



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

THÈSE

Présentée à la

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Chimie Physique

Par

M^{me} Kara Zaitri Lamia

Sur le thème

Étude Quanto-Chimique des Propriétés d'Optique non Linéaire de Matériaux Organiques *Push-Pull*

Soutenue publiquement le 03/03/2022 à Tlemcen devant le jury composé de

M ^{me} NEGADI Latifa	Professeure	Université de Tlemcen	Présidente
Mr. MEKELLECHE Sidi Mohamed	Professeur	Université de Tlemcen	Directeur de thèse
M ^{me} SEKKAL RAHAL Majda	Professeure	Université de Sidi Bel-Abbès	Examinatrice
Mr. RAHMOUNI Ali	Professeur	Université de Saïda	Examinateur
Mr. MERAD Abdelkrim	Professeur	Université de Tlemcen	Examinateur
Mr. GUENDOUDI Abdelkrim	MCA	Université de Saïda	Examinateur

Je dédie ce modeste travail à tous ceux qui m'ont encouragée et aidé à le réaliser

Je le dédie à toutes les personnes qui me sont chères

*“ There is a driving force more powerful
than steam, electricity and nuclear power : the will ”*

Albert Einstein

Remerciements

*En premier lieu, je remercie **DIEU** le Tout Puissant et Seul Maître des temps et des circonstances, de m'avoir permis de mener à bout ce travail.*

*Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit a été réalisé au sein du laboratoire de recherche «Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire LATA2M» domicilié à l'Université Abou-Bekr Belkaïd de Tlemcen et dirigé par **Madame Latifa NEGADI**, Professeure à l'Université de Tlemcen. Je tiens à la remercier vivement pour son accueil.*

*Je suis très reconnaissante à mon directeur de thèse, **Monsieur Sidi Mohamed MEKELLECHE**, Professeur à l'université de Tlemcen, qui m'a accueillie au sein de son équipe de recherche. Il m'a encouragée, motivée, dirigée, aidée et inspirée durant ces années de thèse ; je lui exprime ma profonde gratitude, mon grand respect et toute mon estime. Je le remercie très sincèrement pour ses précieux conseils, ses qualités humaines, sa gentillesse, sa compréhension et surtout sa patience. Je le remercie tout particulièrement pour le temps et l'attention qu'il m'a accordés, et pour la confiance qu'il a eue en moi ; j'espère vraiment ne jamais le décevoir.*

*Je remercie chaleureusement **Madame Latifa NEGADI**, pour l'honneur et le plaisir qu'elle nous a faits en acceptant de présider le jury de soutenance de cette thèse.*

*J'adresse mes vifs remerciements à **Madame Majda SEKKAL RAHAL**, Professeure à l'université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès, **Monsieur Ali RAHMOUNI**, Professeur à l'université Moulay Tahar de Saïda et **Monsieur Abdelkrim GUENDOUZI**, Maître de Conférences classe A à l'université Moulay Tahar de Saïda pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de juger ce travail, et d'avoir manifesté de l'intérêt pour nos résultats. Mes remerciements les plus respectueux vont à **Monsieur Abdelkrim El-Hasnaïne Kheirallah Merad**, Professeur à l'Université de Tlemcen, qui a accepté d'examiner ce travail et nous a fait l'honneur de participer au jury.*

Un très grand MERCI à mes collègues et amis enseignants du département de chimie, ceux qui m'ont encouragée en permanence.

Je tiens à exprimer toute ma sympathie à l'équipe de Chimie Théorique et Computationnelle pour la bonne ambiance de travail.

Pour terminer, je souhaite remercier les membres de ma famille et mes amis proches pour leurs encouragements et leur soutien.

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale	01
Références bibliographiques	07

CHAPITRE I : GENERALITES SUR L'OPTIQUE NON LINEAIRE

I.1. Ondes électromagnétiques et mécanisme de polarisation	10
I.2. Réponse optique linéaire	11
I.3. Réponse optique non linéaire	15
I.4. Tenseur susceptibilité électrique du second ordre	16
I.5. Effet de la symétrie sur l'hyperpolarisabilité	18
I.6. Phénomènes d'ONL du second ordre ou quadratique	20
I.6.1. Génération de seconde harmonique $(-2\omega ; \omega, \omega)$	21
I.6.2. Génération de fréquence-somme $(-(\omega_1+\omega_2) ; \omega_1, \omega_2)$	22
I.6.3. Génération de fréquence-différence $(-(\omega_1-\omega_2) ; \omega_1, \omega_2)$	23
I.6.4. Effet <i>Pockels</i> ou électro-optique linéaire $(-\omega ; 0, \omega)$	24
I.6.5. Redressement (rectification) électro-optique $(0 ; \omega, -\omega)$	24
I.7. Matériaux pour l'optique non linéaire quadratique	25
I.7.1. Exigences sur le matériau	25
I.7.2. Matériaux inorganiques	26
I.7.3. Matériaux organiques (cristaux moléculaires organiques)	27
I.8. Unités moléculaires de base pour les effets ONLQ	28
I.8.1. Systèmes <i>push-pull</i> dipolaires	28
I.8.2. Modèle à deux niveaux	31
I.8.3. Molécules multipolaires	34
Références bibliographiques	36

Chapitre II : Théorie et Méthodes de la Chimie Quantique

II.1.	Les méthodes <i>ab initio</i>	39
II.1.1.	Hamiltonien Moléculaire	39
II.1.2.	L'approximation de <i>Born-Oppenheimer</i>	40
II.1.3.	L'approximation du champ moyen de <i>Hartree</i>	40
II.1.4.	Méthode de <i>Hartree-Fock</i>	41
II.1.5.	Equations de <i>Roothaan</i> et <i>Hall</i>	44
II.2.	Les méthodes post <i>Hartree-Fock</i> et traitement de la corrélation électronique	45
II.2.1.	Méthode d'Interaction de Configurations (CI)	45
II.2.2.	Méthode perturbative de <i>Møller-Plesset</i> (MP)	48
II.2.3.	Méthode <i>Coupled Cluster</i> (CC)	50
II.3.	Théorie de la fonctionnelle de la densité indépendante du temps (DFT)	52
II.3.1.	La densité électronique comme variable	52
II.3.2.	Premier théorème de <i>Hohenberg</i> et <i>Kohn</i>	53
II.3.3.	Théorème variationnel de <i>Hohenberg-Kohn</i>	56
II.3.4.	La méthode de <i>Kohn-Sham</i>	57
II.3.5.	Procédure de <i>Kohn-Sham</i>	60
II.3.6.	Méthodes d'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation	61
II.3.6.1.	Approximation de densité locale (LDA)	61
II.3.6.2.	L'approximation de la densité de spin locale (LSDA)	62
II.3.6.3.	Approximation du gradient généralisé (GGA)	63
II.3.6.4.	Les fonctionnelles <i>meta</i> -GGA	64
II.3.6.5.	Les fonctionnelles hybrides (ou <i>Hyper</i> -GGA)	64
II.3.6.6.	Les fonctionnelles hybrides à séparation de portée	65
II.4.	Les méthodes dépendantes du temps	68
II.4.1.	La méthode TD-HF	68
II.4.2.	La méthode TD-DFT	71
II.4.3.	Dérivation de l'équation de la réponse linéaire en TD-DFT (LR-TDDFT)	72
II.5.	Bases d'orbitales atomiques	76
II.6.	Modèles de solvatation	78
II.7.	Analyse NBO	80
II.7.1.	Les orbitales naturelles atomiques (NAO)	81
II.7.1.	Les orbitales naturelles de liaison (NBO)	81
II.7.1.	Perturbation au second ordre	83
	Références bibliographiques	84

CHAPITRE III : APPLICATIONS, RESULTATS ET DISCUSSIONS

APPLICATION 1 : Etude computationnelle par des méthodes LC-DFT des propriétés optiques non linéaires de colorants à base d'imine substituée

III.1.1. Introduction	90
III.1.2. Méthodologie de calculs	92
III.1.3. Résultats et discussion	93
III.1.3.1. Optimisation des géométries moléculaires d'équilibre	93
III.1.3.2. Les paramètres optiques linéaires et non linéaires	96
III.1.3.3. Propriétés électroniques	98
a. Orbitales Moléculaires Frontières et dureté chimique	98
b. Analyse NBO	101
III.1.4. Conclusions	104
Références bibliographiques	105

APPLICATION 2 : Etude computationnelle de l'activité ONL de colorants à base d'imine : Effet des hétérocycles constituant le système π -conjugué

III.2.1. Introduction	111
III.2.2. Méthodologie de calculs	115
III.2.3. Résultats et discussion	115
III.2.3.1. Géométries moléculaires de l'état fondamental et de l'état excité	115
III.2.3.2. Paramètres optiques linéaires et non linéaires	118
III.2.3.3. Propriétés des états excités et modèle à deux niveaux	120
III.2.4.3.1. Analyse des Orbitales Moléculaires	120
III.2.4.3.2. Analyse des moments dipolaires	122
III.2.4.3.3. Potentiel électrostatique moléculaire	125
III.2.3.4. Indices d'aromaticité	126
III.2.4. Conclusions	130
Références bibliographiques	131

Application 3 : Etude par DFT et TD-DFT de la réponse ONL quadratique et l'activité optoélectronique dans les chromophores push-pull à base d'imidazole

III.3.1. Introduction	137
III.3.2. Méthodologie de calculs	142
III.3.3. Résultats et discussions	143
III.3.3.1. Analyse des orbitales moléculaires frontières	143
III.3.3.2. Analyse NBO	145
III.3.3.3. Propriétés optiques linéaires et non linéaires	147
III.3.3.4. Spectres d'absorption UV-Visible	150
III.3.3.5. Spectres de fluorescence et déplacements de <i>Stokes</i>	158
III.3.3.6. Les propriétés optoélectroniques	163
III.3.4. Conclusion	170
Références bibliographiques	171
CONCLUSION GENERALE	176

Figure I.1.	Représentation schématique de trois types de polarisation : (a) électronique (b) atomique (c) d'orientation	11
Figure I.2.	Processus de génération de second harmonique. (a) Interaction des ondes. (b) Niveaux d'énergie moléculaires	21
Figure I.3.	Processus de génération de fréquence somme. (a) Interaction des ondes. (b) Niveaux d'énergie moléculaires	23
Figure I.4.	Processus de génération de fréquence différence. (a) Interaction des ondes. (b) Niveaux d'énergie moléculaires	23
Figure I.5.	Processus du redressement (ou rectification) optique. (a) Interaction des ondes. (b) Niveaux d'énergie moléculaires	23
Figure I.6.	Cristaux de Quartz, KDP, LiNbO ₃ et KTP	26
Figure I.7.	Représentation schématique d'une molécule push-pull type D- π -A	29
Figure I.8.	Formes limites de pNA	30
Figure I.9.	Non-linéarité optique du second ordre dans une molécule de benzène substitué par un donneur ou un accepteur	30
Figure I.10.	Valeurs de β pour méta-, ortho- et para-nitroaniline	31
Figure I.11.	Structures chimiques des étalons DR1 et DANS	31
Figure I.12.	Illustration du modèle à deux niveaux d' <i>Oudar</i> et <i>Chemla</i> . Le schéma résume les paramètres utilisés dans ce modèle	32
Figure I.13.	Deux chromophores prototypiques avec (a) une valeur positive de β et (b) une valeur négative de β	34
Figure I.14.	Exemples de molécules <i>push-pull</i> multipolaires	35
Figure II.1.	Diagrammes d'énergie des différentes configurations électroniques	46
Figure II.2.	Courbes représentant la contribution de l'échange HF, $\frac{1}{r_{12}}$, dans les fonctionnelles (a) B3LYP, (b) LC et (c) CAM-B3LYP	67
Figure II.3.	Découpage de la surface d'une cavité en un ensemble de tesserae	79
Figure II.4.	Interaction stabilisante biélectronique entre une orbitale occupée (donneur) et une orbitale vacante (accepteur)	83
Schéma III.1.1.	Illustration schématique d'un chromophore D- π -A de type <i>push-pull</i> ...	90
Schéma III.1. 2.	Structures chimiques des chromophores A-D	92
Schéma III.1.3.	Structures chimiques des configurations E et Z pour A-D	94
Figure III.1.1.	Structures géométriques optimisées des configurations <i>s-cis</i> et <i>s-trans</i>	95
Figure III.1.2.	Les densités électroniques LUMO et HOMO des chromophores A-D	99
Schéma III.2.1.	Illustration schématique d'un chromophore <i>push-pull</i> D- π -A	111

Schéma III.2.2.	Structures chimiques des chromophores 1-4	114
Schéma III.2.3.	Structures de résonance du chromophore 4	114
Figure III.2.1.	Géométries optimisées, vecteurs de moment dipolaire et cartes de potentiel électrostatique moléculaire des chromophores 1-4	116
Figure III.2.2.	Distributions de densités des orbitales moléculaires LUMO et HOMO- n ($n=0-3$) pour les chromophores 1-4 à l'état fondamental	123
Schéma III.3.1a.	Structures chimiques des chromophores D1-D3	140
Schéma III.3.1b.	Structures chimiques des chromophores D4-D8	141
Figure III.3.1.	HOMO et LUMO des chromophores D1-D8 à l'état fondamental, Cartes EDDM de D1-D8	144
Figure III.3.2.	Corrélation entre les valeurs de $E^{(2)}$ et ΔE_{H-L} pour D1-D8	147
Figure III.3.3.	Comparaison entre les valeurs de $\langle \alpha \rangle$ et β_{tot}	150
Figure III.3.4.	Spectres UV-Visible d'absorption pour D1-D8 dans le chloroforme	154
Figure III.3.5.	Corrélation entre les valeurs de $\langle \alpha \rangle$ et celles de α_{CT} pour D1-D8	155
Figure III.3.6.	Corrélation entre les valeurs de β_{tot} et celles de β_{CT} pour D1-D8	157
Figure III.3.7.	Diagramme (simplifié) de <i>Perrin-Jablonski</i> (à gauche), déplacement de <i>Stokes</i> entre spectres d'absorption et d'émission de fluorescence (à droite)	159
Figure III.3.8.	Corrélation entre le déplacement de <i>Stokes</i> (nm) et le moment dipolaire de l'état excité μ_E (D)	162
Figure III.3.9.	Structure (empilement de couches) d'une OLED	163
Figure III.3.10.	Principe de fonctionnement d'une OLED	164
Figure III.3.11.	Représentation schématique de l'énergie de réorganisation interne pour le processus de transport de trou/électron	166
Figure III.3.12.	Représentation schématique des barrières énergétiques d'injection de trous et d'électrons dans les OLEDs	166

Tableau I.1.	Caractéristiques de quelques matériaux inorganiques et organiques ..	27
Tableau II.1.	Paramètres ω , α et β de quelques fonctionnelles LC-DFT	66
Tableau III.1.1.	Energies électroniques relatives (kcal/mol), Moment dipolaire total (μ , Debye), Polarisabilité moyenne ($\langle\alpha\rangle$, u.a.), Hyperpolarisabilité totale (β_{tot} , u.a.), Energies (eV) des LUMO et HOMO, Dureté chimique (η , eV) et gap HOMO-LUMO ($\Delta E_{\text{H-L}}$, eV)	96
Tableau III.1.2.	Longueurs d'onde d'absorption maximale (λ_{max} , en nm), la force d'oscillateur (f) et les contributions majeures des transitions électroniques en phase gaz pour A-D	100
Tableau III.1.3.	Energies de stabilisation $E^{(2)}$ (en kcal/mol)	101
Tableau III.2.1.	Longueur totale (en Å) de la chaîne π -conjuguée à l'état fondamental (L_{GS}), à l'état excité (L_{ES}) et la différence (ΔL_{EG}) pour les chromophores 1-4	116
Tableau III.2.2.	Energies des HOMO, LUMO et gap HOMO-LUMO (eV), moment dipolaire (μ , a.u.), polarisabilité moyenne ($\langle\alpha\rangle$, a.u.), composantes des hyperpolarisabilités (β_{tot} , β_{μ} , et β_i a.u.), $\mu\beta$ (10^{-48} esu)	118
Tableau III.2.3.	Propriétés de transitions électroniques ($S_1 \leftarrow S_0$), ($S_2 \leftarrow S_0$) et ($S_3 \leftarrow S_0$) pour les chromophores 1-4 , obtenues au niveau CIS/6-31G(d,p) //CAM-B3LYP/6-31G(d,p). Energies de transition (E_{EG} , eV), force d'oscillateur (f_{EG}), principales contributions OMs aux transitions électroniques en phase gaz et longueurs d'onde d'absorption maximale (λ_{max} , nm)	120
Tableau III.2.4.	Moments dipolaires des composés 1-4 à l'état fondamental (μ_{G} , D), à l'état excité (μ_{E} , D) et leurs différences ($\Delta\mu_{\text{eg}}$, D)	123
Tableau III.2.5.	Indices d'aromaticité HOMA, de Bird (I) et PDI	128
Tableau III.3.1.	Energies des HOMO et LUMO, gaps HOMO-LUMO (eV) pour D1-D8	143
Tableau III.3.2.	Charges NPA des groupements donneur, système π -conjugué et accepteur, et énergies de stabilisation $E^{(2)}$ (kcal.mol^{-1}) pour D1-D8	145
Tableau III.3.3.	Valeurs des composantes du moment dipolaire, moment dipolaire total (μ_i et μ_{tot} , a.u.), composantes de polarisabilité et polarisabilité moyenne (α_{ii} et $\langle\alpha\rangle$, a.u.) pour D1-D8	148
Tableau III.3.4.	Valeurs des composantes d'hyperpolarisabilité de premier ordre (β_i a.u.), et d'hyperpolarisabilité moléculaire $\mu\beta$ (10^{-48} esu)	148

Tableau III.3.5.	Longueurs d'onde d'absorption maximale (λ_{\max} , en nm), énergies de transition (E_{ge} , en eV), force d'oscillateur f_{ge} , contributions principales des OM aux transitions électroniques, moment de transition (μ_{ge} , en a.u.), α_{CT} (en a.u.) et β_{CT} (en a.u.) pour D1–D8 dans le chloroforme	152
Tableau III.3.6.	Longueurs d'onde λ_{flu} (nm) du pic de fluorescence, énergies de fluorescence E_{flu} (eV), force d'oscillateur f , contributions principales des MO aux transitions électroniques, déplacements de Stokes (SS , nm), et moment dipolaire de l'état excité (μ_E , D) pour D1–D8 dans le chloroforme	160
Tableau III.3.7.	Energies de réorganisation moléculaires de trous λ_h , d'électrons λ_e , et $\Delta\lambda$, potentiel d'ionisation adiabatique AIP, affinité électronique adiabatique EA et dureté absolue (eV) pour D1–D8 , Alq3 et TPD	167

A2P	<i>Absorption à deux Photons</i>
ADE	<i>Aromatic Delocalisation Energy</i>
au	<i>Atomic Unit</i>
B3LYP	<i>Becke 3-Parameter Lee-Yang-Parr</i>
CAM	<i>Coulomb-Attenuating Method</i>
CC	<i>Coupled Cluster</i>
CCSD	<i>Coupled Cluster Singles and Doubles</i>
CIS	<i>Configuration Interaction Singlet Excitations</i>
CISD	<i>Configuration Interaction Singles and Doubles</i>
C-PCM	<i>Conductor-like Continuum Model</i>
CPHF	<i>Coupled Perturbed PHartree-Fock</i>
DANS	<i>4-diméthylamino-4'-nitrostilbène</i>
DFG	<i>Difference Frequency Generation</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DR1	<i>Disperse Red 1</i>
EDDM	<i>Electron Density Difference Map</i>
EFISH	<i>Electric Field Induced Second Harmonic Generation</i>
EML	<i>Emission Layer</i>
EO	<i>Electro-Optique</i>
erf	<i>Error Function</i>
erfc	<i>Complementary Error Function</i>
ES	<i>Excited State</i>
ESD	<i>Excited Staler Determinant</i>
esu	<i>ElectroStatic Unit</i>
ETL	<i>Electron Transport Layer</i>
eV	<i>électron-Volt</i>
FCI	<i>Full Configuration Interaction</i>
FF	<i>Finit Field</i>
GC	<i>Gaussienne Contractée</i>
GGA	<i>Gradient Generalized Approximation</i>
GP	<i>Gaussienne Primitive</i>
GS	<i>Ground State</i>
GTO	<i>Gaussian type Orbitals</i>
HF	<i>Hartree-Fock</i>
HOMA	<i>Harmonic Oscillator Model of Aromaticity</i>
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
HTL	<i>Hole Transport Layer</i>
KDP	<i>dihydrogénophosphate de potassium</i>
KS	<i>Kohn – Sham</i>
KTP	<i>Phosphate de Titanyle de Potassium</i>
LASER	<i>Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation</i>
LCAO	<i>Linear Combination of Atomic Orbitals</i>

Long-range corrected density functional theory

LC-DFT	
LR-TDDFT	<i>Linear Response Time-Dependant Density Functional Theory</i>
LDA	<i>Local Density Approximation</i>
LP	<i>Lone Pair</i>
LR	<i>Long-Range</i>
LSDA	<i>Local Spin Density Approximation</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MEP	<i>Molecular Electrostatic Potential</i>
MRD-CI	<i>Multi-Reference-Double-Excitation-Configuration-Interaction</i>
NAO	<i>Natural Atomic Orbital</i>
NBO	<i>Natural Bond Orbital</i>
Nd-YAG	<i>Neodymium-doped Yttrium Aluminium Garnet</i>
NLO	<i>Nonlinear Optics</i>
NPA	<i>Natural Charge Atomic</i>
OL	<i>Optique Linéaire</i>
ONL	<i>Optique Non Linéaire</i>
ONLQ	<i>Optique Non Linéaire Quadratique</i>
OR	<i>Optical Rectification</i>
PCM	<i>Polarizable Continuum Model</i>
PDI	<i>Para-Delocalization Index</i>
pNA	<i>para-NitroAniline</i>
RHF	<i>Restricted Hartree-Fock</i>
RSH	<i>Range-Separated Hybrid</i>
SCF	<i>Self Consistent Field</i>
SCRf	<i>Self-Consistent Reaction Field</i>
SFG	<i>Sum Frequency Generation</i>
SHG	<i>Second Harmonic Generation</i>
SR	<i>Short-Range</i>
STO	<i>Slater Type Orbitals</i>
SV-DZ	<i>Split Valence-Double Zeta</i>
SV-TZ	<i>Split Valence-Triple Zeta</i>
TCI	<i>Transfert de Charge Intramoléculaire</i>
TCV	<i>TriCyanoVinyle</i>
TD-DFT	<i>Time-Dependant Density Functional Theory</i>
TD-HF	<i>Time-Dependant Hartree-Fock</i>
THG	<i>Third Harmonic Generation</i>
TSM	<i>Two States Model</i>
UV-Vis	<i>Ultra-Violet-Visible</i>

INTRODUCTION GENERALE

Depuis sa découverte par *Maiman* en 1960 [1], le laser (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) a modifié l'optique en profondeur. En effet, le laser a permis de mettre en évidence de nouveaux modes d'interaction entre la matière et les ondes lumineuses. L'invention du laser a bouleversé de nombreux secteurs de la recherche et de l'industrie et ses domaines d'application sont très vastes (la physique, la chimie, la médecine, l'aéronautique, le multimédia et les télécommunications,...). La recherche et le développement dans le domaine des lasers n'ont cessé alors d'explorer de nouvelles applications, chacune utilisant des longueurs d'onde bien particulières.

