparation de charge)
- La force d'oscillateur est grande (i.e. l'intensité de la transition est forte)
- L'énergie de transition est faible (i.e. la transition est facilitée énergétiquement)

En absence de données expérimentales pour cette série, nous avons établi le classement théorique (une prédiction) comme suit :

**D-C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>-A > pNA > Hétérocycle (X=S) > Hétérocycle (X=O) > Hétérocycle (X=N)**

#### Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les effets des groupements donneurs et accepteurs d'électrons sur l'hyperpolarisabilité de quelques molécules organiques. Nous avons en particulier, examiné les effets de la nature, de la force et de la position de ces groupements. Les résultats obtenus, montrent que la réponse ONL dépend de ces trois facteurs simultanément ou séparément. Le transfert de charge intramoléculaire dépend aussi de la nature et de la longueur du  $\pi$ -linker ; en effet les résultats montrent que l'hyperpolarisabilité est directement liée à la longueur de la chaîne conjuguée.

Notons que pour aboutir à ces résultats nous avons calculé les hyperpolarisabilités totales, les moments dipolaires et les polarisabilités moyennes. D'autre part, l'examen des orbitales moléculaires frontières et l'analyse NBO nous ont permis de consolider les résultats obtenus. Aussi, pour compléter notre étude, nous avons étudié les états excités de quelques systèmes en considérant les moments dipolaires des états fondamental et excité ainsi que la différence  $\Delta\mu$  pour expliquer la séparation de charge.

#### Références :

- [1] Anne-Lise Roy, Murielle Chavarot, Éric Rose, Françoise Rose-Munch, André-Jean Attias, David Kréher, Jean-Louis Fave, Christophe Kamierszky, *C. R. Chimie*.**2005**, 8, 1256.
- [2] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2010**.
- [3] T. Yanai et al. *J. Chem. Phys.*, **2004**, 39351-57.
- [4] J. B. Foresman, E. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian Inc, Pittsburgh, PA, USA , **1993**.
- [5] P. Gunter, *Nonlinear Optical Effects and Materials*. Berlin Heidelberg:ed. Springer-Verlag, **2000**
- [6] L. T. Cheng, W. Tam, G.L.J.A. Rikken, E. W. Meiger.; *Nonlinear Optical Properties of Organic Materials II*, **1989**, 61-72, 1147.
- [7] J. L. Oudar, *J. Chem. Phys.* **1977**, 67, 446.
- [8] J. L. Oudar ; D. S. Chemla *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 2664.

[9] D. R Kanis, M. A. Ratner; T. J. Marks, *Chem. Rev.* .1994, 94, 195.

## **CONCLUSION GENERALE**

## Conclusion générale

---

Dans ce mémoire, nous avons mené une analyse quato-chimique de l'effet de substituants sur les propriétés optiques linéaires et non linéaires des cycles conjugués de type push-pull (pousser-tirer). Les calculs du moment dipolaire  $\mu$ , de la polarisabilité  $\alpha$  et de l'hyperpolarisabilité de premier ordre  $\beta$  ont été effectués en utilisant la méthode CAM-B3LYP combinée à la base 6-311++G(d, p). Cette étude consiste à comparer les valeurs calculées avec celles obtenues expérimentalement pour divers systèmes et comprendre la réponse ONL à l'échelle moléculaire.

Dans la première partie, nous avons étudié l'effet push-pull de cinq séries de molécules :

- Série 1 : système  $\pi$ -donneur seul
- Série 2 : système  $\pi$ -accepteur seul
- Série 3 : système donneur-  $\pi$  -donneur
- Série 4 : systèmes accepteur-  $\pi$  -accepteur
- Série 5 : systèmes donneur-  $\pi$  -accepteur.

Les résultats obtenus montrent que dans les cas où le groupement donneur ou accepteur est seul lié au système- $\pi$ , les valeurs d'hyperpolarisabilité sont faibles car le transfert de charge intramoléculaire est pratiquement absent dans ces systèmes. Pour les systèmes donneur- $\pi$ -donneur et accepteur- $\pi$ -accepteur, les valeurs d'hyperpolarisabilité sont nulles, ceci est dû à la symétrie des systèmes. Cependant, lorsqu'on augmente la force du donneur ou de l'accepteur, on remarque que les énergies LUMO diminuent, ce qui engendre une augmentation des propriétés ONL (hyperpolarisabilité  $\beta$ ).

Pour les systèmes donneur- $\pi$ -accepteur (série 5), le transfert de charge est perceptible entre les groupements donneurs et les groupements accepteurs d'électrons, ce qui se traduit par l'augmentation des valeurs d'hyperpolarisabilité si on les compare aux systèmes des séries 1-4 et cela met en évidence l'effet push-pull (pousser-tirer). D'autre part, nous avons analysé le transfert de charge intramoléculaire ICT par l'analyse NBO qui nous a permis de calculer l'énergie de stabilisation de second ordre  $E^{(2)}$  due à l'hyper-conjugaison. D'une manière générale, plus il y a augmentation de  $E^{(2)}$  totale plus l'effet push pull est important et plus l'hyperpolarisabilité  $\beta$  augmente ; ce qui est bon accord avec les données expérimentales.