Les phénomènes optiques que nous percevons dans notre vie quotidienne comme la diffusion, la réfraction et la réflexion, relèvent d'interactions classiques entre la lumière et la matière; ils s'effectuent dans le domaine de l'optique linéaire (OL) où l'intensité lumineuse transmise est proportionnelle à celle incidente [2]. Cependant, sous l'effet de champs électriques intenses d'un faisceau laser, les interactions rayonnement-matière ne sont plus linéaires. Dans ce cas, les matériaux subissent une modification de leur structure électronique et leurs propriétés optiques peuvent varier en fonction du carré, du cube ou des puissances supérieures de l'intensité de l'onde incidente : il s'agit du domaine de l'optique non linéaire (ONL) [3]. Les principales différences avec l'OL sont les possibilités de modifier la fréquence de l'onde incidente ou de faire interagir entre elles deux ou plusieurs ondes par l'intermédiaire du matériau. L'ONL permet alors de changer la couleur d'un faisceau lumineux, de modifier sa forme et sa direction de propagation dans le temps et dans l'espace. Ainsi, la lumière issue des matériaux non linéaires présente toutes les caractéristiques du laser, avec le grand avantage que l'on peut ajuster les fréquences émises et créer de nouvelles sources laser qui n'existeraient pas autrement. C'est pourquoi, au cours des dernières décennies, le domaine de l'ONL a suscité beaucoup d'intérêt en raison de son potentiel d'applications dans les télécommunications, le stockage de l'information par voie optique et le guidage des ondes lumineuses [4] ...

La première observation de phénomènes non linéaires en optique fut réalisée par *Franken et al.* en 1961 [5] qui ont constaté que, lors de l'irradiation du cristal de quartz par

un laser à rubis de couleur rouge ($\lambda_0=694.3$ nm), le faisceau transmis comprenait une onde supplémentaire de couleur bleue ($\lambda=347.2$ nm). La fréquence du faisceau laser a été doublée par génération de son deuxième harmonique (GSH). L'absorption à deux photons (A2P) a été observée par *Kaiser* et *Garrett* [6] en 1961 ; c'est l'absorption simultanée de deux photons de fréquences identiques ou différentes. En 1962, c'est la génération de troisième harmonique (THG) à $\lambda_0/3$, qui fut mise en évidence par *Terhune* et *al.* [7]. En 1963, les premières expériences sur la modulation d'indice de réfraction par effet électro-optique furent réalisées [8]. Ces travaux [5-8] ont marqué le début d'un grand champ d'investigation dans le domaine de l'ONL.

Les travaux de recherche en ONL étaient initialement consacrés à l'étude des phénomènes se produisant dans des milieux excités par de la lumière laser et des effets non linéaires dans des matériaux inorganiques [9-12]. En 1970, *Davydov* et *al.* [13] ont démontré le lien entre une forte hyperpolarisabilité moléculaire et l'existence d'un transfert de charge dans les molécules conjuguées. Depuis cette découverte, le domaine de l'ONL s'est élargi aux matériaux organiques lesquels sont apparus comme bons candidats pour les applications de l'ONL intégrée et de l'optoélectronique [14-19].

Les matériaux organiques possèdent de nombreux atouts comme leur faible coût de production, une mise en œuvre aisée et une énorme variété de structures possibles grâce aux capacités de l'ingénierie moléculaire. Pour qu'une molécule soit active en ONL, elle doit avoir une polarisabilité élevée avec des électrons fortement délocalisés (comme les électrons π dans une molécule organique conjuguée) [20]. L'effet est encore plus important et le taux de réponse encore plus rapide pour les molécules *push-pull* (pousser-tirer) à fort transfert de charge intramoléculaire, dans lesquelles un groupement électro-donneur et un groupement électro-attracteur sont reliés via un système π -conjugué. Par ailleurs, le besoin de développer des molécules transparentes dans la région visible, possédant une hyperpolarisabilité accentuée et permettant de générer des longueurs d'onde bien précises dans de larges fenêtres de transparence à partir de lasers commerciaux, a conduit depuis plusieurs années à de nombreuses recherches en ingénierie de matériaux efficaces en ONL.

Les molécules organiques *push-pull* sont les chromophores les plus étudiés pour l'amélioration des performances des composants optoélectroniques [21-23].

Présentation du travail de thèse

Dans la présente thèse, on s'intéresse à l'activité ONL des composés organiques de type *push-pull*. Notre objectif principal est d'étudier la relation entre la structure moléculaire et les propriétés ONL de plusieurs séries de composés organiques *push-pull* afin de rationaliser les données expérimentales disponibles et de concevoir de nouvelles structures présentant de fortes réponses ONL quadratiques. Pour cela, nous avons d'abord étudié les propriétés structurales des composés étudiés en optimisant leurs géométries moléculaires à l'aide de la méthode CAM-B3LYP/6-31G(d,p), reconnue efficace pour l'optimisation des géométries d'équilibre [24]. Pour expliquer la relation structure-activité ONL, nous avons utilisé plusieurs méthodes quantiques et modèles théoriques.

Dans ce travail, nous avons calculé les propriétés optiques linéaires et non linéaires en utilisant les fonctionnelles hybrides corrigées à longue portée (LC-DFT) [25], en l'occurrence, CAM-B3LYP, ω B97XD et LC- ω PBE et la fonctionnelle meta-GGA M06-2X [26], combinées à la base 6-311++G(d,p). Parmi les propriétés calculées, le moment dipolaire moléculaire permanent, noté μ , qui est un paramètre indicateur de la polarité d'une molécule en absence de champ électrique externe. La polarisabilité, notée α , est une propriété qui mesure la magnitude de déformation du nuage électronique d'une molécule en présence d'un champ électrique externe de faible intensité, c'est à dire la réponse linéaire du système. L'hyper-polarisabilité du premier ordre, notée β , représente la réponse non-linéaire quadratique d'une molécule en présence d'un champ électrique externe de forte intensité. Pour rationaliser l'évolution de cette dernière propriété, nous avons calculé les gaps HOMO-LUMO et les énergies de stabilisation de second ordre $E^{(2)}$, associées à la délocalisation électronique et définies dans le cadre de la méthode NBO [27]. Les valeurs de $E^{(2)}$ quantifient les interactions entre les électro-donneurs (NBO occupée) et électro-accepteurs (NBO vacante); plus elles sont fortes et plus la conjugaison est étendue sur l'ensemble du système. Quelques indices d'aromaticité [28], en l'occurrence les indices

HOMA [29], de *Bird* [30] et PDI [31] ont été calculés pour mesurer la délocalisation électronique dans des fragments cycliques afin d'expliquer la fluidité ou non du transfert de charge et l'évolution de la réponse ONL dans les composés étudiés.

Par ailleurs, les méthodes TD-DFT [32-33] ont été utilisées pour calculer les spectres d'absorption et les caractéristiques d'excitation électronique des composés étudiés. Nous avons utilisé le modèle à deux niveaux (*two-states model* TSM) [34] afin de mieux comprendre la réponse optique dans ces composés. En effet, les propriétés optiques moléculaires linéaires et non-linéaires sont intimement liées aux propriétés des transitions électroniques comme la variation du moment dipolaire entre l'état fondamental et l'état excité, l'énergie de transfert de charge, la longueur d'onde d'absorption maximale, le moment de transition, les principales contributions des orbitales moléculaires et les forces d'oscillateur [35-36].

Enfin, nous avons calculé les propriétés de transport de charge (électron/trou) d'une série de composés organiques afin de prédire leur utilisation dans les dispositifs OLED (diodes électroluminescentes organiques).

Le manuscrit de cette thèse est divisé en trois chapitres organisés de la façon suivante :

- Le premier chapitre est consacré à des généralités sur l'optique non linéaire (les ondes électromagnétiques et mécanisme de polarisation, la réponse optique linéaire et non linéaire, le tenseur susceptibilité électrique du second ordre, l'effet de la symétrie sur l'hyperpolarisabilité, les phénomènes d'ONL du second ordre, les matériaux pour l'ONLQ et les unités moléculaires de base pour les effets ONLQ).
- Dans le second chapitre, nous passerons en revue les principales méthodes quantiques utilisées en chimie théorique et computationnelle, et qui sont implémentées dans le programme GAUSSIAN 09. En particulier, nous rappellerons brièvement les formalismes des méthodes *Hartree-Fock* et *post-Hartree-Fock*, la DFT et la TD-DFT, les bases d'orbitales atomiques, les modèles de solvatation et l'analyse NBO.
- Les résultats obtenus sont présentés et discutés dans le troisième chapitre, lequel est divisé en trois parties.

Dans la première partie, nous avons étudié l'effet des groupements électro-accepteurs R sur les propriétés ONL d'une série de chromophores à base d'imine **A**(R=SO₂Me), **B**(R=SO₂Ph), **C**(R=NO₂) et **D**(R=C₂(CN)₃). Les valeurs des hyperpolarisabilités moléculaires et les longueurs d'onde d'absorption maximale des chromophores synthétisés **A-C** ont été mesurées expérimentalement par *Chou et al.* [37].

Dans la seconde partie, nous avons étudié l'effet de la nature électronique et de la position des hétérocycles (furane, thiophène et thiazole) formant le système π -conjugué, sur le transfert de charge intramoléculaire et l'activité ONL d'une autre série de chromophores **1-4** à base d'imine. Les valeurs expérimentales des hyperpolarisabilités moléculaires et les longueurs d'onde d'absorption maximale des chromophores **1-3** ont été mesurées expérimentalement par *Chou et al.* [38].

Dans la troisième partie, nous avons calculé les propriétés optiques linéaires et non linéaires, les propriétés de fluorescence et de transport de charge, et étudié l'effet de la nature électronique et la longueur du système π -conjugué aussi bien sur la réponse ONL que sur l'activité optoélectronique d'une série de chromophores à base d'imidazole **D1-D8**. La valeur expérimentale de l'hyperpolarisabilité moléculaire de **D1** a été mesurée par *Santos et al.* [39] et les spectres d'absorption du dérivé **D3** par *Pokladko et al.* [40].

Ces troisperties ont donné lieu à trois publications, dont les références sont indiquées ci-après.

- Enfin, nous terminons par une conclusion générale dans laquelle nous résumons l'essentiel des résultats obtenus dans ce travail et les perspectives ouvertes par celui-ci.

Le travail rapporté dans cette thèse, en vue de l'obtention du titre de docteur en sciences de l'université de Tlemcen, a donné lieu aux publications internationales suivantes:

Publication 1

Lamia Kara Zaitri and Sidi Mohamed Mekelleche

Computational study of linear and nonlinear optical properties of substituted thiophene iminodyes using long-range corrected hybrid DFT methods

Molecular Physics, Volume 118, 2020 - [Issue 4](#)

(DOI : [10.1080/00268976.2019.1618508](https://doi.org/10.1080/00268976.2019.1618508))

Publication 2

Lamia Kara Zaitri and Sidi Mohamed Mekelleche

Nonlinear optical activity of imino-dyes with furan, thiophene or thiazole moieties as π -conjugated bridge: a computational investigation

Molecular Physics, Volume 118, 2020 - [Issue 18](#)

(DOI : [10.1080/00268976.2020.1761471](https://doi.org/10.1080/00268976.2020.1761471))

Publication 3

Lamia Kara Zaitri and Sidi Mohamed Mekelleche

DFT and TD-DFT study on quadratic NLO response and optoelectronic activity in novel Y-shaped imidazole-based push-pull chromophores

Journal of Molecular Modeling, Volume 27, 2021 - [Issue 136](#)

(DOI : [10.1007/s00894-021-04764-7](https://doi.org/10.1007/s00894-021-04764-7))



Références bibliographiques

1. Maiman TH (1960) *Stimulated Optical Radiation in Ruby*. Nature 187:493–494. <https://doi.org/10.1038/187493a0>
2. Born M, Wolf E (1980) *Principles of optics*. Pergamon Press 6:36–111
3. Armstrong JA, Bloembergen N, Ducuing J, Pershan PS (1962) *Interactions between light waves in a nonlinear dielectric*. Phys Rev 127:1918
4. Dmitriev VG, Gurzadyan GG, Nikogosyan DN (1999) *Handbook of Nonlinear Optical Crystals*, 3rd ed. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg
5. Franken P, Hill AE, Peters CW, Weinreich G (1961) *Generation of optical harmonics*. Phys Rev Lett 7:118
6. Garrett CGB, Kaiser W, Bond WL (1961) *Stimulated Emission into Optical Whispering Modes of Spheres*. Phys Rev 124:1807–1809. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.124.1807>
7. Terhune RW, Maker PD, Savage CM (1962) *Optical Harmonic Generation in Calcite*. Phys Rev Lett 8:404–406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.8.404>
8. Billard J (1966) *Mise au point - Les modulateurs électro-optiques*. Rev Phys Appliquée 1:311–324. <https://doi.org/10.1051/rphysap:0196600104031100>
9. Marder SR, Sohn JE, Stucky GD (1991) *Materials for Nonlinear Optics Chemical Perspectives*. AMERICAN CHEMICAL SOCIETY WASHINGTON DC
10. Derrar SN, Sekkal-Rahal M, Guemra K, Derreumaux P (2012) *Theoretical study on a series of push-pull molecules grafted on methacrylate copolymers serving for nonlinear optics*. Int J Quantum Chem 112:2735–2742. <https://doi.org/10.1002/qua.23299>
11. Janjua MRSA, Jamil S, Ahmad T, et al (2014) *Quantum chemical perspective of efficient NLO materials based on dipolar trans-tetraammineruthenium (II) complexes with pyridinium and thiocyanate ligands: First theoretical framework*. Comput Theor Chem 1033:6–13. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2014.01.031>
12. Davydov BL, Derkacheva LD, Dunina VV, et al (1970) *Connection Between Charge Transfer and Laser Second Harmonic Generation*. Sov J Exp Theor Phys Lett 12:16
13. Zouaoui-Rabah M, Sekkal-Rahal M, Djilani-Kobibi F, et al (2016) *Performance of Hybrid DFT Compared to MP2 Methods in Calculating Nonlinear Optical Properties of Divinylpyrene Derivative Molecules*. J Phys Chem A 120:8843–8852. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b08040>
14. Garza AJ, Osman OI, Wazzan NA, et al (2014) *Prediction of the linear and nonlinear optical properties of tetrahydronaphthalone derivatives via long-range corrected hybrid functionals*. Mol Phys 112:3165–3172. <https://doi.org/10.1080/00268976.2014.934312>
15. Elhorri A, Zouaoui-Rabah M, Nouredine Y, Sekkal M (2018) *NLO Response of Clusters of Conjugated Organic Molecules: A Quantum Mechanical Study*. Jordan J Chem 13:45–55

16. Merouane A, et al (2020) *Theoretical insights into the static chemical reactivity and NLO properties of some conjugated carbonyl compounds: case of 5-aminopenta-2,4-dienal derivatives*. Monatshefte Für Chem-Chem Mon 151:1095–1109. <https://doi.org/10.1007/s00706-020-02653-y>
17. Wazzan N, Irfan A (2019) *Exploring the optoelectronic and charge transport properties of Pechmann dyes as efficient OLED materials*. Optik 197:163200. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.163200>
18. Chai W, Jin R (2016) *Theoretical investigations into optical and charge transfer properties of donor-acceptor 1,8-naphthalimide derivatives as possible organic light-emitting materials*. J Mol Struct 1103:177–182. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.09.023>
19. Lee H, Jiang Z, Yokota T, et al (2021) *Stretchable organic optoelectronic devices: Design of materials, structures, and applications*. Mater Sci Eng R Rep 146:100631. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2021.100631>
20. Prasad PN, Williams DJ (1991) *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers*. Wiley New York
21. Thorat KG, Sekar N (2017) *Pyrrole-thiazole based push-pull chromophores: An experimental and theoretical approach to structural, spectroscopic and NLO properties of the novel styryl dyes*. J Photochem Photobiol Chem 333:1–17. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.10.009>
22. Mammadova F, et al (2020) *Synthesis, characterization, and theoretical investigation of optical and nonlinear optical (NLO) properties of triazene-based push-pull chromophores*. J Mol Struct 1220:128726. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128726>
23. Delaire JA, Nakatani K (2000) *Linear and Nonlinear Optical Properties of Photochromic Molecules and Materials*. Chem Rev 100:1817–1846. <https://doi.org/10.1021/cr980078m>
24. Irfan M, Iqbal J, Sadaf S, et al (2017) *Design of donor-acceptor-donor (D-A-D) type small molecule donor materials with efficient photovoltaic parameters*. Int J Quantum Chem 117:e25363. <https://doi.org/10.1002/qua.25363>
25. Garza AJ, Scuseria GE, Khan SB, Asiri AM (2013) *Assessment of long-range corrected functionals for the prediction of non-linear optical properties of organic materials*. Chem Phys Lett 575:122–125. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.04.081>
26. Zhao Y, Truhlar DG (2011) *Applications and validations of the Minnesota density functionals*. Chem Phys Lett 502:1–13. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.11.060>
27. Weinhold F, Landis CR, Glendening ED (2016) *What is NBO analysis and how is it useful?* Int Rev Phys Chem 35:399–440. <https://doi.org/10.1080/0144235X.2016.1192262>
28. Ariche B, Rahmouni A (2018) *Theoretical study on the acidities of pyrrole, indole, carbazole and their hydrocarbon analogues in DMSO*. Can J Chem 96:1001–1009. <https://doi.org/10.1139/cjc-2018-0032>
29. Kruszewski J, Krygowski TM (1972) *Definition of aromaticity basing on the harmonic oscillator model*. Tetrahedron Lett 13:3839–3842. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)94175-9](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)94175-9)

30. Bird CW (1985) *A new aromaticity index and its application to five-membered ring heterocycles*. Tetrahedron 41:1409–1414. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)96543-3](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)96543-3)
31. Poater J, Fradera X, Duran M, Solà M (2003) *The Delocalization Index as an Electronic Aromaticity Criterion: Application to a Series of Planar Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. Chem – Eur J 9:400–406. <https://doi.org/10.1002/chem.200390041>
32. Jacquemin D, Perpète EA, Scuseria GE, et al (2008) *Extensive TD-DFT investigation of the first electronic transition in substituted azobenzenes*. Chem Phys Lett 465:226–229. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.09.071>
33. Burganov T, Katsyuba S, Zagidullin A, et al (2019) *Theoretical study of the excited state properties of luminescent phospholes*. Dyes Pigments 164:363–371. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.01.040>
34. Oudar JL, Chemla DS (1977) *Hyperpolarizabilities of the nitroanilines and their relations to the excited state dipole moment*. J Chem Phys 66:2664–2668. <https://doi.org/10.1063/1.434213>
35. Janjua MRSA, Liu C-G, Guan W, et al (2009) *Prediction of Remarkably Large Second-Order Nonlinear Optical Properties of Organoimido-Substituted Hexamolybdates*. J Phys Chem A 113:3576–3587. <https://doi.org/10.1021/jp808707q>
36. Khan MU, Khalid M, Ibrahim M, et al (2018) *First Theoretical Framework of Triphenylamine–Dicyanovinylene-Based Nonlinear Optical Dyes: Structural Modification of π -Linkers*. J Phys Chem C 122(7) : 4009–4018 . <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.jpcc.7b12293>.
37. Chou S-SP, Sun D-J, Lin H-C, Yang P-K (1996) *Second-order nonlinearities and crystal structures of methylsulfonyl- and phenylsulfonyl-substituted thiophene imino dyes*. Chem Commun 1045–1046. <https://doi.org/10.1039/CC960001045>
38. Chou S-SP, Sun D-J, Huang J-Y, et al (1996) *Synthesis of sulfone-substituted thiophene chromophores for second-order nonlinear optics*. Tetrahedron Lett 37:7279–7282. [https://doi.org/10.1016/0040-4039\(96\)01648-6](https://doi.org/10.1016/0040-4039(96)01648-6)
39. Santos J, Mintz EA, Zehnder O, et al (2001) *New class of imidazoles incorporated with thiophenevinyl conjugation pathway for robust nonlinear optical chromophores*. Tetrahedron Lett 42:805–808. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)02143-2](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)02143-2)
40. Pokladko-Kowar M, Nosidlak N, Gondek E, et al (2016) *Optoelectronic features of Y-shaped push–pull molecules based on imidazole*. Opt Quantum Electron 48:82. <https://doi.org/10.1007/s11082-015-0263-6>

Chapitre I

**GENERALIES SUR
L'OPTIQUE NON LINEAIRE**

Dans ce chapitre, nous allons présenter quelques généralités sur l'ONL nécessaires à la suite de la lecture de ce manuscrit.