## Conclusion générale

---

Dans la deuxième partie de ce mémoire, nous avons étudié l'effet de la position (ortho, méta, para) des substituants pour trois couples donneurs-accepteurs différents. Les résultats obtenus montrent que la réponse ONL est nettement supérieure dans les molécules avec des substituants donneur et accepteur en position para. Ce type d'isomères possède alors le meilleur transfert électronique intramoléculaire entre le donneur et l'accepteur à travers le  $\pi$ -linker. Pour les positions ortho et méta, nous avons remarqué que les hyperpolarisabilités  $\beta$  sont très voisines. On peut alors les classer comme suit :  $\beta$  (para)  $\gg$   $\beta$ (ortho)  $\approx$   $\beta$ (méta).

Sachant que les états fondamental et excité sont tous les deux impliqués dans le phénomène ONL, nous avons fait appel au modèle à deux niveaux (proposé par Chemla et Oudar) pour expliquer le transfert de charge de l'état fondamental G (*ground State*) à l'état excité (*excited state*). Les variations des moments dipolaires,  $\Delta\mu_{GE}$ , ainsi que les énergies d'excitation,  $E_{GE}$ , et les forces d'oscillateur,  $f_{osc}$ , ont été calculés avec la méthode CIS (*Configuration Interaction Singly excited*) combinée à la base 6-31G(d).

Dans la troisième partie de ce travail, les effets de la longueur de la chaîne et la nature du  $\pi$ -linker ont été étudiés pour quatre systèmes. Nous avons remarqué pour cette série, que plus la distance entre les deux groupements attracteur et donneur est grande, plus la réponse ONL est importante, car le système  $\pi$  conjugué devient plus long. En effet, en fixant le couple donneur/accepteur, le transfert de charge intramoléculaire ICT devient de plus en plus important si on introduit un cycle phénylique ou un polyène.

Dans la quatrième partie, nous avons étudié l'effet de l'hétérocycle à cinq chaînons (X=O, N, S) sur les propriétés ONL. En utilisant le modèle à deux niveaux G et E, nous avons trouvé que le système Donneur-*thiophène*-Accepteur possède la plus grande valeur de  $\beta$ , alors que le système Donneur-*pyrrole*-Accepteur en possède la plus faible. Néanmoins, leurs hyperpolarisabilités moléculaires de ces hétérocycles restent plus faibles que celles du para-nitroaniline, ce qui est en bon accord avec l'évolution de l'énergie de résonance dans les cinq systèmes.

## الخلاصة

تهدف الدراسة النظرية المقدمة في هذه المذكرة إلى:

- التحليل الكيميائي الكمي لفعول المستبدلات على الخصائص البصرية اللاخطية لعدة مجموعات من النوع (جاذب-مانح).
  - تم إجراء حساب فرط الاستقطاب  $\beta$  باستخدام الطرق DFT/CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) وذلك باستخدام برنامج Gaussian09.
  - تمت مقارنة النتائج المتحصل عليها مع النتائج التجريبية المتوفرة من أجل فهم ظاهرة فرط الاستقطاب  $\beta$  والعوامل التي تتحكم فيها.
- الكلمات المفتاحية:** المركبات من النوع (جاذب-مانح)، فرط الاستقطاب  $\beta$ , الخصائص البصرية اللاخطية، فعول المستبدلات.

## Résumé

L'objectif de l'étude théorique menée dans ce mémoire est:

- L'analyse quato-chimique des effets de substituants sur les propriétés d'optique non linéaire d'une série des molécules de type push-pull.
- Les hyperpolarisabilités  $\beta$  ont été calculées avec la méthode DFT/CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) implémentée dans le programme Gaussian 09.
- Les résultats obtenus ont été comparés avec les résultats expérimentaux disponibles afin de comprendre le phénomène de l'hyperpolarisabilité  $\beta$  et les effets qui le gouvernent.

**Mots-clés :** molécules de type push-pull, hyperpolarisabilité  $\beta$ , propriétés d'optique non linéaire, effet des substituants.

## Abstract

The objective of the theoretical study presented in this memorandum is:

- The Quantum chemistry analysis of the substituent effects of on the nonlinear optical properties of a series of push-pull molecules.
- The hyperpolarisability  $\beta$  was calculated using the DFT/CAM-B3LYP/6-311++ G method implemented in Gaussian 09 software.
- The results obtained were compared with the available experimental results in order to understand the phenomenon of hyperpolarizability  $\beta$  and the effects that govern it.

**Keywords:** Push-pull molecules, hyperpolarizability  $\beta$ , nonlinear optical properties, substituent effects.