I.1. Ondes électromagnétiques et mécanisme de polarisation

Les ondes lumineuses sont des ondes électromagnétiques, composées d'un champ électrique \mathbf{E} (exprimé en V.m^{-1}) et d'un champ magnétique \mathbf{H} (exprimé en A.m^{-1}) transverses. Ces deux champs ne sont pas indépendants, leur relation fait intervenir les caractéristiques (*homogénéité, transparence et isotropie*) du milieu (*air, vide, verre,...*) de propagation. Lorsque la lumière se propage dans un milieu, elle interagit avec celui-ci. Il peut alors changer sa vitesse, sa direction, son énergie, son intensité, ...[1].

Lorsqu'une onde électromagnétique se propage dans un milieu matériel conducteur, on obtient un libre déplacement des charges électriques (électrons, ions) sur tout le volume du matériau ; on assiste alors au passage du courant électrique. Par contre, lorsque cette onde se propage dans un milieu matériel non magnétique et diélectrique, le seul effet possible sera de nature électrique et se traduira par l'apparition d'une polarisation \mathbf{P} du matériau sous l'influence du champ électrique de l'onde lumineuse. Cette polarisation \mathbf{P} peut avoir plusieurs origines dont les principales sont les suivantes [2] :

a. La polarisation électronique due au déplacement et à la déformation du nuage électronique. Dans ce cas, la lumière transmet son énergie au matériau sous forme de photons et modifie ses propriétés électroniques (modification de la répartition des charges internes à chaque atome). L'action du champ consiste alors à écarter symétriquement de leur position d'équilibre, les charges de signes opposés. Ainsi sous l'effet du champ électrique, les barycentres des charges positives du noyau et négatives du nuage électronique se dissocient pour donner naissance à un moment dipolaire induit, comme le montre la [Figure I.1](#).

Notons qu'en présence d'un champ électrique statique, les charges liées ont uniquement un mouvement transitoire et s'éloignent légèrement de leur position d'équilibre. Sous l'action d'un champ électrique provenant d'une onde lumineuse harmonique de fréquence ω (champ optique ou oscillant), les charges vont alors se comporter comme des dipôles oscillants.

b. La polarisation atomique ou ionique : correspond au déplacement des atomes ou des ions au sein de l'édifice auquel ils appartiennent, sous l'effet du champ électrique.

c. La polarisation d'orientation (ou dipolaire) : correspond à la réorientation du moment dipolaire des entités polaires que comporte déjà le milieu, sous l'action du champ électrique.

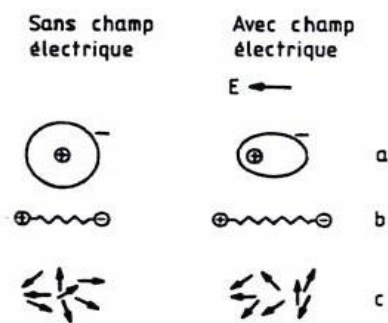


Figure I.1. Représentation schématique de trois types de polarisation :
(a) électronique (b) atomique (c) d'orientation.

En optique, la polarisation joue un rôle fondamental, car elle constitue la réponse d'un milieu à un champ électromagnétique exciteur. L'état de polarisation du milieu dépend alors de l'onde électromagnétique incidente mais surtout de la susceptibilité, ou fonction réponse, de ce milieu.

I.2. Réponse optique linéaire

Lorsqu'on éclaire un isolant, la polarisation se traduit par la transmission, la diffusion ou encore l'absorption et la réémission de la lumière.

a-Au niveau microscopique :

Lorsque la matière est soumise à un champ électrique oscillant E , les charges positives (noyaux) qui constituent la matière sont entraînées sous l'action de la force électromagnétique (dite *force de Lorentz*) dans le sens du champ électrique alors que les charges négatives (électrons) se déplacent en sens inverse en induisant un dipôle oscillant. Lorsque le champ électrique est celui de la lumière, il peut être modélisé comme une onde électromagnétique oscillant à haute fréquence ; dans ce cas, on peut considérer que seuls les électrons sont animés, les noyaux restant

fixes (*approximation de Born-Oppenheimer*). Sous l'action d'un champ électromagnétique, le dipôle induit par la déformation du nuage électronique oscille autour de sa position d'équilibre à la fréquence ω du champ optique [3].

Que ce soit à l'échelle microscopique ou macroscopique, la polarisation d'un milieu n'est pas nécessairement identique dans toutes les directions. Si par exemple, on considère une molécule à laquelle on applique un champ électrique E dans la direction x , cette perturbation affectera la distribution électronique non seulement suivant x , mais aussi suivant les directions transverses y et z . Le vecteur de polarisation induite, au niveau microscopique est exprimé alors sous la forme :

$$p_i(\omega) = \sum_j \alpha_{ij}(\omega) \cdot E_j(\omega) \text{ avec } i, j = x, y, z \quad (I.1)$$

où, $\alpha(\omega)$ est la polarisabilité moléculaire linéaire, $E(\omega)$ le champ électrique de fréquence ω et les indices i, j désignent les axes x, y et z du repère cartésien associé à la molécule soumise au champ E . La réponse au champ électromagnétique, i.e. la polarisation induite P , est alors proportionnelle au champ électrique E dont la lumière appliquée est la source. Comme le champ E peut être appliqué suivant trois directions orthogonales, il faut au total neuf termes pour décrire la polarisabilité. La polarisation électrique P , comme le champ électrique E , est une grandeur vectorielle (c'est-à-dire un tenseur de rang 1, avec $3^1=3$ composantes) et la polarisabilité linéaire ou de premier ordre α est un tenseur de rang deux, avec $3^2=9$ composantes. La polarisabilité α désigne le degré auquel un nuage d'électrons, dans une molécule ou dans un atome, peut être influencé par un champ électrique externe. Le vecteur de polarisation électrique s'écrit alors sous la forme :

$$\begin{cases} p_x = \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z \\ p_y = \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \\ p_z = \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z \end{cases} \quad (I.2)$$

ou encore en notation matricielle :

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (I.3)$$

La polarisabilité est un tenseur de rang deux puisque chaque composante α_{ij} se rapporte à deux axes i et j . L'élément α_{ij} permet de calculer la polarisation sur l'axe i pour une excitation sur l'axe j , tel que [4] :

$$\alpha_{ij}(\omega) = \left(\frac{\partial p_i(\omega)}{\partial E_j(\omega)} \right)_{\text{éq}} \quad (1.4)$$

Les indices i et j , qui désignent les axes cartésiens, étant permutable le nombre de composantes sera donc réduit à six : α_{xx} , α_{xy} , α_{xz} , α_{yy} , α_{yz} et α_{zz} .

La valeur moyenne de la polarisabilité $\langle \alpha \rangle$ est le tiers de la trace de la matrice α :

$$\langle \alpha \rangle = \frac{\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}}{3} \quad (1.5)$$

L'anisotropie de polarisabilité $\Delta\alpha$ est donnée par la formule suivante :

$$\Delta\alpha = \left[\frac{(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2}{2} \right]^{1/2} \quad (1.6)$$

b- Au niveau macroscopique :

La densité de polarisation induite au niveau macroscopique P , s'exprime comme la somme pondérée des moments dipolaires moléculaires induits et s'écrit sous la forme:

$$P(\omega) = \frac{1}{V} \sum_i p_i(\omega) \quad (1.7)$$

Si N est la densité volumique des particules (le nombre d'atomes ou de molécules par unité de volume), la relation liant la polarisation au champ électrique s'écrit [5] :

$$P(\omega) = N \cdot \alpha(\omega) \cdot E(\omega) \quad (1.8)$$

Ou bien,

$$P_i(\omega) = \sum_j \chi_{ij}^{(1)}(\omega) \cdot E_j(\omega) \quad \text{avec } i, j = x, y, z \quad (1.9)$$

où $\chi_{ij}^{(1)}$ désigne la susceptibilité électrique linéaire du milieu. C'est une grandeur sans dimension, elle est reliée à la permittivité diélectrique (grandeur mesurable) du milieu ϵ_ω , à la fréquence ω , et à l'indice de réfraction linéaire n du milieu par la relation de *Maxwell*:

$$\epsilon_\omega = n^2 = 1 + 4 \pi \chi_\omega^{(1)} \quad (I.10)$$

La polarisation électrique P , comme le champ électrique E , est une grandeur vectorielle (c'est-à-dire un tenseur de rang 1, avec $3^1=3$ composantes) et la susceptibilité électrique linéaire ou de premier ordre $\chi^{(1)}$ est un tenseur de rang deux avec $3^2=9$ composantes). Elle décrit les phénomènes de l'optique linéaire (réflexion, réfraction et diffusion de la lumière, ...). Dans les matériaux dits optiquement anisotropes, l'indice de réfraction n'est pas le même dans toutes les directions [6].

Dans ce cas l'expression générale de la polarisation induite peut s'écrire sous la forme:

$$\begin{cases} P_x = \chi_{xx}^{(1)} E_x + \chi_{xy}^{(1)} E_y + \chi_{xz}^{(1)} E_z \\ P_y = \chi_{yx}^{(1)} E_x + \chi_{yy}^{(1)} E_y + \chi_{yz}^{(1)} E_z \\ P_z = \chi_{zx}^{(1)} E_x + \chi_{zy}^{(1)} E_y + \chi_{zz}^{(1)} E_z \end{cases} \quad (I.11)$$

Ou encore en notation matricielle :

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi_{xx}^{(1)} & \chi_{xy}^{(1)} & \chi_{xz}^{(1)} \\ \chi_{yx}^{(1)} & \chi_{yy}^{(1)} & \chi_{yz}^{(1)} \\ \chi_{zx}^{(1)} & \chi_{zy}^{(1)} & \chi_{zz}^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (I.12)$$

Dans l'optique linéaire, la fréquence de l'onde créée est égale à celle de l'onde incidente. Les effets observés sont la réfraction et la biréfringence [7].

I.3. Réponse optique non linéaire

Si le champ électromagnétique appliqué est assez intense (*un laser puissant par exemple* $E \sim 10^{11} \text{V.m}^{-1}$) pour que l'amplitude du champ électrique incident soit non-négligeable face à l'amplitude du champ électrique intra-atomique (*interactions coulombiennes noyaux-électrons* $E \sim 10^{10} \text{V.m}^{-1}$), alors le champ électrique incident écarte les charges de plus en plus loin de leur position d'équilibre et l'oscillation devient anharmonique. Dans ce cas, 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 de nouveaux champs modifiés en fréquence, ces champs contribuent également à la polarisation de la matière. *La polarisation du milieu correspond alors à la somme de deux composantes, l'une linéaire et l'autre non linéaire* [8]:

$$p = p^{(L)} + p^{(NL)} \quad (I.13)$$

La contribution non-linéaire de la réponse du milieu n'est plus négligeable, engendrant, en plus de la transmission et la diffusion, la génération d'autres effets optiques telle que la génération d'harmoniques (c'est-à-dire des fréquences multiples de la fréquence fondamentale ou incidente). La nouvelle polarisation (induite) P aura une forme non-linéaire et peut être exprimée par un développement de *Taylor* en fonction des puissances carrées, cubes ou plus, de l'intensité du champ électrique E de l'onde lumineuse incidente.

A l'échelle microscopique, la polarisation induite s'écrit :

$$p_i = \sum_j \alpha_{ij} E_j + \frac{1}{2!} \sum_{j,k} \beta_{ijk} E_j E_k + \frac{1}{3!} \sum_{j,k,l} \gamma_{ijkl} E_j E_k E_l + \dots \text{ avec } i, j, k, l = x, y, z \quad (I.14)$$

$$\text{ou bien : } p = \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots \quad (I.15)$$

où β est l'hyperpolarisabilité optique du premier ordre et γ l'hyperpolarisabilité optique du second ordre. C'est des grandeurs tensorielles de rang 3 ($3^3=27$ composantes) et de rang 4 ($3^4=81$ composantes), respectivement.

β et γ sont également appelés tenseurs d'hyperpolarisabilité non-linéaire du premier ordre, β et du second ordre, γ .

De la même manière que pour α , β et γ sont définis en fonction des dérivées seconde et troisième du moment dipolaire par rapport au champ électrique E [9]:

$$\beta_{ijk}(\omega) = \left(\frac{\partial^2 p_i(\omega)}{\partial E_j(\omega) \partial E_k(\omega)} \right)_{\text{éq}} \quad (I.16)$$

$$\gamma_{ijkl}(\omega) = \left(\frac{\partial^3 p_i(\omega)}{\partial E_j(\omega) \partial E_k(\omega) \partial E_l(\omega)} \right)_{\text{éq}} \quad (I.17)$$

A l'échelle macroscopique, la polarisation induite peut s'écrire en fonction du champ électrique externe appliqué E suivant la relation :

$$P = N (\alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots) \quad (I.18)$$

N étant la densité volumique des particules (nombre de particules par unité de volume).

Le vecteur de la polarisation électrique non linéaire s'écrit :

$$P_i = \sum_j \chi_{ij}^{(1)} E_j + \frac{1}{2!} \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \frac{1}{3!} \sum_{j,k,l} \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \text{ où } i, j, k, l = x, y, z. \quad (I.19)$$

Dans ce cas, la polarisation induite d'ordre 2 est donnée par :

$$P_i^{(2)} = \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k \quad (I.20)$$

$\chi_{ijk}^{(2)}$ désigne la susceptibilité électrique non linéaire du second ordre (tenseur de rang 3) et décrit les effets non linéaires quadratiques ou de deuxième ordre (comme l'effet *Pockels*, la génération de second harmonique, ...). Il dépend fortement de la symétrie du milieu.

La polarisation induite d'ordre 3 est donnée par :

$$P_i^{(3)} = \sum_{j,k,l} \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l \quad (I.21)$$

$\chi_{ijkl}^{(3)}$ désigne la susceptibilité électrique non linéaire cubique ou de troisième ordre (tenseur de rang 4) et décrit les effets non linéaires du troisième ordre (l'effet *Kerr* optique, la génération de troisième harmonique, absorption à deux photons, ...). Il est indépendant de la symétrie du milieu. E_j, E_k, E_l sont les composantes spatiales de l'intensité du champ électrique.

I.4. Tenseur susceptibilité électrique du second ordre

Dans ce travail, nous nous intéressons particulièrement aux effets non linéaires du deuxième ordre. La susceptibilité électrique non linéaire du deuxième ordre $\chi^{(2)}$ est un tenseur de rang trois constitué de 27 composantes χ_{ijk} suivant les axes x, y et z du repère cartésien, donné par :

$$\begin{pmatrix} \chi_{xxx} & \chi_{xyy} & \chi_{xzz} & \chi_{xyx} & \chi_{xzy} & \chi_{xzx} & \chi_{xxz} & \chi_{xxy} & \chi_{xyx} \\ \chi_{yxx} & \chi_{yyy} & \chi_{yzz} & \chi_{yyx} & \chi_{yyz} & \chi_{yzy} & \chi_{yzz} & \chi_{yyx} & \chi_{yyx} \\ \chi_{zxx} & \chi_{zyy} & \chi_{zzz} & \chi_{zxy} & \chi_{zzy} & \chi_{zxx} & \chi_{zxx} & \chi_{zxy} & \chi_{zxy} \end{pmatrix} \quad (I.22)$$

Les composantes du tenseur présentent une invariance lors de la permutation des indices j et k [9], ceci implique que : $\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{ikj}^{(2)}$ (de même $\beta_{ijk} = \beta_{ikj}$). La commutativité des produits $E_j(\omega).E_k(\omega) = E_k(\omega).E_j(\omega)$ permet alors de réduire le nombre de composantes indépendantes et d'écrire une forme simplifiée des tenseurs $\chi^{(2)}$ et β de taille 6x3 (au lieu de 9x3) avec 18 composantes. Le vecteur de polarisation induite au second ordre s'écrit alors sous la forme [10]:

$$\begin{pmatrix} P_x^{(2)} \\ P_y^{(2)} \\ P_z^{(2)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi_{xxx} & \chi_{xyy} & \chi_{xzz} & \chi_{xyz} & \chi_{xxz} & \chi_{xxy} \\ \chi_{yxx} & \chi_{yyy} & \chi_{yzz} & \chi_{yyz} & \chi_{yxz} & \chi_{yyx} \\ \chi_{zxx} & \chi_{zyy} & \chi_{zzz} & \chi_{zyz} & \chi_{zxx} & \chi_{zxy} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_y E_z \\ 2E_z E_x \\ 2E_x E_y \end{pmatrix} \quad (I.23)$$

Il est courant d'employer la notation contractée d_{iL} de Voigt pour alléger l'écriture du tenseur susceptibilité $\chi^{(2)}$, où $d_{iL} = d_{ijk} = \frac{\chi_{ijk}^{(2)}}{2}$; d_{iL} est le coefficient optique non linéaire quadratique.

Les indices de contraction jk et L sont reliés comme indiqué dans le tableau suivant [11]:

Axes du cristal	xx	yy	zz	yz ou zy	xz ou zx	xy ou yx
jk	11	22	33	23 ou 32	13 ou 31	12 ou 21
L	1	2	3	4	5	6

Par conséquent, le tenseur susceptibilité de second ordre est représenté par une matrice 3x6=18 éléments :

$$d_{iL} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \quad (I.24)$$

Par ailleurs, il est encore possible d'appliquer à ces tenseurs une autre approximation pour diminuer le nombre de composantes indépendantes. En effet, Kleinman [12] a démontré qu'en se limitant à des milieux isotropes (où les propriétés sont identiques dans toutes les directions), et à des processus non résonnants (se produisant hors résonance d'absorption) le tenseur $\chi^{(2)}$ (et β) est symétrique par rapport aux permutations des trois indices ijk .

Kleinman a établi alors la relation suivante : $\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{kji}^{(2)}$ (de même $\beta_{ijk} = \beta_{kji}$). Par conséquent, seules les 10 composantes suivantes du tenseur restent indépendantes :

$$\beta_{xxx} \beta_{xyy} \beta_{xzz}$$

$$\beta_{yxx} \beta_{yyy} \beta_{yzz}$$

$$\beta_{zxx} \beta_{zyy} \beta_{zzz}$$

$$\beta_{xyz}$$

L'hyperpolarisabilité totale est donnée par l'expression suivante :

$$\beta_{tot} = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad (I.25)$$

où β_i ($i = x, y, z$) est donnée par :

$$\beta_i = \beta_{iii} + \frac{1}{3} \sum_j (\beta_{ijj} + \beta_{jij} + \beta_{jji}) \quad (I.26)$$

L'hyperpolarisabilité moléculaire est donnée par la formule :

$$\mu\beta = \sum_i \mu_i \beta_i ; (i = x, y, z) \quad (I.27)$$

I.5. Effet de la symétrie sur l'hyperpolarisabilité

L'hyperpolarisabilité moléculaire de premier ordre est un tenseur contenant, dans le cas général 27 termes. Selon la symétrie du milieu considéré, certaines composantes du tenseur peuvent s'annuler.

a-Effet du centre d'inversion

Dans le cas particulier des molécules centrosymétriques, tous les termes du tenseur sont nuls. En effet, pour une molécule centrosymétrique, les coordonnées d'un point quelconque sont transformées comme suit par un centre d'inversion : $(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$

De la même manière, les composantes de la polarisation induite p et du champ électrique E sont transformées comme suit :

$$(\rho_x, \rho_y, \rho_z) \rightarrow (-\rho_x, -\rho_y, -\rho_z)$$

$$(E_x, E_y, E_z) \rightarrow (-E_x, -E_y, -E_z)$$

L'effet de cette opération de symétrie conduit alors à transformer : $p = \beta E E$ en $-p = \beta(-E)(-E)$ ou encore en $p = -\beta E E$

Donc, on obtient comme solution $\beta = 0$.

Ceci implique que les molécules ou matériaux centro-symétriques ne présentent pas de réponse optique non linéaire de second ordre. Il est important de remarquer que cette propriété ne s'applique pas pour les tenseurs $\chi^{(1)}$ (ou α) et $\chi^{(3)}$ (ou γ) ; ainsi tous les matériaux ont une réponse linéaire et une réponse non linéaire d'ordre 3.

b-Effet d'un plan de symétrie

En prenant l'exemple d'un plan de symétrie (yoz), les coordonnées sont cette fois-ci transformées comme suit : $(x, y, z) \rightarrow (-x, y, z)$

De la même manière, les composantes de la polarisation induite et du champ électrique sont transformées comme suit:

$$(\rho_x, \rho_y, \rho_z) \rightarrow (-\rho_x, \rho_y, \rho_z)$$

$$(E_x, E_y, E_z) \rightarrow (-E_x, E_y, E_z)$$

L'effet de cette opération de symétrie conduit pour une polarisation induite suivant x,

- à transformer la composante $p_x = \beta_{xxx} E_x E_x$ en $-p_x = \beta_{xxx} (-E_x)(-E_x)$ ou encore en : $p_x = -\beta_{xxx} E_x E_x$.

On obtient comme solution : $\beta_{xxx} = 0$

- et à transformer la composante $p_x = \beta_{xxz} E_x E_z$ en $-p_x = \beta_{xxz} (-E_x)(E_z)$ ou encore en : $p_x = \beta_{xxz} E_x E_z$.

Dans ce cas, la composante considérée n'est pas affectée par la réflexion, donc $\beta_{xxz} \neq 0$.

En considérant les propriétés de symétrie, on constate que seuls certains groupes ponctuels de symétrie sont actifs en optique non linéaire quadratique. Une liste exhaustive des composantes non nulles des tenseurs d'hyperpolarisabilité pour tous les groupes de symétrie est reportée dans la littérature [13].

I.6. Phénomènes d'ONL du second ordre ou quadratique

Dans ce paragraphe nous présentons une brève description qualitative de quelques processus ONLQ, en termes de contributions à la polarisation non linéaire [14].

Considérons d'abord, un faisceau laser dont l'intensité du champ électrique est donnée par l'équation suivante :

$$E(t) = E_0 e^{-i\omega t} + c. c. \quad (I.28)$$

La polarisation non linéaire du second ordre créée par ce laser, dans un cristal dont la susceptibilité du second ordre est non nulle, est donnée par l'équation :

$$P^{(2)}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2(t) \quad (I.29)$$

ou plus explicitement par :

$$P^{(2)}(t) = 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} E E^* + (\varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2 e^{-i2\omega t} + c. c.) \quad (I.30)$$

La polarisation du second ordre consiste alors en :

- une contribution à fréquence nulle (le premier terme de l'Eqn. I.30), qui n'entraîne pas la génération de rayonnement électromagnétique). Elle conduit à un processus connu sous le nom de rectification optique, dans lequel un champ électrique est créé à travers le cristal non linéaire.
- et une contribution à la fréquence 2ω (le deuxième terme), qui peut conduire à la génération du second harmonique.

Considérons ensuite le cas où le champ optique, incident sur un cristal non linéaire du second ordre, est constitué de deux composantes de fréquences distinctes et présenté sous la forme :

$$E(t) = E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + c. c. \quad (I.31)$$

Dans ce cas, la polarisation non linéaire du second ordre est donnée par :

$$P^{(2)}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} [E_1^2 e^{-2i\omega_1 t} + E_2^2 e^{-2i\omega_2 t} + 2E_1 E_2 e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} + 2E_1 E_2^* e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} + c. c.] + 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} [E_1 E_1^* + E_2 E_2^*] \quad (I.32)$$

La polarisation du second ordre consiste alors en cinq termes qui correspondent chacun à un processus optique [15-16]:

- deux contributions à la fréquence double (les premier et deuxième termes) : (SHG).
- une contribution à la fréquence somme (le troisième terme) : (SFG).
- une contribution à la fréquence différence (le quatrième terme) : (DFG).
- une contribution à fréquence nulle (le cinquième terme) : (RO).

1.6.1. Génération de seconde harmonique ($-2\omega; \omega, \omega$)

Le doublement de fréquence ou GSH est un phénomène non-linéaire quadratique dans lequel des photons de même énergie interagissent dans un matériau non-linéaire et se combinent pour former de nouveaux photons. Les photons générés possèdent le double de l'énergie, donc le double de la fréquence ou la moitié de la longueur d'onde des photons incidents. Dans la plupart des cas, l'onde fondamentale est délivrée par un rayonnement laser, et la seconde harmonique est générée sous forme d'un rayonnement se propageant dans la même direction, comme illustré par la Figure I.2.

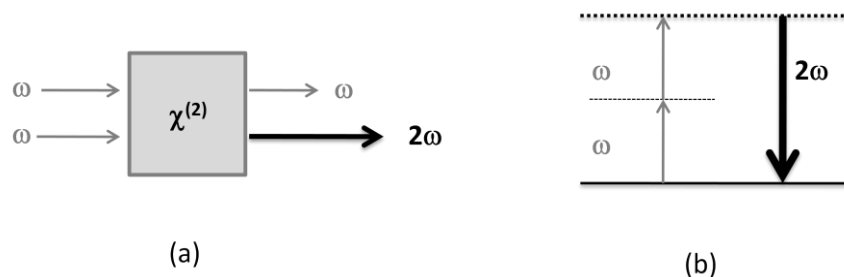


Figure I.2. : Processus de GSH. (a) Interaction des ondes. (b) Niveaux d'énergie moléculaires.

Le trait plein du diagramme énergétique représente l'état fondamental (niveau réel) de la molécule, alors que les traits en pointillé symbolisent des niveaux virtuels qui ne coïncident pas avec les niveaux excités de la molécule : le phénomène étant non-résonant.

- *En communication:*

Le doublage de fréquence est très utilisé pour augmenter la fréquence des lasers visibles vers l'ultraviolet ou les rayons-X faibles. Il est également un processus de communication radio utilisé comme un cas particulier de multiplication de fréquence. La SHG est utilisée par l'industrie

pour fabriquer des pointeurs lasers verts à 532 nm, doublés à partir d'un laser Nd-YAG infrarouge à 1064nm [17].

- *En imagerie médicale :*

La SHG est également utilisée pour la microscopie optique (microscopie de second harmonique) ; elle permet une résolution axiale et latérale très élevées. En imagerie médicale par exemple, la microscopie de seconde harmonique est utilisée pour des études sur la cornée dans l'œil, majoritairement constituée de fibres de collagène entrelacées. Comme elle permet de suivre avec précision l'évolution (régression ou aggravation) et de la réversibilité d'une fibrose hépatique en caractérisant les fibres de collagène. Le collagène est un matériau biologique produit des signaux de SHG, donc utilisé comme marqueur [18].

- *Pour les supports de stockage de données:*

Les lecteurs de disques optiques actuels utilisent des diodes laser émettant dans le rouge ou dans le proche infrarouge, autour de 800 nm de longueur d'onde, le faisceau de lecture étant focalisé sur la surface du disque. La capacité des disques optiques dépend fortement de la longueur d'onde de lecture, la surface occupée par un bit de données ne pouvant être inférieure à la section du spot de lecture, régie par les lois de la diffraction. Seule l'utilisation d'un faisceau de lecture de plus courte longueur d'onde pourrait permettre d'augmenter la densité d'informations stockées l'utilisation d'une diode doublée en fréquence quadruplerait la capacité de stockage [19].

Génération de fréquence-somme $(-\omega_1+\omega_2)$; ω_1, ω_2

Dans le cas de la génération de fréquence somme GFS, deux ondes lumineuses avec les fréquences ω_1 et ω_2 interagissent dans un milieu non-linéaire pour générer une nouvelle onde lumineuse dont la fréquence est la somme des deux fréquences initiales, $\omega_3=\omega_1+\omega_2$ à la sortie de ce milieu.

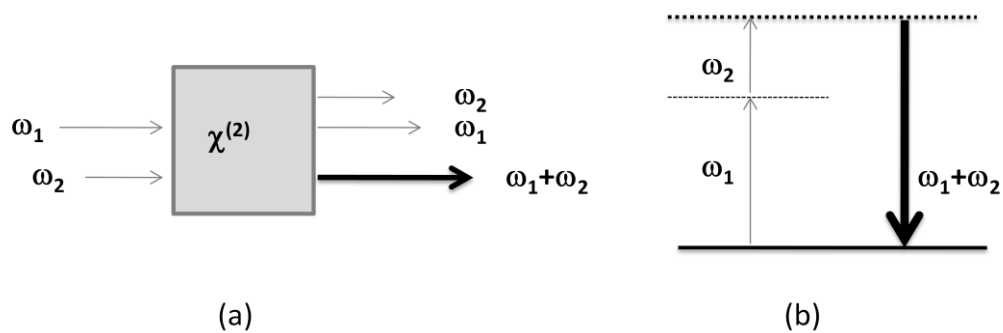


Figure 1.3. Processus de GFS. (a) Interaction des ondes. (b) Niveaux d'énergie moléculaires.

La génération de fréquence somme est souvent utilisée pour générer une onde dans le domaine ultraviolet en combinant deux ondes dans le domaine du visible. Aussi, la spectroscopie de génération de fréquence-somme, en utilisant un faisceau infrarouge accordable et un faisceau visible à fréquence fixe, permet de sonder les transitions électroniques et vibrationnelles, et plus particulièrement leurs couplages [20].

1.6.3. Génération de fréquence-différence $(-(\omega_1 - \omega_2); \omega_1, \omega_2)$

Lorsque deux ondes de fréquence ω_1 et ω_2 traversent un milieu non-linéaire, il peut se former une onde de fréquence différence, $\omega_1 - \omega_2 = \omega_3$, comme illustré dans la Figure 1.4.

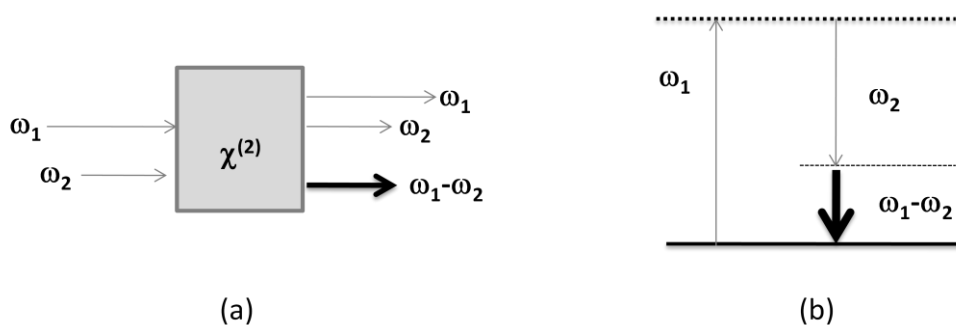


Figure 1.4. Processus de GFD. (a) Interaction des ondes. (b) Niveaux d'énergie moléculaires.

La génération de fréquence différence (GFD) [21] est souvent utilisée pour générer une onde dans le domaine infrarouge en combinant deux ondes dans le domaine du visible. C'est une technique très utilisée pour la génération d'ondes térahertz (THz) dont les applications se multiplient, du contrôle de qualité aux scanners corporels mis en place dans les aéroports. Les ondes THz s'étendent entre 0,1 et 30 THz ($1\text{THz} = 10^{12}\text{Hz}$), région du spectre électromagnétique située entre les infrarouges et les micro-ondes. Une des propriétés intéressantes des THz est que

plusieurs matériaux opaques à la lumière visible sont transparents (on peut voir à travers) aux ondes THz.

1.6.4. Effet Pockels ou électro-optique linéaire ($-\omega ; 0, \omega$)

L'effet *Pockels* est un phénomène électro-optique (EO) [22] qui correspond à une modification de la propagation d'une onde électromagnétique dans le matériau au moyen d'un champ électrique statique. Ce phénomène permet la modulation optique grâce au phénomène physique de biréfringence (ou double réfraction) présent au sein de certains matériaux et permet de changer la phase, l'amplitude ou le trajet d'une onde qui les traverse. En effet, il s'agit d'une biréfringence créée dans le milieu par un champ électrique statique ou variable. Cette biréfringence varie linéairement en fonction champ électrique appliqué.

Cet effet a des applications directes dans le domaine des télécommunications optiques, notamment dans la transmission de l'information par fibres optiques. (Le rayon lumineux est guidé par la fibre optique par réflexions successives aux interfaces de la gaine et le cœur d'indices de réfraction différents).

1.6.5. Redressement (ou rectification) électro-optique ($0 ; \omega, -\omega$)

Le redressement électro-optique (R.O.) est le phénomène réciproque de l'effet *Pockels*, il correspond à la production d'un champ électrique statique à partir d'un champ oscillant [23]. Lorsqu'un cristal non linéaire éclairé par un faisceau lumineux, un champ électrique continu (statique) est produit par rectification optique, comme illustré dans la Figure 1.5.



Figure 1.5. Processus du redressement (ou rectification) optique.
(a) Interaction des ondes. (b) Niveaux d'énergie moléculaires.

Le redressement optique (d'une impulsion laser pompe dans des matériaux non linéaires) peut être utilisé pour générer des champs électriques THz très intenses, dont l'amplitude atteint

plusieurs centaines de kV.cm^{-1} . Le champ électrique associé à l'onde THz oscille très lentement au cours du temps (statique).

I.7. Matériaux pour l'optique non linéaire quadratique

I.7.1. Exigences sur le matériau

Pour qu'un matériau puisse trouver une utilisation concrète et optimale dans les opérations de traitement du signal optique, de nombreuses conditions sont nécessaires. En particulier, le matériau ONL à utiliser pour les applications électro-optiques et de conversion (doublement) de fréquence doit avoir des coefficients $\chi^{(2)}$ les plus élevés possibles et posséder les caractéristiques suivantes [24]:

- cristalliser dans des réseaux non centro-symétriques ($\beta \neq 0$).
- être sous forme de cristaux de taille centimétrique (*permettant de réaliser les études optiques*).
- avoir une haute résistance mécanique (*pour la découpe et le polissage des cristaux*).
- avoir une grande stabilité thermique (*les matériaux destinés aux applications ONL devront supporter des températures extrêmement élevées pendant les processus de fabrication*).
- avoir une forte résistance aux dommages optiques (*un seuil de dommage optique le plus élevé possible*). En d'autres termes, avoir la capacité de recevoir un flux de radiation laser en continu qui puisse être évacué car, toute l'énergie initiale n'étant pas convertie en $P^{(L)}$ (polarisation linéaire) et $P^{(NL)}$ (polarisation non linéaire).
- avoir de grandes stabilités chimiques et environnementales (*non toxique*).
- avoir une distribution de charge asymétrique et contenir un système π -conjugué (*électrons libres polarisables*) pour une réponse optique rapide.
- présenter une large bande spectrale d'accord de phase (*sans cette condition, les ondes générées au cours de la propagation dans le milieu non-linéaire se déphasent et finissent par interférer de façon destructive. Lorsque l'accord de phase est réalisé, les ondes interfèrent de façon constructive et l'efficacité de conversion de fréquence est maximale*).
- présenter une transparence optique élevée dans un domaine spectral le plus large possible dans lequel il est susceptible d'assurer la conversion de fréquence. (*un matériau est dit transparent lorsque l'énergie transportée par les ondes qui le traversent n'y est pas absorbée*).
- synthétisé facilement et au moindre coût.

Ces conditions ne sont pas satisfaites simultanément et chaque cristal, présente un certain compromis entre les conditions nécessaires et suffisantes à l'optimisation des propriétés. Ainsi, si l'efficacité est élevée, cela veut dire que l'interaction entre les électrons du matériau et l'onde lumineuse incidente est assez forte (*création d'une forte polarisation*) impliquant une forte absorption et une diminution de la transparence. Cette interdépendance des différentes propriétés du matériau est connue sous le nom de «*compromis transparence-efficacité-stabilité*».

Les matériaux ONL peuvent être classés grossièrement en trois catégories : les matériaux inorganiques, hybrides et organiques ; chaque catégorie possède ses propres avantages et inconvénients, comme décrit ci-dessous.

I.7.2. Matériaux inorganiques

Ces matériaux ont été les premiers utilisés dans le domaine de l'ONL. Depuis que la GSH a été observée pour la première fois dans le quartz monocristallin en 1961 [15], l'étude des matériaux efficaces pour l'ONL s'est consacrée aux matériaux inorganiques tels que le quartz, le dihydrogénophosphate de potassium (KDP), le niobate de lithium (LiNbO_3) et ses analogues, le phosphate de titanyle de potassium (KTP) et ses analogues [25](Figure I.6). Ces matériaux ont des propriétés adéquates pour les applications ONL, y compris une large plage de transparence, de bonnes propriétés mécaniques, un seuil de dommage optique élevé, de bonnes stabilités thermique ($T_d \sim 1000^\circ\text{C}$) et chimique et une grande qualité cristalline. Ainsi, avec ce bon compromis transparence-efficacité-stabilité, ils sont placés en bonne position pour la réalisation de dispositifs non-linéaires à l'échelle industrielle. Cependant, dans ces matériaux, les électrons responsables des phénomènes non-linéaires sont très peu polarisables car déjà engagés dans de fortes liaisons chimiques (covalentes ou ioniques). Leurs coefficients non linéaires sont donc relativement faibles.



Figure I.6. Cristaux de Quartz, KDP, LiNbO_3 et KTP

I.7.3. Matériaux organiques (cristaux moléculaires organiques)

Comme alternative aux matériaux inorganiques, les molécules organiques s'avèrent plus intéressantes en raison de leurs grandes non-linéarités optiques (valeurs de β très élevées). De plus, l'ingénierie des cristaux organiques ONL est plus directive que celle des cristaux inorganiques ; leur premier attrait est qu'ils bénéficient de toute la richesse de la chimie de synthèse qui permet d'obtenir des propriétés optiques sur mesure par une approche d'ingénierie moléculaire. La flexibilité et la diversité architecturales ainsi que la détermination des relations structure-propriétés permettent une conception moléculaire bien précise [26].

La grande diversité des composés organiques est principalement due à la capacité inégalée de l'atome de carbone à former une variété de liaisons stables non seulement avec lui-même et avec de nombreux autres éléments chimiques. Cette liaison est principalement de deux types, qui diffèrent considérablement par la localisation de la densité électronique. Une liaison C-C covalente (σ) est spatialement confinée le long de l'axe internucléaire de la liaison C-C, et une liaison C=C double (π) où les densités électroniques sont délocalisées de part et d'autre de l'axe interatomique (donc beaucoup plus mobiles que les électrons σ). Pratiquement toutes les molécules organiques actives en ONL possèdent des liaisons π entre divers noyaux atomiques, ce qui conduit à une réponse non linéaire rapide. Les matériaux organiques présentent alors des propriétés ONL efficaces et une réponse ONL rapide basées sur des électrons très mobiles (électrons délocalisés). Les effets ONL dans les matériaux organiques sont principalement d'origine électronique. Par ailleurs, en réponse à un champ électrique extérieur appliqué, la densité de charge électronique peut être déformée par l'ajout de différents substituants et la redistribution de charge est alors quantifiée par le moment dipolaire alors que la facilité avec laquelle se fait cette redistribution de charge est mesurée par la (hyper)polarisabilité [27].

Cependant, la cohésion des structures cristallines organiques n'est assurée que par des liaisons intermoléculaires faibles (*Van Der Waals*, liaisons hydrogènes longues, interactions dipôle-dipôle). Ceci conduit à des cristaux moléculaires de faibles tenues mécanique et thermique ($T_d \sim 200^\circ\text{C}$) avec un clivage assez aisé ce qui affecte leur mise en forme (découpe et polissage) et abaisse leur seuil de dommage optique.

Dans le [Tableau I.1.](#), sont indiquées quelques caractéristiques de certains cristaux organiques et inorganiques, en fonction de leur domaine de transparence. Dans la gamme visible et proche infrarouge, les matériaux organiques sont de loin les meilleurs.

Tableau I.1. Caractéristiques de quelques matériaux inorganiques et organiques [28]

Matériau	Coefficient non Linéaire d_{il} (pm/V)	Domaine de transparence (μm)	Seuil de dommage optique ($\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$)
Inorganique			
LiNbO ₃	$d_{15}(1,06\mu\text{m})=-5,44$	0,33 - 5,5	0,12 (1064nm)
KH ₂ PO ₄ (KDP)	$d_{36}(1,06\mu\text{m})=0,435$	0,18 - 1,7	14,4 (1064nm)
KTiOPO ₄ (KTP)	$d_{33}=13,7$	0,35 - 4,5	0,65 (1064nm)
Organique			
2-méthyl-4-nitroaniline	$d_{11}(1,06\mu\text{m})=184$	0,5 - 2,5	0,2 (1064nm)
N-(4-nitrophényl)-L-prolinol	$d_{21}(1,06\mu\text{m})=82,5$	0,48 - 2,0	0,05 (1064nm)
Méthyl-2-(2,4-dinitrophényl)amino propanoate	$d_{22}(1,06\mu\text{m})=18,4$	0,4 - 3,0	2 (1064nm)

I.8. Unités moléculaires de base pour les effets ONLQ

Les réponses ONL, électro-optiques et de conversion de fréquence, dans les matériaux organiques proviennent de la non-linéarité des unités moléculaires qui les constituent. De nombreuses propriétés du matériau peuvent être alors expliquées par celles des molécules. Les matériaux organiques pour l'ONL sont constitués de molécules actives appelées chromophores, qui confèrent au matériau ses propriétés non linéaires à l'échelle macroscopique (*susceptibilité ou coefficient non linéaire, indice de réfraction et coefficient électro-optique*). L'intérêt des matériaux organiques réside dans le fait que ce sont des molécules à transfert de charge intramoléculaire (TCI) et qui présentent en général des hyperpolarisabilités très élevées. Ces molécules soumises à un champ optique intense présentent des oscillations anharmoniques responsables des effets non linéaires.

I.8.1. Systèmes *push-pull* dipolaires

Il s'agit de systèmes moléculaires notés D- π -A. Ces molécules, dites *push-pull* sont constituées d'un pont central conjugué appelé π -linker comportant un ensemble d'électrons π délocalisés (cycles aromatiques, doubles liaisons, doublets non-liants,...) aux extrémités duquel

sont fixés un groupement électro-donneur (D) et un groupement électro-attracteur (A) en position conjuguée, comme illustré dans la [Figure I.7](#).

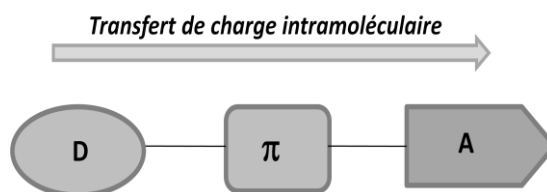


Figure I.7. Représentation schématique d'une molécule organique push-pull type D- π -A.

Du point de vue des groupements fonctionnels organiques, les électro-donneurs D sont riches en électrons π , alors que les électro-attracteurs A en sont plutôt déficitaires. Ainsi un chromophore est d'autant plus performant qu'il est constitué de groupements donneurs et accepteurs d'électrons aux caractères forts, liés par un système fortement conjugué. Dans ces conditions, les molécules sont fortement asymétriques et possèdent alors un moment dipolaire permanent. Sous excitation lumineuse, il se produit un transfert de charge intramoléculaire (TCI) du groupement D vers le groupement A, par l'intermédiaire du système π -conjugué ; ce TCI est à l'origine des propriétés d'optique non linéaire quadratique. En d'autres termes, le système π -conjugué fournit une voie pour le transfert et la redistribution des charges électriques sous l'influence d'un champ électromagnétique externe. Les groupements électro-donneurs et électro-accepteurs quant à eux, sont responsables de l'asymétrie (la séparation) de charge nécessaire à l'état fondamental, ils assurent une déformation très dissymétrique du nuage électronique π engendrant ainsi des coefficients optiques non linéaires quadratiques très élevés [29].

L'hyperpolarisabilité de premier ordre β dépend donc de la nature des groupements donneurs et accepteurs d'électrons et du système d'électrons π -conjugués. La chimie est riche de groupements électro-donneurs, de groupements électro-attracteurs et de systèmes π -conjugués utilisés dans les chromophores *push-pull*. Une succession de liaisons simples et doubles est très favorable à la délocalisation des charges. Il a été montré par exemple, que pour transmettre les effets électroniques dans un pont conjugué, la double liaison C=C est généralement un groupement plus efficace que la triple liaison C \equiv C [29], (hybridation sp^2 et planéité de la molécule). Le transfert de charge est également favorisé lorsque les groupements D sont enrichis en électrons π (*caractère donneur plus élevé*), et de manière symétrique, lorsque les groupements A sont appauvris en électrons π (*caractère accepteur plus élevé*).

En conclusion, l'ingénierie moléculaire permet donc de concevoir des structures *push-pull* en nombre quasi-illimité en modifiant les groupements A, D et/ou la nature électronique et la longueur du système π -conjugué. Il est alors possible de réaliser des cristaux ou des couches minces possédant de très fortes non-linéarités, lorsque l'arrangement final des molécules demeure non centrosymétrique.

Un exemple typique de chromophores D- π -A est la *para*-nitroaniline pNA (Figure I.8.) [30]. Cette molécule a un système π -conjugué, qui consiste en un groupement amino (NH_2) donneur d'électrons et un groupement nitro (NO_2) accepteur d'électrons fixés en position *para* d'une molécule de benzène. De ces extrémités opposées du système conjugué résultent des interactions de transfert de charge intramoléculaire.

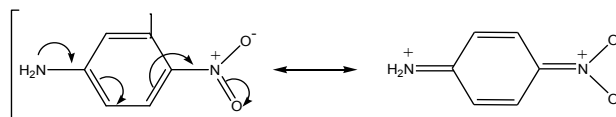


Figure I.8. Formes limites de pNA

En raison de sa distribution asymétrique de charge, la pNA présente une hyperpolarisabilité beaucoup plus élevée que le benzène mono-substitué. Le benzène (*centro-symétrique*) ne présente pas de valeur ONL de second ordre. Les valeurs de β dans une molécule de benzène substitué par un donneur ou un accepteur sont données dans la Figure I.9 [31].

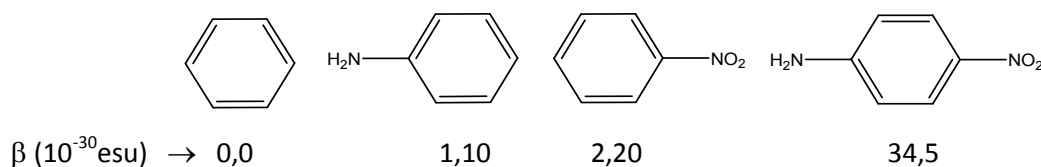


Figure I.9. Non-linéarité optique du second ordre dans une molécule de benzène substitué par un donneur ou un accepteur.

Par ailleurs, si on compare des molécules de benzène doublement substituées avec un groupement donneur D et accepteur A, la position *para* possède la valeur de β la plus élevée suivie de la position *ortho* ; la position *méta* étant la plus basse comme le montre la Figure I.10 [32]. La réponse ONL dépend donc de la position des substituants A et D, et ceci est attribué au

transfert de charge intramoléculaire entre le donneur et l'accepteur. Les formes mésomères mettent en évidence la délocalisation électronique du groupement D vers le groupement A.

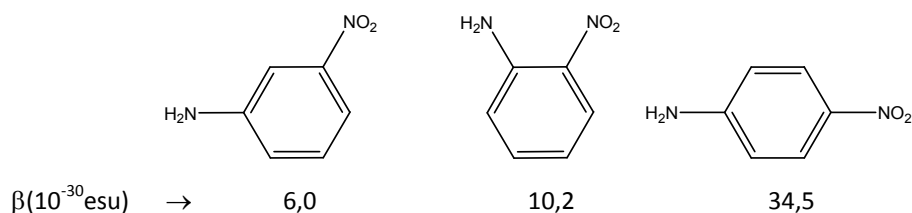


Figure 1.10. : Valeurs de β pour méta-, ortho- et para-nitroaniline.

Comme exemple de molécules *push-pull* dipolaires, deux sont utilisées comme étalons pour les mesures d'ONL du second ordre ; Le DR1 (Disperse Red 1, *N*-ethyl-*N*-(2-hydroxyethyl)-4-(4-nitrophenylazo)aniline), constitué d'un groupement A nitro, d'un groupe D dialkylamino et d'un système π de type azobenzényle [33], et le DANS (4-*N,N*-diméthylamino-4'-nitrostilbène) [34], constitué d'un groupement A nitro, d'un groupement D diméthylamino et d'un système- π de type stilbényle (Figure 1.11.).

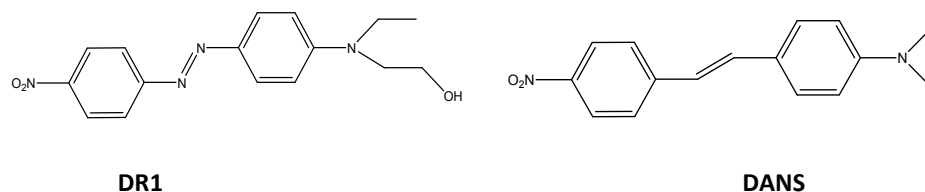


Figure 1.11. Structures chimiques des molécules DR1 et DANS.

I.8.2. Le modèle à deux niveaux

En se basant sur la théorie des perturbations, *Bloembergen* et *Shen* [35] ont établi une expression de l'hyperpolarisabilité du premier ordre. Pour la plupart des molécules utilisées en ONLQ, cette expression peut être considérablement simplifiée. En particulier, les systèmes *push-pull* qui sont caractérisés par une seule transition électronique à transfert de charge de faible énergie qui est principalement responsable des propriétés optiques tant linéaires que non linéaires. Lorsque cet état de transfert de charge (CT) est important, on arrive à une approximation à deux niveaux entre les orbitales moléculaires, la plus haute occupée (HOMO) et la

plus basse vacante (LUMO). En outre, en supposant que cette transition de transfert de charge s'étend selon une seule direction spatiale (unidirectionnelle), le tenseur de l'hyperpolarisabilité est alors dominé par un seul élément diagonal β_{CT} .

En 1977, Oudar et Chemla [31] ont proposé un modèle théorique simplifié, dit «à deux niveaux», reliant l'hyperpolarisabilité quadratique à quelques propriétés moléculaires du chromophore comme le moment dipolaire, l'énergie de transition électronique (ou énergie de transfert de charge), le module du moment de transition dipolaire et qui permettent d'expliquer voire de prévoir la réponse ONLQ des molécules *push-pull* dipolaires. Ils ont proposé une interprétation des différents facteurs qui contrôlent le tenseur d'hyperpolarisabilité quadratique β . Dans ce modèle, les auteurs proposent que la réponse en ONLQ est dominée par un processus prépondérant de transfert de charge de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) vers l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO).

La description des propriétés ONL d'une molécule peut alors s'appréhender sur la base de transitions électroniques entre les orbitales moléculaires de l'état fondamental et de l'état excité. Dans la majorité des cas, on peut analyser le phénomène en ne considérant qu'un état excité et l'état fondamental de la molécule, comme illustré sur la Figure I.12.

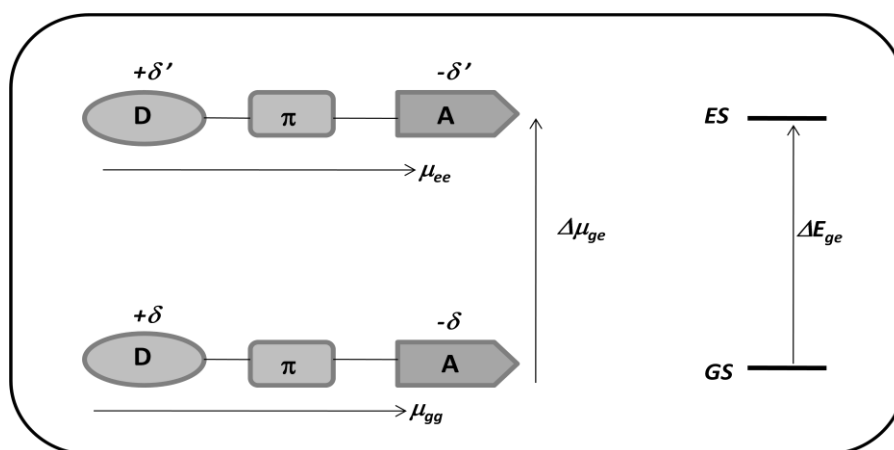


Figure I.12. Illustration du modèle à deux niveaux d'Oudar et Chemla. Le schéma résume les paramètres utilisés dans ce modèle.

Dans le cas de molécules *push-pull*, comme la HOMO est généralement centrée sur le groupement D et que la LUMO est plutôt localisée sur le groupement A, alors le phénomène correspond à un transfert de charge du donneur D vers l'accepteur A. Pour le formaliser du point

de vue mathématique, la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité de premier ordre β peuvent être définies par les équations simplifiées suivantes :

$$\alpha_{CT} \propto \frac{\mu_{ge}^2}{E_{ge}} \quad (1.33)$$

$$\beta_{CT} \propto \frac{\mu_{ge} \cdot f_{ge}}{E_{ge}^3} \quad (1.34)$$

-L'équation (1.33) montre que la valeur de α est proportionnelle au carré du moment dipolaire de la transition, μ_{ge}^2 , mais inversement proportionnelle à l'énergie de la transition $G \rightarrow E$, E_{ge} .

-L'équation (1.34) montre que la valeur de β est proportionnelle à la force de l'oscillateur f_{ge} et au moment dipolaire de la transition μ_{ge} , mais inversement proportionnelle au cube de l'énergie de la transition $G \rightarrow E$, E_{ge}^3 . Lorsque cet écart énergétique diminue, par exemple avec une meilleure délocalisation des électrons- π , la transition électronique est de plus faible énergie et la réponse en ONL de la molécule est plus importante.

Le modèle à deux niveaux, bien que quelque peu simpliste, a fourni la base d'une stratégie rationnelle pour concevoir des chromophores optiques non linéaires très polarisables. À partir de ce modèle, il est possible d'extrapoler les exigences électroniques et structurales qu'une molécule doit remplir pour donner une réponse significative en ONL du second ordre. En effet, elle doit être non centro-symétrique et les paramètres $\Delta\mu_{ge}$ et de μ_{ge}^2 liés aux moments dipolaires doivent avoir les plus grandes valeurs possibles, tout en étant associés à une différence d'énergie (énergie de transition) E_{ge} relativement faible. Ceci peut être aisément atteint avec les molécules *push-pull*, puisqu'en modulant les propriétés électroniques des groupements D et A ainsi que celles du système π -conjugué, on peut atteindre des valeurs élevées de β . De plus, l'augmentation de la longueur de la chaîne polyénique entre les groupements D et A permet d'obtenir des valeurs importantes de l'hyperpolarisabilité quadratique par diminution de la valeur du terme ΔE_{ge} et par une meilleure séparation des charges [36-37].

Par ailleurs, le modèle à deux niveaux montre que le signe de β dépend du terme $\Delta\mu = \mu_e - \mu_g$. Pour une molécule typique telle que le 4-diméthylamino-4'-nitrostilbène (DANS) avec une valeur positive de β , le moment dipolaire à l'état excité est supérieur et a la même direction que le moment dipolaire de l'état fondamental (Figure I.13.a.). La densité électronique à l'état

fondamental est faiblement polarisée (orientée) vers le π -accepteur, mais fortement localisée dans l'état excité, ce qui donne un $\Delta\mu$ positif.

Cependant, pour certaines molécules telles que le colorant mérocyanine représenté sur la Figure I.13.b., la situation est différente. La structure de résonance zwitter-ionique décrit avec précision l'état fondamental moléculaire dans les solvants très polaires, puisque la structure de résonance est stabilisée [3]. Il est évident que dans de telles molécules, le moment dipolaire à l'état fondamental est plus grand que celui à l'état excité conduisant à une valeur négative de $\Delta\mu$ et donc de β . (Le signe de β , pour ces deux chromophores, a été également vérifié expérimentalement).

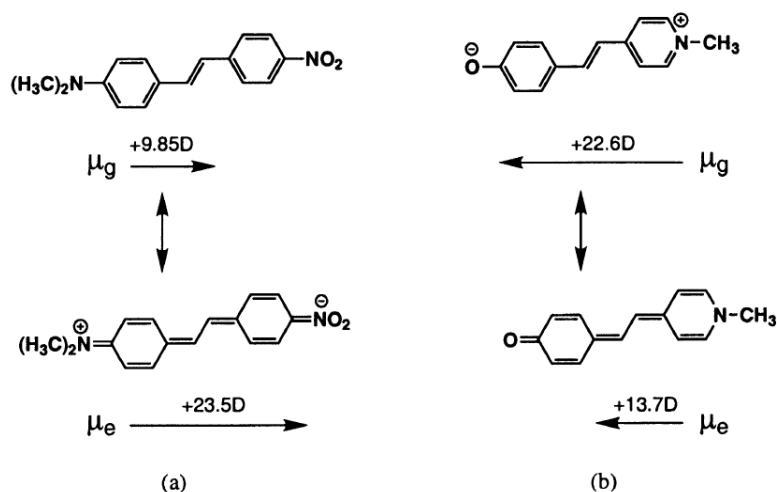


Figure I.13. Deux chromophores prototypiques avec (a) une valeur positive de β et (b) une valeur négative de β (adapté de la référence [3]).

I.8.3. Molécules multipolaires

En plus des systèmes D- π -A linéaires, une autre classe de chromophores à transfert de charge a attiré l'attention des chercheurs [38]. Ces chromophores particuliers font référence aux molécules qui adoptent des arrangements tripolaires de type $[D-(\pi-A)_2]$ ou $[A-(\pi-D)_2]$ et quadripolaires de type $[D-(\pi-A)_3]$ ou $[A-(\pi-D)_3]$. Avec plus d'une paire d'accepteurs et donneurs d'électrons attachés à un ou plusieurs cœurs conjugués, ces chromophores possèdent des hyperpolarisabilités élevées. Ces dernières années, des arrangements extraordinaires de chromophores *push-pull* inspirés des lettres de l'alphabet sont apparus [39], ils comprennent les molécules en forme de H-, L-, T-, V-, X- et Y-. Le plus souvent, la forme de la lettre correspond au

cœur π -conjugué du chromophore, tandis que les groupements donneurs et accepteurs sont attachés à la périphérie [40], comme illustré schématiquement sur la Figure I.14.

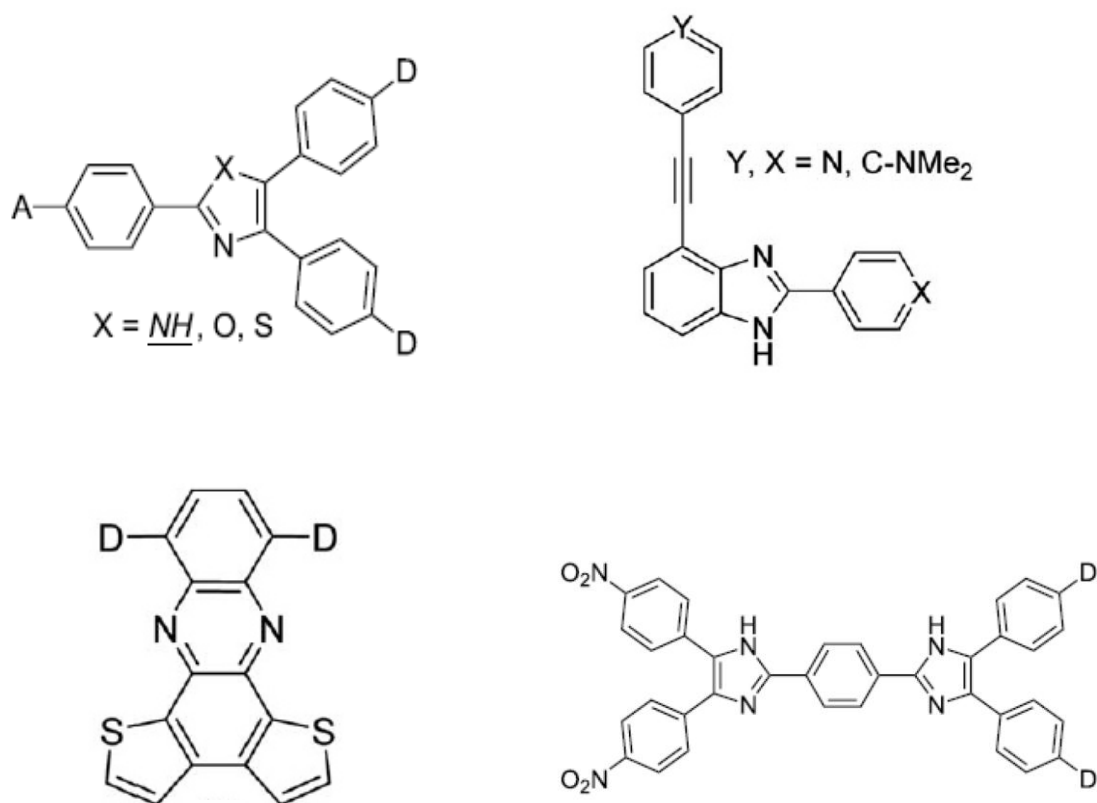


Figure I.14. Exemples de molécules push-pull multipolaires et dont la conception est inspirée de l'alphabet [39].

XXXXXXXXXX

Références bibliographiques

1. Born M, Wolf E (1980) *Principles of optics*. Pergamon Press 6:36–111
2. Yariv A, Yeh P (1984) *Optical waves in crystals*. Wiley New York
3. Günter P (2000) *Nonlinear Optical Effects and Materials*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg
4. Shen YR (1984) *The Principles of Nonlinear Optics*, Wiley-Interscience
5. Boyd RW (2003) *Nonlinear Optics* (New York: Academic)
6. Butcher PN, Cotter D (1990) *The elements of nonlinear optics*. Cambridge university press
7. Powers PE, Haus JW (2017) *Fundamentals of Nonlinear Optics*, 2nd ed. CRC Press, Boca Raton
8. Armstrong JA, Bloembergen N, Ducuing J, Pershan PS (1962) *Interactions between light waves in a nonlinear dielectric*. Phys Rev 127:1918
9. Bloembergen N (1996) *Nonlinear optics of polymers: fundamentals and applications*. J Nonlinear Opt Phys Mater 05:1-7. <https://doi.org/10.1142/S0218863596000027>
10. Prasad PN, Williams DJ (1991) *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, 1st edition. Wiley-Interscience, New York
11. Guenther BD (1990) *Modern Optics*, 1st edition. Wiley, New York
12. Kleinman DA (1962) *Nonlinear dielectric polarization in optical media*. Phys Rev 126:1977
13. Powell RC (2010) *Symmetry, group theory, and the physical properties of crystals*. Springer
14. Sutherland RL (2003) *Handbook of nonlinear optics*. CRC press
15. Franken PA, Hill AE, Peters CW, Weinreich G (1961) *Generation of Optical Harmonics*. Phys Rev Lett 7:118–119. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.7.118>
16. New G (2011) *Introduction to nonlinear optics*. Cambridge University Press
17. Guo S-P, Cheng X, Sun Z-D, et al (2019) *Large Second Harmonic Generation (SHG) Effect and High Laser-Induced Damage Threshold (LIDT) Observed Coexisting in Gallium Selenide*. Angew Chem 131:8171-8175. <https://doi.org/10.1002/ange.201902839>
18. Dubreil L (2018) *Exploration des signaux harmoniques en microscopie multiphotonique pour le phénotypage du muscle et du système nerveux*. Rev Fr Histotechnol 30:73–84
19. Spiridon MC, Iliopoulos K, Jerca FA, et al (2015) *Novel pendant azobenzene/polymer systems for second harmonic generation and optical data storage*. Dyes Pigments 114:24–32. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.10.010>
20. Vidal F, Tadjeddine A (2005) *Sum-frequency generation spectroscopy of interfaces*. Rep Prog Phys 68:1095–1127. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/68/5/R03>
21. Byer RL, Harris SE (1968) *Power and bandwidth of spontaneous parametric emission*. Phys Rev 168:1064

22. Yoshimura T (1990) *Design and Evaluation of Organic Nonlinear Optical Materials with a Large Pockels Effect*. Mol Cryst Liq Cryst Inc Nonlinear Opt 182:43–50. <https://doi.org/10.1080/00268949008047786>
23. Bass M, Franken PA, Ward JF, Weinreich G (1962) *Optical rectification*. Phys Rev Lett 9:446
24. Burland DM, Miller RD, Walsh CA (1994) *Second-order nonlinearity in poled-polymer systems*. Chem Rev 94:31-75
25. Ganeev RA, Kulagin IA, Ryasnyanskii AI, et al (2003) *The nonlinear refractive indices and nonlinear third-order susceptibilities of quadratic crystals*. Opt Spectrosc 94:561–568. <https://doi.org/10.1134/1.1570482>
26. Vivas MG, da Silva DL, Mendonca CR, De Boni L (2020) Chapter 8 - *First-order hyperpolarizability of organic molecules: hyper-Rayleigh scattering and applications*. In: Gupta VP, Ozaki Y (eds) *Molecular and Laser Spectroscopy*. Elsevier, pp 275–314
27. Bredas JL, Adant C, Tackx P, et al (1994) *Third-Order Nonlinear Optical Response in Organic Materials: Theoretical and Experimental Aspects*. Chem Rev 94:243–278. <https://doi.org/10.1021/cr00025a008>
28. Jiang M, Fang Q (1999) *Organic and semiorganic nonlinear optical materials*. Adv Mater 11:1147–1151
29. Plaquet A, Champagne B, Kulhánek J, et al (2011) *Effects of the Nature and Length of the π -Conjugated Bridge on the Second-Order Nonlinear Optical Responses of Push–Pull Molecules Including 4,5-Dicyanoimidazole and Their Protonated Forms*. ChemPhysChem 12:3245–3252. <https://doi.org/10.1002/cphc.201100299>
30. Muhammad S, Shehzad RA, Iqbal J, et al (2019) *Benchmark study of the linear and nonlinear optical polarizabilities in proto-type NLO molecule of para-nitroaniline*. J Theor Comput Chem 18:1950030
31. Oudar JL, Chemla DS (1977) *Hyperpolarizabilities of the nitroanilines and their relations to the excited state dipole moment*. J Chem Phys 66:2664–2668. <https://doi.org/10.1063/1.434213>
32. Barzoukas M, Blanchard-Desce M, Josse D, et al (1989) *Very large quadratic nonlinearities in solution of two push-pull polyene series: effect of the conjugation length and of the end groups*. Chem Phys 133:323–329
33. Rosso V, Loicq J, Renotte Y, Lion Y (2004) *Optical non-linearity in disperse red 1 dye-doped sol-gel*. J Non-Cryst Solids 342. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.06.008>
34. Vijayakumar T, Hubert Joe I, Reghunadhan Nair CP, Jayakumar VS (2008) *Efficient π electrons delocalization in prospective push–pull non-linear optical chromophore 4-[N,N-dimethylamino]-4'-nitro stilbene (DANS): A vibrational spectroscopic study*. Chem Phys 343:83–99. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2007.10.033>
35. Shen YR, Bloembergen N (1965) *Theory of Stimulated Brillouin and Raman Scattering*. Phys Rev 137:A1787–A1805. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.137.A1787>
36. Prasad PN, Reinhardt BA (1990) *Is there a role for organic materials chemistry in nonlinear optics and photonics?* Chem Mater 2:660–669. <https://doi.org/10.1021/cm00012a014>
37. Kara Zaitri L, Mekelleche SM (2021) *DFT and TD-DFT study on quadratic NLO response and optoelectronic activity in novel Y-shaped imidazole-based push-pull chromophores*. J Mol Model 27:136. <https://doi.org/10.1007/s00894-021-04764-7>

38. Bureš F (2014) *Fundamental aspects of property tuning in push–pull molecules*. RSC Adv 4:58826–58851
39. Kulhánek J, Bureš F (2012) *Imidazole as a parent π -conjugated backbone in charge-transfer chromophores*. Beilstein J Org Chem 8:25–49
40. Klikar M, Solanke P, Tydlitát J, Bureš F (2016) *Alphabet-Inspired Design of (Hetero)Aromatic Push–Pull Chromophores*. Chem Rec 16:1886-1905. <https://doi.org/10.1002/tcr.201600032>

Chapitre II

THEORIE ET METHODES DE LA CHIMIE QUANTIQUE

II.1. Les méthodes *ab initio*

II.1.1. Hamiltonien moléculaire

En mécanique quantique, l'état d'un système à N noyaux et n électrons est décrit par une fonction d'onde Φ satisfaisant à l'équation de *Schrödinger* [1]:

$$\hat{H}\Phi = i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial t} \quad (\text{II.1})$$

Dans un grand nombre de cas, l'Hamiltonien H n'a pas de dépendance explicite en temps et la fonction d'onde peut alors s'écrire comme le produit de deux fonctions : l'une dépend des coordonnées \mathbf{R} des noyaux et \mathbf{r} des électrons, l'autre dépend uniquement du temps :

$$\Phi = \Psi(\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B, \dots, \mathbf{R}_N, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \Theta(t) \quad (\text{II.2})$$

Dans ce cas, on est amené à résoudre une équation stationnaire de type:

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (\text{II.3})$$

et l'évolution temporelle de la fonction d'onde du système introduit uniquement une phase :

$$\Theta(t) = e^{-i\omega t} = e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \quad (\text{II.4})$$

Dans le cas d'un système moléculaire isolé, l'Hamiltonien total s'écrit comme la somme de cinq opérateurs définis, en unités atomiques, comme suit:

$$H = T_e + T_N + V_{eN} + V_{ee} + V_{NN} \quad (\text{II.5})$$

- Opérateur associé à l'énergie cinétique électronique : $T_e = -\sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2}$
- Opérateur associé à l'énergie cinétique nucléaire : $T_N = -\sum_{K=1}^N \frac{\nabla_K^2}{2M_K}$
- Opérateur associé à l'énergie potentielle d'attraction des électrons par les noyaux :

$$V_{eN} = -\sum_{K=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_K}{r_{Ki}}$$

- Opérateur associé à l'énergie potentielle de répulsion des noyaux :

$$V_{NN} = +\sum_{K=1}^N \sum_{L<K}^N \frac{Z_K Z_L}{R_{KL}}$$

- Opérateur associé à l'énergie potentielle de répulsion des électrons: $V_{ee} = +\sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}}$

K, L désignent les noyaux et i, j les électrons.

La résolution exacte de l'équation de *Schrödinger* avec cet Hamiltonien est impossible à cause de la présence des termes $1/r_{ij}$ exprimant les répulsions entre électrons. Elle ne peut être résolue exactement que pour les systèmes mono-électroniques (atome d'hydrogène ou ions hydrogénoïdes tels He^+ , Li^{2+} , ...). Cette complexité nécessite de faire appel aux méthodes d'approximation (variations ou perturbations).

II.1.2. Approximation de *Born-Oppenheimer*

Cette approximation [2] a été proposée pour simplifier la résolution de l'équation de *Schrödinger*, en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$. En effet, partant du fait que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux, on peut dire classiquement que leur mouvement est bien plus rapide. On peut donc considérer que les électrons évoluent dans un potentiel créé par des noyaux fixes. Par conséquent : $T_N = 0$ et $V_{NN} = \text{Cte}$.

Selon le théorème des systèmes indépendants, l'Hamiltonien total s'écrit sous la forme d'une somme d'un Hamiltonien électronique et d'un Hamiltonien nucléaire, et la fonction d'onde totale s'écrit sous la forme d'un produit d'une fonction d'onde nucléaire et d'une fonction d'onde électronique :

$$H = H_e + H_N \quad (\text{II.6})$$

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Psi_N(\mathbf{R}) \cdot \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (\text{II.7})$$

La fonction d'onde électronique $\Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ dépend alors explicitement des coordonnées \mathbf{r} des électrons et de façon paramétrique des coordonnées \mathbf{R} des noyaux. Donc en supposant les noyaux fixes, l'équation de *Schrödinger* se réduit à l'équation électronique :

$$H_e \Psi_e = (T_e + V_{Ne} + V_{ee}) \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II.8})$$

L'approximation de *Born-Oppenheimer* n'est valable que lorsque les couplages des mouvements électroniques et nucléaires sont négligeables, c'est-à-dire lorsque la fonction d'onde Ψ_e ne subit pas de variations brusques lorsque les positions des noyaux varient. Le terme de répulsion des noyaux $V_{NN}(\mathbf{R})$ est ajouté à l'énergie électronique E_e , afin d'obtenir l'énergie totale du système pour une position donnée des noyaux.

II.1.3. Approximation du champ moyen de Hartree

Une première simplification de l'équation électronique de *Schrödinger*, proposée par *Hartree* [3] en 1928, consiste à ramener le problème à une seule particule se déplaçant au sein d'un potentiel moyen créé par la présence des autres électrons. Cette approximation, dite du champ moyen, permet de remplacer le potentiel bi-électronique qui exprime la répulsion instantanée ($\sum_j \frac{1}{r_{ij}}$) entre l'électron i et les autres électrons j par un potentiel mono-électronique moyen $\bar{U}(i)$ de l'électron i .

Par conséquent, en se basant sur l'approximation des électrons indépendants, la fonction d'onde totale s'écrit comme le produit de n fonctions mono-électroniques appelées orbitales, alors que l'hamiltonien électronique H_e s'écrit en termes d'opérateurs mono-électroniques $h(i)$ et bi-électroniques $1/r_{ij}$:

$$\psi = \psi_1(1) \cdot \psi_2(2) \dots \psi_n(n) \quad (\text{II.9})$$

$$H_e = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{K=1}^N \frac{Z_K}{r_{iK}} \right) + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II.10})$$

$$h^c(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{K=1}^N \frac{Z_K}{r_{iK}} \quad (\text{II.11})$$

L'énergie électronique de *Hartree* obtenue pour le même système est donnée par :

$$\begin{cases} E = \int \psi(1,2,\dots,n) H_e(1,2,\dots,n) \psi(1,2,\dots,n) d\tau \\ E_H = \sum_{i=1}^n H_{ii}^c + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n J_{ij} \end{cases} \quad (\text{II.12})$$

Avec

- $H_{ii}^c = \langle \phi_i(1) | h^c(1) | \phi_i(1) \rangle$ représente l'énergie de l'électron 1 décrit par l'orbitale ϕ_i et supposé seul dans le champ des N noyaux.
- $J_{ij} = \left\langle \phi_i(1) \phi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_i(1) \phi_j(2) \right\rangle$ représente l'énergie de répulsion coulombienne entre deux électrons 1 et 2 occupant les orbitales ϕ_i et ϕ_j , respectivement.

II.1.4. Méthode de Hartree-Fock

La fonction d'onde poly-électronique de *Hartree* (éqn. II.9) ne vérifie ni le principe d'indiscernabilité des électrons ni le principe d'exclusion de *Pauli*. Afin de tenir compte de ces deux principes fondamentaux, *Fock* [4] a proposé d'écrire Ψ sous la forme d'un

déterminant de *Slater* [5], constitué de fonctions mono-électroniques nommées spin-orbitales. La fonction d'onde poly-électronique pour un système à couches fermées (où tous les électrons sont appariés, $n=2m$) s'écrit alors comme suit :

$$\Psi(1,2, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1 \alpha(1) & \phi_1 \beta(1) & \dots & \phi_m \alpha(1) & \phi_m \beta(1) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1 \alpha(n) & \phi_1 \beta(n) & \dots & \phi_m \alpha(n) & \phi_m \beta(n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.13})$$

ou sous la forme abrégée suivante :

$$\Psi(1,2, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} |\phi_1(1)\bar{\phi}_1(2) \dots \phi_m(n-1)\bar{\phi}_m(n)| \quad (\text{II.14})$$

Chaque spin-orbitale est le produit d'une fonction d'espace ϕ_i (orbitale moléculaire) dépendant des coordonnées spatiales de l'électron et d'une fonction de spin pouvant prendre deux valeurs opposées : $\alpha(S)=1/2$ et $\beta(S)=-1/2$:

$$\begin{cases} \phi_1(1) \equiv \phi_1(1)\alpha(1) \\ \bar{\phi}_1(2) \equiv \phi_1(2)\beta(2) \end{cases} \quad (\text{II.15})$$

Le déterminant poly-électronique associé au système à n électrons est constitué de m orbitales $\{\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_m\}$, sachant que deux spin-orbitales du déterminant comportant la même fonction spatiale possèdent des fonctions de spin différentes. Ainsi, le principe de *Pauli* qui postule que deux électrons d'un même système ne peuvent pas se trouver simultanément dans le même état quantique, est vérifié.

La théorie *Hartree-Fock* utilise le principe variationnel [6] permettant d'affirmer que, pour l'état fondamental, la valeur de l'énergie associée à n'importe quelle fonction d'onde normalisée et antisymétrique ψ , sera toujours supérieure ou égale à l'énergie associée à la fonction d'onde exacte ψ_0 , d'où :

$$\langle \psi | H | \psi \rangle \geq E_0 \quad (\text{II.16})$$

E_0 représente la plus basse valeur propre associée à la fonction propre exacte ψ_0 . Ainsi, la meilleure fonction d'onde de type déterminant de *Slater* sera obtenue en faisant varier tous les paramètres qu'elle contient, jusqu'à ce que l'on obtienne l'énergie la plus basse. Cela revient à minimiser la quantité (énergie) $\langle \psi | H | \psi \rangle$.

A partir de la fonction d'onde définie en (II.14), on aboutit pour les orbitales à des équations mono-électroniques de la forme :

$$\begin{cases} F(1)\phi_i(1) = \varepsilon_i\phi_i(1) \\ F(1) = h^c(1) + v_{eff} = h^c(1) + \sum_{j=1}^m [2J_j(1) - K_j(1)] \end{cases} \quad (\text{II.17})$$

Le terme v_{eff} représente le potentiel moyen dans lequel se déplacent les électrons, c'est la somme des opérateurs de *Coulomb* J_j et d'échange K_j :

$$\begin{cases} h^c(1) = -\frac{1}{2}\nabla^2(1) - \sum_{K=1}^N \frac{1}{r_{1K}} \\ J_j(1)\phi_i(1) = \phi_i(1) \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2) d\tau_2 \\ K_j(1)\phi_i(1) = \phi_j(1) \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) d\tau_2 \end{cases} \quad (\text{II.18})$$

- L'opérateur Hamiltonien monoélectronique $h^c(1)$ est la somme de l'opérateur d'énergie cinétique pour l'électron 1 et d'énergie potentielle d'attraction entre l'électron 1 et les noyaux.
- L'opérateur de *Coulomb* $J_j(1)$ représente le potentiel d'interaction entre l'électron 1 et la densité $|\phi_j(2)|^2$ liée à l'électron 2.
- L'opérateur d'échange $K_j(1)$ n'a pas d'interprétation physique au sens classique du terme mais il provient de l'exigence que la fonction d'onde soit antisymétrique par rapport à l'échange d'électrons.

L'énergie totale de *Hartree-Fock* pour une molécule à couche fermée est donnée par:

$$E^{HF} = 2 \sum_{i=1}^m H_{ii}^c + \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN} \quad (\text{II.19})$$

où l'énergie ε_i de l'orbitale moléculaire ϕ_i est telle que :

$$\varepsilon_i = H_{ii}^c + \sum_{i=1}^m (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{II.20})$$

$K_{ij} = \left\langle \phi_i(1)\phi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_j(1)\phi_i(2) \right\rangle$, représente la diminution de l'énergie de répulsion entre les électrons 1 et 2 due à l'échange (principe d'exclusion de *Pauli*).

II.1.5. Equations de Roothaan et Hall

Les équations de *Hartree-Fock* (1928) ne peuvent pas être appliquées pour les molécules car les expressions des orbitales moléculaires (OM) étaient encore inconnues. En 1951, *Roothaan* et *Hall* [7] ont utilisé l'approximation LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*), qui consiste à exprimer les orbitales moléculaires (OM) sur une base de b orbitales atomiques (OA) ou fonctions de base, définie comme $\{\chi_r\}_{1 \leq r \leq b}$.

$$\phi_k = \sum_{r=1}^b C_{kr} \chi_r \quad (\text{II.21})$$

Les coefficients C_{kr} sont obtenus par minimisation de l'énergie (principe variationnel).

En utilisant l'approximation LCAO, il est possible de réécrire l'équation (II.17) sous la forme :

$$\sum_r C_{kr} \int \chi_r^*(1) F(1) \chi_s(1) d\tau_1 = \varepsilon_k \sum_r C_{kr} \int \chi_r^*(1) \chi_s(1) d\tau_1 \quad (\text{II.22})$$

La forme matricielle de cette équation s'écrit : $FC = SC\varepsilon$, où

- ε est une matrice diagonale des énergies (valeurs propres) orbitales où chaque élément matriciel ε_i représente l'énergie d'un électron de l'OM ϕ_i .

- F est la matrice de *Fock* représentant l'effet moyen du champ créé par tous les électrons sur chaque orbitale.

- S est la matrice recouvrement représentant le recouvrement entre chaque paire d'orbitales.

- C est la matrice des coefficients des OM construites sur les fonctions de base.

On aboutit ainsi aux équations de *Roothaan* et *Hall* [8] qui s'écrivent :

$$\sum_{s=1}^b (F_{rs} - \varepsilon_k S_{rs}) C_{kr} = 0 ; r = 1, 2, \dots, b \quad (\text{II.23})$$

où les éléments matriciels F_{rs} et S_{rs} sont définis par:

$$\begin{cases} F_{rs} = \int \chi_r^*(1) F(1) \chi_s(1) d\tau_1 \\ S_{rs} = \int \chi_r^*(1) \chi_s(1) d\tau_1 \end{cases} \quad (\text{II.24})$$

La résolution de ces équations donne les énergies ε_k et les coefficients C_{kr} des OM ϕ_k en annulant le déterminant séculaire correspondant. Etant donné que la matrice F de *Fock* dépend des coefficients de la matrice C , l'équation (II.22) n'est pas linéaire et doit être résolue de manière itérative à l'aide de la procédure nommée champ auto-cohérent ou méthode SCF (*Self-consistent field*). Lorsque cette procédure converge, l'énergie est à son minimum et les orbitales génèrent un champ produisant les mêmes orbitales d'où le nom de

la technique. Les solutions produisent un ensemble d'orbitales qui sont, soit occupées, soit vides et le nombre total d'orbitales est égal au nombre de fonctions de base utilisées.

Energie de corrélation électronique

Notons que, dans le cadre de la méthode HF, les électrons sont considérés comme indépendants les uns des autres et se déplacent chacun dans un potentiel moyen créé par l'ensemble des noyaux et des autres électrons ; l'interaction instantanée électron-électron est donc négligée. Par ailleurs, une fonction d'onde représentée par un seul déterminant de Slater correspondant à une seule configuration, ne sera jamais égale à la fonction d'onde exacte (*principe de superposition des états*). Cela signifie donc que la quantité E_{HF} est nécessairement supérieure à l'énergie exacte de l'état fondamental.

La différence entre l'énergie exacte et l'énergie *Hartree-Fock* limite (obtenue dans une base complète) est appelée énergie de corrélation électronique [9], et définie par:

$$E_{corr} = E_{exact} - E_{HF} < 0 \quad (II.25)$$

E_{corr} est une mesure de l'erreur introduite par l'approximation HF. C'est pourquoi, il est nécessaire de développer certaines méthodes pour tenter de remédier au problème de manque de corrélation électronique.

Nous allons présenter les principales méthodes qui traitent la corrélation électronique.

II.2. Les méthodes post *Hartree-Fock*

II.2.1. Méthode d'Interaction de Configuration (CI)

En interaction de configuration CI, la fonction d'onde électronique est construite comme une combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater, de l'état fondamental (configuration de *Hartree-Fock*) et des états excités, ESD (*Excited Slater Determinant*), dont le nombre dépend de la base choisie. Ces derniers sont obtenus en déplaçant un ou plusieurs électrons depuis des orbitales moléculaires occupées de l'état fondamental vers des orbitales moléculaires virtuelles (vides) (Figure II.1).

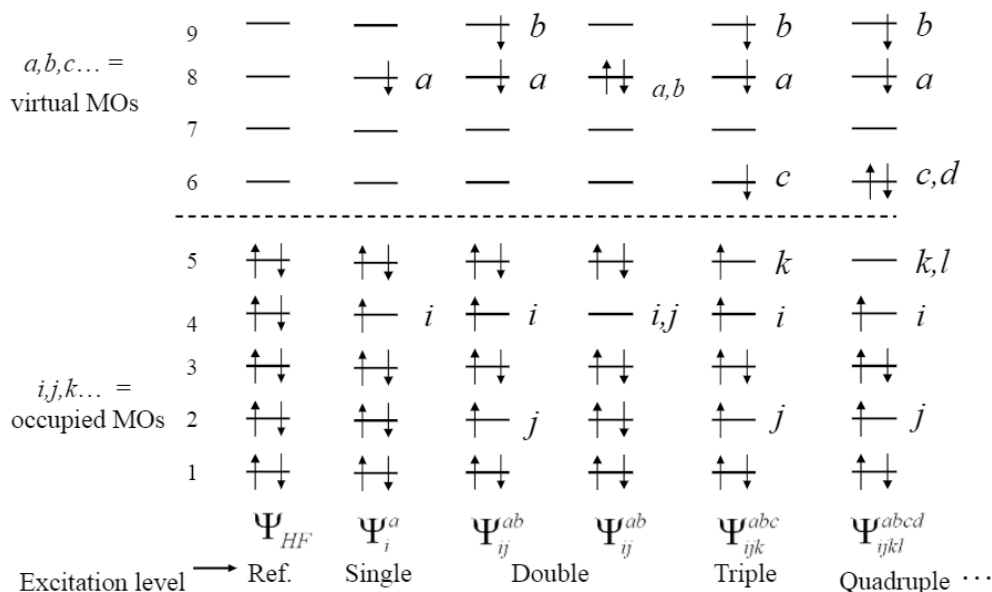


Figure II.1. Diagrammes pour générer des déterminants de Slater excités (ESD) en promouvant jusqu'à n électrons depuis les $n/2$ OM occupées vers les $b-n/2$ OM vacantes

La méthode CIS (*Configuration Interaction Singles*) [10], basée sur la fonction d'onde, est utilisée pour le calcul des énergies d'excitation électroniques et des propriétés d'état excité. Le point de départ de dérivation des équations CIS est l'état fondamental électronique de *Hartree-Fock*, $\Psi_{HF}(r)$, décrit par un seul déterminant de *Slater* (Eqn. II.13) et obtenu en résolvant l'équation de *Hartree-Fock* indépendante du temps (Eqn. II.7). Si l'on remplace une seule orbitale occupée i par une orbitale virtuelle a et que l'on inclut uniquement ces déterminants de *Slater* mono-excités, Ψ_i^a , dans le développement de la fonction d'onde CI, on obtient la fonction d'onde CIS, Ψ_{CIS} , qui s'écrit donc comme suit :

$$\Psi_{CIS} = \sum_i^{occ} \sum_a^{virt} c_i^a \Psi_i^a(r) = \sum_{ia} c_i^a \Psi_i^a(r) \quad (II.26)$$

où la sommation s'effectue sur les paires d'indices i et a . Cet *ansatz* pour la fonction d'onde à n électrons est injecté dans l'équation électronique exacte de *Schrödinger* indépendante du temps :

$$H_e(r)\Psi_{CIS}(r) = E_{CIS} \Psi_{CIS}(r) \quad (II.27)$$

La projection sur l'espace des déterminants mono-excités, c'est-à-dire la multiplication à gauche de l'équation (II.27) par Ψ_j^b , donne :

$$\Psi_j^b H(r) \sum_{ia} c_i^a \Psi_i^a(r) = \Psi_j^b E_{CIS} \sum_{ia} c_i^a \Psi_i^a(r) \quad (II.28)$$

$$\sum_{ia} \langle \Psi_j^b | H | \Psi_i^a \rangle c_i^a = E_{CIS} \sum_{ia} c_i^a \delta_{ij} \delta_{ab} \quad (II.29)$$

Et en posant,

$$\langle \Psi_j^b | H | \Psi_i^a \rangle = (E_{HF} + \epsilon_a - \epsilon_i) \delta_{ij} \delta_{ab} + (ia||jb) \quad (II.30)$$

on obtient l'expression suivante pour les énergies d'excitation :

$$\omega_{CIS} = E_{CIS} - E_{HF} \quad (II.31)$$

$$\sum_{ia} \{ (\epsilon_a - \epsilon_i) \delta_{ij} \delta_{ab} + (ia||jb) \} c_i^a = \omega_{CIS} \sum_{ia} c_i^a \delta_{ij} \delta_{ab} \quad (II.32)$$

ϵ_a et ϵ_i sont les énergies des orbitales monoélectroniques ϕ_a et ϕ_i , respectivement, et $(ia||jb)$ sont les intégrales biélectroniques antisymétrisées, telles que :

$$(ia||jb) = \iint \left[\frac{\phi_i(r) \phi_a(r) \phi_j(r') \phi_b(r') - \phi_i(r) \phi_j(r) \phi_a(r') \phi_b(r')}{|r-r'|} \right] dr dr' \quad (II.33)$$

L'équation aux valeurs propres (II.32) peut être réécrite en notation matricielle comme suit :

$$\mathbf{A}\mathbf{X} = \omega\mathbf{X} \quad (II.34)$$

où \mathbf{A} est utilisé pour la représentation matricielle de l'hamiltonien dans l'espace des déterminants mono-excités. ω est la matrice diagonale des énergies d'excitation, et \mathbf{X} est la matrice des coefficients d'expansion CIS. Les éléments matriciels de \mathbf{A} sont définis par :

$$A_{ia,jb} = (\epsilon_a - \epsilon_i) \delta_{ij} \delta_{ab} + (ia||jb) \quad (II.35)$$

Les énergies d'excitation sont obtenues en résolvant l'équation séculaire suivante :

$$(\mathbf{A} - \omega)\mathbf{X} = 0 \quad (II.36)$$

dont les valeurs propres obtenues correspondent aux énergies des états électroniques excités, et les vecteurs propres aux coefficients d'expansion (donc aux fonctions d'onde d'états excités).

Une expression analytique pour l'énergie totale des états excités est obtenue à partir de l'équation II.32 en ajoutant E_{HF} et en multipliant à gauche par Ψ_{CIS} . On obtient :

$$E_{CIS} = E_{HF} + \sum_{ia} (c_i^a)^2 (\epsilon_a - \epsilon_i) + \sum_{ia,jb} c_i^a c_j^b (ia||jb) \quad (II.37)$$

E_{CIS} est ainsi, analytiquement différentiable par rapport aux paramètres externes, comme les déplacements nucléaires et les champs externes, ce qui permet le calcul des propriétés d'état excité telles que les géométries d'équilibre et les fréquences vibrationnelles.

Notons que la méthode CI est basée sur le principe variationnel, les coefficients des déterminants de *Slater* étant obtenus en minimisant l'énergie. Si toutes les excitations dans les orbitales virtuelles sont utilisées pour le développement de la fonction d'onde, c'est-à-dire si on inclut tous les ESD possibles, la méthode sera alors complète et appelée, FCI (*Full Configuration Interaction*). L'énergie obtenue, E_{FCI} , est la meilleure approximation de l'énergie que l'on puisse obtenir dans une base choisie, puisque l'énergie de corrélation électronique est totalement récupérée.

Toutefois, une bonne approximation de la fonction d'onde réelle peut être obtenue si on se limite aux excitations simples et doubles ; on obtient une fonction d'onde notée CISD (*Configuration Interaction Simple and Double*). On parle alors de méthodes CI tronquées car on ne tient compte que des excitations inférieures à un certain seuil. La fonction d'onde CISD s'écrit comme suit :

$$\Psi_{\text{CISD}} = C_0 \Psi_0 + \sum_{ia} C_i^a \Psi_i^a + \sum_{ijab} C_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} \quad (\text{II.38})$$

où Ψ_0 est la configuration *Hartree-Fock*, Ψ_i^a et Ψ_{ij}^{ab} sont des ESD correspondant aux excitations simples et doubles, respectivement. Les électrons occupant les orbitales i et j sont excités dans les orbitales vacantes a et b .

II.2.2. Méthode perturbative *Møller-Plesset*

La méthode de *Møller-Plesset* [11] est basée sur la théorie des perturbations de *Rayleigh-Schrödinger* qui consiste à développer en série de *Taylor* l'énergie du système. L'opérateur Hamiltonien H du système est décrit comme la somme d'un Hamiltonien de référence H^0 dont les fonctions propres sont connues et dont les valeurs propres ne sont pas trop éloignées des valeurs propres cherchées de H , et d'un terme de perturbation $H^{(1)}$ supposé petit devant $H^{(0)}$.

$$H = H^{(0)} + H^{(1)} \quad (\text{II.39})$$

Dans les méthodes de *Møller-Plesset*, l'Hamiltonien de référence $H^{(0)}$ (Hamiltonien d'ordre zéro) est une somme d'opérateurs mono-électronique de *Fock* et la corrélation électronique est introduite par perturbation:

$$H^{(0)} = \sum_{i=1}^n F(i) = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_K \frac{1}{R_{iK}} + \sum_{j=1}^n (J_j(i) - K_j(i)) \right) \quad (\text{II.40})$$

La perturbation $H^{(1)}$, est alors la différence entre les vraies répulsions inter-électroniques H (Eqn.II.9) et le potentiel inter-électronique de Hartree-Fock, $H^{(0)}$, qui est un potentiel moyen :

$$H^{(1)} = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n [J_j(i) - K_j(i)] \quad (\text{II.41})$$

La fonction d'onde et l'énergie de l'état fondamental sont données par :

$$\psi_0 = \psi_0^{(0)} + \lambda \psi_0^{(1)} + \lambda^2 \psi_0^{(2)} + \lambda^3 \psi_0^{(3)} \dots \quad (\text{II.42})$$

$$E_0 = E_0^{(0)} + \lambda E_0^{(1)} + \lambda^2 E_0^{(2)} + \lambda^3 E_0^{(3)} \dots \quad (\text{II.43})$$

où λ est un paramètre indiquant l'ordre de correction de la fonction d'état et de l'énergie. $E_0^{(1)}$, $E_0^{(2)}$ et $E_0^{(3)}$ sont respectivement les corrections énergétiques au premier, second et troisième ordre.

- La somme des énergies à l'ordre zéro et à l'ordre un est égale à l'énergie *Hartree-Fock* :

$$E_0^{MP1} = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \langle \psi_0^{(0)} | H^{(0)} | \psi_0^{(0)} \rangle + \langle \psi_0^{(0)} | H^{(1)} | \psi_0^{(0)} \rangle = E_{HF} \quad (\text{II.44})$$

- Pour le développement au second ordre qui donne déjà l'essentiel de la corrélation électronique, l'énergie électronique totale MP2 est donnée par :

$$E_0^{MP2} = E_{HF} + E_0^{(2)} = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} + E_0^{(2)} \quad (\text{II.45})$$

où $E_0^{(2)}$ est la correction de l'énergie à l'ordre 2 est donnée par la relation suivante :

$$E_0^{(2)} = \sum_{s \neq 0} \frac{|\langle \psi_s^{(0)} | H^{(1)} | \psi_0^{(0)} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_s^{(0)}} \quad (\text{II.46})$$

Selon les règles de *Condon-Slater* [12], la correction d'ordre deux ne fait intervenir que les états bi-excités. Ainsi pour $\psi_s^{(0)} = \Psi_{ij}^{ab}$, on obtient :

$$E_0^{(2)} = \sum_i^{occ} \sum_{j>i}^{occ} \sum_a^{vir} \sum_{b>a}^{vir} \frac{\iint \phi_i(1)\phi_j(2)r_{12}^{-1}[\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_b(1)\phi_a(2)]}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j} \quad (\text{II.47})$$

Notons qu'il est possible de prendre en compte des corrections perturbatives d'ordre supérieur, aboutissant à un formalisme *Møller-Plesset* d'ordre 3, 4, 5, ... (MP3, MP4, MP5, ...)

II.2.3. La méthode Coupled-Cluster (CC)

La méthode cluster couplé (CC) [13] est basée sur l'expression de la fonction d'onde à n électrons, comme une combinaison linéaire de déterminants de *Slater* incluant la fonction HF de l'état fondamental et toutes les excitations possibles des orbitales occupées vers les orbitales virtuelles.

$$\Psi_{CC} = e^T \Psi_0 \quad (\text{II.48})$$

La fonction d'onde de référence Ψ_0 est le déterminant de *Hartree-Fock*. Notons que les deux fonctions sont normalisées :

$$\langle \Psi_{CC} | \Psi_0 \rangle = 1$$

T est un opérateur d'excitation défini par un développement en série de *Taylor*, appelé opérateur cluster, écrit à son tour comme une somme de n opérateurs (pour un système à n électrons).

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots + T_n \quad (\text{II.49})$$

Ces opérateurs sont dénommés opérateurs d'excitation d'une-, deux-, ..., n -particules et génèrent tous les déterminants i -excités possibles du système en agissant sur le déterminant HF de référence (Ψ_0) :

$$\begin{cases} T_1 \Psi_0 = \sum_i^{occ} \sum_a^{virt} t_i^a \Psi_i^a \\ T_2 \Psi_0 = \sum_{i < j}^{occ} \sum_{a < b}^{virt} t_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} \end{cases} \quad (\text{II.50})$$

Les coefficients t_i^a , t_{ij}^{ab} , ... sont les paramètres à déterminer, on les appelle amplitudes cluster. Notons que t_{ij}^{ab} ne peut agir que sur un déterminant dont les spinorbitales ϕ_i et ϕ_j sont occupées tandis que ϕ_a et ϕ_b sont virtuelles. Dans le cas des opérateurs de création d'un électron dans l'orbitale ϕ_a et de destruction d'un électron dans l'orbitale ϕ_i , l'opérateur exponentiel peut être développé en série de *Taylor* comme suit :

$$\begin{cases} e^T = 1 + T + \frac{1}{2!} T^2 + \frac{1}{3!} T^3 + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} T^k \\ e^T = 1 + ((T_1 + T_2 + T_3 + \dots) + \frac{1}{2!} (T_1 + T_2 + T_3 + \dots)^2 + \frac{1}{3!} (T_1 + T_2 + T_3 + \dots)^3 + \dots \\ e^T = 1 + T_1 + \left(\frac{1}{2!} T_1^2 + T_2\right) + \left(\frac{1}{3!} T_1^3 + T_1 T_2 + T_3\right) + \left(\frac{1}{4!} T_1^4 + \frac{1}{2!} T_2 T_1^2 + \frac{1}{2!} T_2^2 + T_3 T_1 + T_4\right) + \dots \end{cases} \quad (\text{II.51})$$

En faisant apparaître des opérateurs associés à une excitation particulière, on voit que le premier terme (1) génère le déterminant HF de référence, le second (T_1) génère tous les déterminants mono-excités. Le premier terme entre parenthèses génère tous les états doublement excités (T_2 , le vrai bi-excité et T_1T_1 , un produit d'états mono-excités) et le second terme entre parenthèses génère tous les états triplement excités (T_3 , le vrai triplement excité et les produits T_1T_2 , $T_1T_1T_1$), ...

Les équations CC standard sont obtenues par la méthode de projection de l'équation de *Schrödinger* sur les déterminants de *Hartree-Fock* et excités:

$$He^T\Psi_0 = E_0e^T\Psi_0 \quad (\text{II.52})$$

En multipliant par e^{-T} et en projetant sur les déterminants de *Hartree-Fock* et excités, l'énergie de l'état fondamental et les amplitudes de la fonction d'onde sont obtenues :

$$\langle\Psi_0|e^{-T}He^T|\Psi_0\rangle = E_0 \quad (\text{II.53})$$

$$\langle\Psi_{CC}^*|e^{-T}He^T|\Psi_0\rangle = 0 \quad (\text{II.54})$$

De manière analogue à la méthode CI, la base de fonctions ainsi que la série d'opérateurs sont tronqués à un certain niveau d'excitation, ce qui conduit à différents niveaux de calculs : CCD, CCSD, CCSDT (où S, D, T signifient respectivement simple, double ou triple excitation). La méthode la plus courante étant dénotée CCSD (*Coupled Cluster Singles and Doubles*) [14]. Dans ce cas, l'opérateur cluster T est tronqué aux opérateurs de mono- et di-excitations : $T=T_1+T_2$, et la fonction d'onde s'écrit comme suit :

$$\begin{cases} \Psi^{CCSD} = e^{(T_1+T_2)}\Psi_0 \\ e^{T_1+T_2} = 1 + T_1 + \left(\frac{1}{2!}T_1^2 + T_2\right) + \left(\frac{1}{3!}T_1^3 + T_1T_2\right) + \left(\frac{1}{4!}T_1^4 + \frac{1}{2!}T_2T_1^2 + \frac{1}{2!}T_2^2\right) \end{cases} \quad (\text{II.55})$$

Puisque la troncature se fait au niveau des opérateurs d'excitation et non sur le degré d'excitation (comme en CI), alors on voit apparaître non seulement des mono- et di-excitations mais aussi des tri- et quadri-excitations, pouvant s'écrire sous forme de produit de mono- ou di-excitations via les amplitudes simples et doubles.

L'énergie E_{CCSD} ainsi que les amplitudes sont obtenues en résolvant de manière itérative les équations couplées suivantes :

$$\begin{cases} \langle \Psi_0 | (H - E_0) | T_2 \Psi_0 \rangle = E_{CCSD} \\ \langle \Psi_i^a | (H - E_0) | (T_1 + T_2) \Psi_0 \rangle = t_i^a E_{CCSD} \\ \langle \Psi_{ij}^{ab} | (H - E_0) | (1 + T_1 + T_2) \Psi_0 \rangle = t_{ij}^{ab} E_{CCSD} \end{cases} \quad (II.56)$$

Les calculs de type CC sont très coûteux en temps et ne sont donc généralement utilisés que pour des molécules de taille moyenne.

II.3. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité indépendante du temps

Les méthodes vues précédemment décrivent un système à n électrons en recherchant une approximation de la fonction d'onde exacte qui contient toutes les informations accessibles du système. Toutefois ces calculs sont coûteux en particulier pour les systèmes volumineux. Par conséquent, il est légitime d'essayer de développer des théories moins coûteuses même au risque de perdre une partie de l'information. La DFT a pour objet de décrire un système en considérant la densité électronique comme variable de base. Ainsi, le problème à n électrons est étudié dans l'espace de $\rho(\mathbf{r})$ qui est de dimension 3 au lieu de l'espace de dimension $3n$ de la fonction d'onde [15].

II.3.1. La densité électronique comme variable

Avant de traiter les fondements de la DFT, il semble essentiel de définir la grandeur centrale de cette théorie : la densité électronique (ρ). La probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire $d\tau$ défini par \mathbf{r} , est donnée par l'intégrale sur les coordonnées de spin s_i de tous les électrons et sur les variables spatiales \mathbf{r}_i des autres électrons :

$$\rho(\mathbf{r}) = n \int \dots \int |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n, s_1, s_2, \dots, s_n)|^2 ds_1 d\mathbf{r}_2 ds_2 \dots d\mathbf{r}_n ds_n \quad (II.57)$$

La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est une fonction positive qui s'annule à l'infini et est normée à n , c'est-à-dire qu'elle vaut n lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace :

$$\begin{cases} \rho(\mathbf{r} \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = n \end{cases} \quad (II.58)$$

L'intérêt de la DFT est le fait que la densité électronique soit une variable suffisante à déterminer les propriétés du système dans son état fondamental.

II.3.2. Premier théorème de *Hohenberg et Kohn*

En 1964, *Hohenberg* et *Kohn* [16] ont montré que pour une molécule à l'état fondamental non dégénéré, l'énergie, la fonction d'onde et toutes les autres propriétés sont entièrement déterminées par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(x, y, z)$. L'énergie de l'état fondamental E_0 peut être alors exprimée comme fonctionnelle de ρ_0 .

Preuve du premier théorème de Hohenberg-Kohn

La fonction d'onde électronique de l'état fondamental ψ_0 d'une molécule à n électrons est la fonction propre de l'Hamiltonien purement électronique donné, en unités atomiques, par l'expression :

$$H = -\sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{i=1}^n v(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II.59})$$

$$v(\mathbf{r}_i) = -\sum_{K=1}^N \frac{Z_K}{r_{iK}} \quad (\text{II.60})$$

où $v(\mathbf{r}_i)$, est le potentiel externe agissant sur l'électron i , produit par les charges externes au système d'électrons. Une fois le potentiel externe et le nombre d'électrons fixés, les fonctions d'onde électroniques et les énergies permises seront déterminées comme solutions de l'équation de *Schrödinger*.

Hohenberg et *Kohn* ont montré que pour un système dans un état fondamental non dégénéré, la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(r)$ détermine le potentiel externe (à une constante près) et le nombre d'électrons. Ainsi, la fonction d'onde et l'énergie de l'état fondamental seront complètement déterminées par la densité électronique de l'état fondamental.

La densité $\rho_0(r)$ étant normée à n , détermine le nombre d'électrons. Supposons qu'il existe deux potentiels externes v_a et v_b (différant d'une constante) générant la même densité électronique ρ_0 de l'état fondamental. On introduit ensuite ces deux potentiels dans l'équation de *Schrödinger*.

Les fonctions $\psi_{0,a}$ et $\psi_{0,b}$ sont différentes puisqu'elles sont fonctions propres des Hamiltoniens \hat{H}_a et \hat{H}_b correspondant aux potentiels externes v_a et v_b respectivement.

Selon le théorème variationnel, nous avons :

$$\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle > E_0 \text{ si } \phi \neq \psi_0 \quad (\text{II.61})$$

Par conséquent, en utilisant $\psi_{0,b}$ comme fonction test pour l'Hamiltonien \hat{H}_a , on obtient :

$$E_{0,a} < \langle \psi_{0,b} | \hat{H}_a | \psi_{0,b} \rangle = \langle \psi_{0,b} | \hat{H}_a + \hat{H}_b - \hat{H}_b | \psi_{0,b} \rangle = \langle \psi_{0,b} | \hat{H}_a - \hat{H}_b | \psi_{0,b} \rangle + \langle \psi_{0,b} | \hat{H}_b | \psi_{0,b} \rangle \quad (\text{II.62})$$

Rappelons que pour une molécule à n électrons, et pour une fonction $B(\mathbf{r}_i)$ de coordonnées d'espace x_i , y_i et z_i de l'électron i , la valeur moyenne :

$$\langle \psi | \sum_{i=1}^n B(\mathbf{r}_i) | \psi \rangle = \int \psi^* \sum_{i=1}^n B(\mathbf{r}_i) \psi d\tau = \sum_{i=1}^n \int |\psi|^2 B(\mathbf{r}_i) d\tau \quad (\text{II.63})$$

où ψ est la fonction d'onde électronique.

Donc, si les Hamiltoniens \hat{H}_a et \hat{H}_b ne diffèrent que par leurs potentiels externes v_a et v_b , on peut écrire :

$$\hat{H}_a - \hat{H}_b = \sum_{i=1}^n [v_a(\mathbf{r}_i) - v_b(\mathbf{r}_i)] \quad (\text{II.64})$$

On obtient alors :

$$E_{0,a} < \langle \psi_{0,b} | \sum_{i=1}^n [v_a(\mathbf{r}_i) - v_b(\mathbf{r}_i)] | \psi_{0,b} \rangle + E_{0,b} \quad (\text{II.65})$$

Les opérateurs $v_a(\mathbf{r}_i)$ et $v_b(\mathbf{r}_i)$ étant mono-électroniques, et en utilisant l'équation :

$$\int \psi^* \sum_{i=1}^n v(\mathbf{r}_i) \psi d\tau = \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II.66})$$

On obtient :

$$E_{0,a} < \int \rho_{0,b}(\mathbf{r}) [v_a(\mathbf{r}) - v_b(\mathbf{r})] d\mathbf{r} + E_{0,b} \quad (\text{II.67})$$

où, puisque l'intégration se fait sur $\psi_{0,b}$, on obtient la densité électronique $\rho_{0,b}$ associée à la fonction d'onde $\psi_{0,b}$.

De la même manière on obtient :

$$E_{0,b} < \int \rho_{0,a}(\mathbf{r}) [v_b(\mathbf{r}) - v_a(\mathbf{r})] d\mathbf{r} + E_{0,a} \quad (\text{II.68})$$

Par hypothèse, les deux fonctions d'ondes différentes génèrent la même densité électronique : $\rho_{0,a} = \rho_{0,b}$

Donc en posant $\rho_{0,a} = \rho_{0,b}$ et en additionnant les deux inégalités (Eqn. II.67 et II.68), les deux intégrales s'annulent et on obtient :

$$E_{0,a} + E_{0,b} < E_{0,b} + E_{0,a} \quad (\text{II.69})$$

Donc le fait de supposer que deux potentiels externes différents peuvent générer la même densité électronique serait faux.

Ainsi, la densité électronique ρ_0 de l'état fondamental détermine le potentiel externe et le nombre d'électrons. Par conséquent, ρ_0 détermine l'Hamiltonien électronique de la molécule et détermine ainsi la fonction d'onde, l'énergie et les autres propriétés de l'état fondamental.

Conséquence du premier théorème de Hohenberg-Kohn

L'énergie électronique de l'état fondamental E_0 est alors une fonctionnelle de la fonction $\rho_0(r)$, qu'on exprime comme : $E_0 = E_v[\rho_0]$ où l'indice v montre que E_0 dépend du potentiel externe $v(r)$ propre à chaque molécule.

L'Hamiltonien purement électronique étant la somme des termes correspondant à l'énergie cinétique électronique, l'énergie d'attraction électron-noyaux et l'énergie de répulsion électrons-électrons, l'énergie électronique est donnée par :

$$E = \bar{T} + \bar{V}_{Ne} + \bar{V}_{ee} \quad (\text{II.70})$$

Chaque valeur moyenne dans cette équation est une propriété moléculaire déterminée par la fonction d'onde électronique de l'état fondamental, laquelle est déterminée par $\rho_0(\mathbf{r})$. Par conséquent, chacune de ces valeurs moyennes est une fonctionnelle de $\rho_0(\mathbf{r})$:

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{Ne}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] \quad (\text{II.71})$$

Or, par définition :

$$\bar{V}_{Ne} = \sum_{i=1}^n v(\mathbf{r}_i) \quad (\text{II.72})$$

$$\text{Donc, } \bar{V}_{Ne} = \langle \psi_0 | \sum_{i=1}^n v(\mathbf{r}_i) | \psi_0 \rangle = \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II.73})$$

où $v(\mathbf{r})$ est l'énergie potentielle d'attraction que subit un électron, situé au point \mathbf{r} , par tous les noyaux. Ainsi, $\bar{V}_{Ne}[\rho_0]$ est connue contrairement à $\bar{T}[\rho_0]$ et $\bar{V}_{ee}[\rho_0]$ qui ne le sont pas.

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\rho_0] \quad (\text{II.74})$$

où la fonctionnelle inconnue $F[\rho_0]$ est indépendante du potentiel externe et définie par :

$$F[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] \quad (\text{II.75})$$

II.3.3. Le Théorème Variationnel de *Hohenberg-Kohn*

Le deuxième théorème de *Hohenberg-Kohn* montre que pour un potentiel externe donné et un nombre fixé d'électrons, l'état fondamental du système est le minimum global de la fonctionnelle $E[\rho]$, et la densité électronique qui minimise cette fonctionnelle est la densité exacte du niveau fondamental $\rho_0(r)$. Il établit également que la valeur d'énergie qui minimise cette fonctionnelle $E[\rho]$ est la valeur exacte de l'énergie de l'état fondamental.

Hohenberg et Kohn ont montré que pour chaque densité d'essai $\rho_{test}(r)$ qui satisfait les conditions :

$$\int \rho_{test}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = n \text{ et } \rho_{test}(\mathbf{r}) \geq 0 \text{ pour tout } \mathbf{r} \quad (\text{II.76})$$

alors l'inégalité $E_0 \leq E_v[\rho_{test}]$ est vérifiée, où E_v est la fonctionnelle énergie.

Puisque $E_0 = E_v[\rho_0]$, où ρ_0 est la densité électronique exacte de l'état fondamental, alors la densité électronique exacte de l'état fondamental minimise la fonctionnelle énergie $E_v[\rho_{test}]$.

Preuve du deuxième théorème de Hohenberg-Kohn

Selon le théorème de Hohenberg-Kohn, ρ_{test} détermine le potentiel externe v_{test} qui détermine à son tour la fonction d'onde ψ_{test} associée à ρ_{test} .

Considérons la fonction d'onde ψ_{test} associée à la densité ρ_{test} pour la molécule avec l'Hamiltonien H . D'après, le théorème variationnel nous avons :

$$\langle \psi_{test} | \hat{H} | \psi_{test} \rangle = \langle \psi_{test} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum_{i=1}^n v(\mathbf{r}_i) | \psi_{test} \rangle \geq E_0 = E_v[\rho_0] \quad (\text{II.77})$$

Puisque les énergies cinétique et potentielle moyennes sont fonctionnelles de la densité électronique, et en utilisant l'équation (II.73) avec ψ_{test} au lieu de ψ_0 , alors cette dernière équation devient :

$$\bar{T}[\rho_{test}] + \bar{V}_{ee}[\rho_{test}] + \int \rho_{test} v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \geq E_v[\rho_0] \quad (\text{II.78})$$

Les fonctionnelles \bar{T} et \bar{V}_{ee} sont les mêmes dans (II.74) et (II.78), même si les densités ρ_0 et ρ_{test} sont différentes.

Le terme se trouvant à gauche de l'éqn (II.78) diffère de l'expression correspondante dans (II.74), uniquement en remplaçant ρ_0 par ρ_{test} . En utilisant l'équation II.74 et ρ_{test} au lieu de ρ_0 dans l'équation II.78 on obtient :

$$E_v[\rho_{test}] \geq E_v[\rho_0] \quad (II.79)$$

Donc à l'état fondamental, aucune densité ρ_{test} ne peut générer une énergie plus faible que celle générée par la densité exacte. *Hohenberg* et *Kohn* ont prouvé leurs théorèmes iniquement pour l'état fondamental non dégénéré. Ensuite, les théorèmes ont été généralisés pour l'état fondamental non dégénéré.

II.3.4. La méthode de *Kohn-Sham*

Si on connaît la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$, le théorème de *Hohenberg-Kohn* nous dit qu'il est, en principe, possible de calculer toutes les propriétés moléculaires de l'état fondamental à partir de ρ_0 sans devoir calculer la fonction d'onde moléculaire. Le théorème de *Hohenberg-Kohn* ne nous indique pas comment calculer E_0 à partir de ρ_0 , puisque la fonctionnelle F_{HK} est inconnue, ni comment calculer ρ_0 sans passer par la fonction d'onde. L'étape clé, permettant d'atteindre ces objectifs, a été franchie en 1965 lorsque *Kohn* et *Sham* [17] ont conçu une méthode pratique pour déterminer ρ_0 (en résolvant les équations de *Kohn-Sham*), puis déterminer E_0 à partir de ρ_0 .

Kohn et *Sham* ont considéré un système de référence fictif (désigné par l'indice s) de n électrons sans interaction qui subissent chacun le même potentiel externe $v_s(\mathbf{r}_i)$. Ce potentiel $v_s(\mathbf{r}_i)$ est tel que la densité électronique de l'état fondamental $\rho_s(\mathbf{r})$ du système de référence soit égale à la densité électronique exacte de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$ du système réel : $\rho_s(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})$ [18].

Puisque *Hohenberg* et *Kohn* ont montré que la densité électronique de l'état fondamental détermine complètement le potentiel externe, alors une fois $\rho_s(\mathbf{r})$ est définie pour le système de référence, le potentiel externe $v_s(\mathbf{r}_i)$ est complètement déterminé dans le système de référence, même si nous ne pouvons pas savoir comment le trouver réellement.

Dans le système de référence, les électrons n'interagissent pas entre eux. Donc l'Hamiltonien du système de référence est donné par :

$$\begin{cases} \hat{H}_s = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}_i) \right] \equiv \sum_{i=1}^n \hat{h}_i^{KS} \\ \hat{h}_i^{KS} \equiv -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}_i) \end{cases} \quad (\text{II.80})$$

\hat{h}_i^{KS} est l'Hamiltonien monoélectronique de *Kohn-Sham*.

Étant donné que le système de référence s est constitué de particules sans interaction, la fonction d'onde de l'état fondamental $\psi_{s,0}$ du système de référence serait le produit antisymétrisé (déterminant de *Slater*) des spin-orbitales de *Kohn-Sham* u_i^{KS} de plus faible énergie, où la partie spatiale $\theta_i^{KS}(\mathbf{r}_i)$ de chaque spin-orbitale est une fonction propre de l'opérateur mono-électronique \hat{h}_i^{KS} :

$$\psi_{s,0} = |u_1^{KS} u_2^{KS} \dots u_n^{KS}| \quad u_i^{KS} = \theta_i^{KS}(\mathbf{r}_i) \sigma_i \quad (\text{II.81})$$

$$\hat{h}_i^{KS} \theta_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS} \quad (\text{II.82})$$

où σ_i est une fonction de spin (α ou β) et ε_i^{KS} sont les énergies des orbitales de *Kohn-Sham*.

Pour un état fondamental à couche fermée, les électrons sont appariés dans les orbitales de *Kohn-Sham*, avec deux électrons de spin opposé ayant la même orbitale spatiale de *Kohn-Sham* (comme dans la méthode RHF).

Kohn et *Sham* ont réécrit l'équation de *Hohenberg-Kohn* (éqn II.74) comme suit.

$$E_v[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \bar{T}_s[\rho_0] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \Delta\bar{T}[\rho_0] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho_0] \quad (\text{II.83})$$

$$\text{où, } \Delta\bar{T}[\rho_0] \equiv \bar{T}[\rho_0] - \bar{T}_s[\rho_0] \quad (\text{II.84})$$

est la différence d'énergie cinétique moyenne des électrons à l'état fondamental entre le système réel (molécule) et le système de référence dont la densité électronique est égale à celle de la molécule.

$$\Delta\bar{V}_{ee}[\rho_0] \equiv \bar{V}_{ee}[\rho_0] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (\text{II.85})$$

où, la quantité $\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$ est l'expression classique de l'énergie de répulsion interélectronique électrostatique (énergie coulombienne de *Hartree*).

Les fonctionnelles $\Delta\bar{T}$ et $\Delta\bar{V}_{ee}$ sont inconnues. En définissant la **fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation** $E_{xc}[\rho_0]$ par :

$$E_{xc}[\rho_0] \equiv \Delta\bar{T}[\rho_0] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho_0] \quad (II.86)$$

on obtient :

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \bar{T}_s[\rho_0] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho_0] \quad (II.87)$$

La précision d'un calcul KS-DFT nécessite une bonne approximation de la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$.

Avant d'évaluer les termes de l'équation (II.87), nous devons déterminer la densité électronique de l'état fondamental.

Rappelons que le système fictif formé d'électrons non interagissants, est défini comme ayant la même densité électronique que celle de l'état fondamental de la molécule : $\rho_s = \rho_0$. Par ailleurs, la densité électronique d'un système à n particules, dont la fonction d'onde est un déterminant de Slater des spin-orbitales $u_i^{KS} = \theta_i^{KS}(\mathbf{r}_i)\sigma_i$, est donnée par $\sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2$. Par conséquent,

$$\rho = \rho_s = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2 \quad (II.88)$$

Par ailleurs, sachant que :

$$\int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} = -\sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)}{r_{1\alpha}} d\mathbf{r}_1 \quad (II.89)$$

$$\bar{T}_s[\rho_0] = -\frac{1}{2} \langle \psi_s | \sum_i \nabla_i^2 | \psi_s \rangle = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \theta_i^{KS}(1) | \nabla_1^2 | \theta_i^{KS}(1) \rangle \quad (II.90)$$

Alors, l'équation II.87 devient :

$$E_0 = -\sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)}{r_{1\alpha}} d\mathbf{r}_1 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \langle \theta_i^{KS}(1) | \nabla_1^2 | \theta_i^{KS}(1) \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho] \quad (II.91)$$

On peut donc déterminer E_0 à partir de ρ si l'on connaît les orbitales de Kohn-Sham et si l'on connaît la fonctionnelle E_{xc} .

Les orbitales de Kohn-Sham sont déterminées comme suit. En appliquant le théorème variationnel de Hohenberg-Kohn, on peut déterminer l'énergie de l'état fondamental en faisant varier ρ de façon à minimiser la fonctionnelle $E_v[\rho]$. De manière équivalente, au lieu de faire varier ρ , on peut faire varier les orbitales θ_i^{KS} de Kohn-Sham, qui déterminent ρ .

Les orbitales de *Kohn-Sham* qui minimisent l'expression (II.91) de l'énergie moléculaire de l'état fondamental satisfont l'équation :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + v_{xc}(1) \right] \theta_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(1) \quad (\text{II.92})$$

où v_{xc} est le potentiel d'échange-corrélation défini par :

$$v_{xc}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II.93})$$

A partir des équations II.80 et II.82, on peut réécrire l'équation (II.92) comme suit :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 + v_s(1) \right] \theta_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(1) \quad (\text{II.94})$$

$$\hat{h}^{KS}(1) \theta_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(1) \quad (\text{II.95})$$

Les électrons non-interagissants se déplacent dans un potentiel effectif v_s , qui dépend de la densité $\rho(\mathbf{r})$, appelé potentiel de *Kohn-Sham*, tel que :

$$v_s(1) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + v_{xc}(1) \quad (\text{II.96})$$

Le potentiel effectif ou potentiel de *Kohn-Sham* étant une fonctionnelle de la densité électronique, la résolution de cette équation doit se faire de manière auto-cohérente.

II.3.5. Procédure *Kohn-Sham* pour un calcul de la fonctionnelle de la densité

Pour calculer la fonctionnelle de la densité moléculaire en DFT,

-on fait d'abord une première estimation (*guess*) de la densité ρ de la molécule, en superposant les densités électroniques calculées des atomes individuels à une certaine géométrie moléculaire.

-à partir de cette valeur initiale de ρ , on détermine une fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$, selon la méthode ou l'approximation choisie. Cette fonctionnelle est ensuite dérivée afin d'avoir une première estimation du potentiel d'échange-corrélation v_{xc} .

-cette première valeur de v_{xc} est ensuite injectée dans les équations de *Kohn-Sham*, qui sont résolues dans le but d'obtenir le premier ensemble d'orbitales KS.

-lors de la résolution des équations de KS, les orbitales θ_i^{KS} sont généralement développées en termes de fonctions de base χ_r : $\theta_i^{KS} = \sum_{r=1}^n c_{ri} \chi_r$

-On résout ensuite les équations de KS :

$$\sum_{s=1}^n c_{si} (h_{rs}^{KS} - \varepsilon_i^{KS} S_{rs}) = 0, \quad r = 1, 2, \dots, n \quad (\text{II.97})$$

-Les orbitales θ_i^{KS} de Kohn-Sham ainsi obtenues sont utilisées pour calculer une meilleure valeur pour la densité électronique, elle-même utilisée pour obtenir un meilleur potentiel v_{xc} , qui est alors utilisé dans les équations de KS pour obtenir de meilleures orbitales de KS, et ainsi de suite.

Les itérations continuent alors jusqu'à ce que la différence, dans la densité et dans les orbitales de KS, ne soit plus significative. La procédure itérative de KS-DFT est répétée jusqu'à ce que l'auto-cohérence entre v_{xc} et θ_i^{KS} soit atteinte.

-Une fois le calcul converge, l'énergie de l'état fondamental est calculée à partir de la valeur convergée de ρ .

II.3.6. Méthodes d'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation

II.3.6.1. Approximation de densité locale (LDA)

Hohenberg et *Kohn* ont montré que si la densité électronique ρ varie très lentement avec la position, c'est-à-dire si le gaz électronique est homogène, alors l'énergie $E_{xc}[\rho]$ est donnée par :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\mathbf{r} \quad (\text{II.98})$$

où l'intégrale est sur tout l'espace, $d\mathbf{r}$ représente $dx dy dz$, et $\varepsilon_{xc}(\rho)$ est l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz électronique homogène de densité ρ .

En dérivant la fonctionnelle E_{xc}^{LDA} , on obtient :

$$v_{xc}^{LDA} = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho} = \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho)}{\partial \rho} \quad (\text{II.99})$$

Kohn et *Sham* ont suggéré l'utilisation des équations II.98 et II.99 comme approximations de E_{xc} et v_{xc} dans II.91 et II.92, une procédure appelée approximation de la densité locale (LDA). L'énergie ε_{xc} peut s'écrire comme la somme des parties d'échange et de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{II.100})$$

où,

$$\varepsilon_x^{LDA}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} (\rho(\mathbf{r}))^{1/3} \quad (\text{II.101})$$

La partie corrélation ε_c a été calculée et exprimée par une formule proposée par Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [19]. Ainsi,

$$\varepsilon_c^{LDA}(\rho) = \varepsilon_c^{VWN}(\rho) \quad (\text{II.102})$$

De la même manière, le potentiel d'échange-corrélation en LDA est exprimé par :

$$v_{xc}^{LDA} = v_x^{LDA} + v_c^{LDA} \quad (\text{II.103})$$

où,

$$\begin{cases} v_c^{LDA} = v_c^{VWN} \\ v_x^{LDA} = -\left[\frac{3}{\pi}\rho(r)\right]^{1/3} \end{cases} \quad (\text{II.104})$$

et par conséquent, l'énergie d'échange en LDA est donnée par :

$$E_x^{LDA} \equiv \int \rho \varepsilon_x d\mathbf{r} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int [\rho(\mathbf{r})]^{4/3} d\mathbf{r} \quad (\text{II.105})$$

II.3.6.2. L'approximation de la densité de spin locale (LSDA)

Pour les molécules à couche ouverte et les géométries moléculaires proches de la dissociation, l'approximation de la densité de spin locale (LSDA) donne de meilleurs résultats que la LDA. Alors que dans LDA, les électrons de spins opposés appariés ont la même orbitale spatiale de *Kohn-Sham*, LSDA permet à ces électrons d'avoir des orbitales spatiales différentes $\theta_{i\alpha}^{KS}$ et $\theta_{i\beta}^{KS}$.

La généralisation de la DFT qui permet différentes orbitales pour les électrons avec des spins différents est appelée théorie de la fonctionnelle de la densité de spin. En spin-DFT, on traite séparément la densité électronique $\rho^\alpha(r)$ due aux électrons de spin- α et la densité $\rho^\beta(r)$ des électrons de spin- β . Par conséquent, E_{xc} devient fonctionnelle de ces deux quantités : $E_{xc} = E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$. On traite alors séparément les équations aux valeurs propres de *Kohn-Sham* pour les spin-orbitales α et les spin-orbitales β , où,

$$\begin{cases} v_{xc}^{\alpha} = \frac{\delta E_{xc}[\rho^{\alpha}, \rho^{\beta}]}{\delta \rho^{\alpha}} \\ v_{xc}^{\beta} = \frac{\delta E_{xc}[\rho^{\alpha}, \rho^{\beta}]}{\delta \rho^{\beta}} \end{cases} \quad (\text{II.106})$$

Même si en réalité la densité électronique ρ ne varie pas lentement avec la position, LSDA fonctionne bien pour calculer les géométries d'équilibre moléculaire, les fréquences vibrationnelles et les moments dipolaires, même pour les composés de métaux de transition, où les calculs de *Hartree-Fock* donnent souvent de mauvais résultats. Cependant, les énergies d'atomisation moléculaire calculées avec LSDA sont très imprécises. Des énergies de dissociation précises nécessitent des fonctionnelles qui vont au-delà de LSDA.

II.3.6.3. Approximation du gradient généralisé GGA

Les approximations LDA et LSDA sont basées sur le modèle du gaz électronique homogène, approprié pour un système où ρ varie lentement avec la position. L'intégrande dans l'expression de E_{xc}^{LDA} est une fonction de ρ seulement, et l'intégrande dans l'expression de E_{xc}^{LSDA} est une fonction de ρ^{α} et ρ^{β} . Les fonctionnelles qui vont au-delà de LSDA visent à la corriger en tenant compte de la variation de la densité électronique avec la position, c'est-à-dire de l'inhomogénéité du gaz électronique. Une façon courante de le faire est d'inclure les gradients de ρ^{α} et de ρ^{β} dans l'intégrande. Ainsi,

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^{\alpha}, \rho^{\beta}] = \int f(\rho^{\alpha}(\mathbf{r}), \rho^{\beta}(\mathbf{r}), \nabla \rho^{\alpha}(\mathbf{r}), \nabla \rho^{\beta}(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (\text{II.107})$$

où f est une fonction des densités de spin et de leurs gradients. La fonctionnelle E_{xc}^{GGA} est généralement divisée en parties d'échange et de corrélation, qui sont modélisées séparément :

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA} \quad (\text{II.108})$$

Certaines fonctionnelles GGA sont couramment utilisées :

-pour l'échange, on peut citer :

- la fonctionnelle de *Perdew* et *Wang* proposée en 1986 (qui ne contient aucun paramètre empirique), notée PW86 ou PWx86 [20]
- la fonctionnelle de *Becke* proposée en 1988, notée B88, Bx88, Becke88 [21]
- la fonctionnelle d'échange de *Perdew* et *Wang* proposée en 1991, PWx91 [22]

-pour la corrélation, on peut citer :

- la fonctionnelle de *Lee-Yang-Parr* (LYP) [23]
- la fonctionnelle de *Perdew* proposée en 1986 (P86 ou Pc86)
- la fonctionnelle de *Perdew-Wang* proposée en 1991 (PW91 ou PWc91).

-pour l'échange-corrélation, on peut citer la fonctionnelle de *Perdew-Burke-Ernzerhof* (PBE) proposée en 1996 [24].

Toute fonction d'échange peut être combinée avec toute fonction de corrélation. Par exemple, la notation BLYP désigne la combinaison de la fonctionnelle d'échange de Becke 1988 (B88) et la fonctionnelle de corrélation de *Lee-Yang-Parr* (LYP) : $\varepsilon_{xc}^{BLYP} = \varepsilon_x^B + \varepsilon_c^{LYP}$

II.3.6.4. Les fonctionnelles meta-GGA

Les fonctionnelles GGA dépendent de la densité électronique ρ de l'état fondamental et de ses gradients (premières dérivées). Une façon d'améliorer les fonctionnelles GGA est d'aller vers des fonctionnelles qui dépendent également des dérivées secondes de ρ et/ou d'une quantité appelée densité d'énergie cinétique (définie ci-dessous). De telles fonctionnelles sont appelées fonctionnelles méta-GGA (*m*-GGA) et ont pour expression :

$$E_{xc}^{mGGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha, \rho^\beta, \nabla\rho^\alpha, \nabla\rho^\beta, \nabla^2\rho^\alpha, \nabla^2\rho^\beta, \tau_\alpha, \tau_\beta) d\mathbf{r} \quad (\text{II.109})$$

où la *densité d'énergie cinétique de Kohn-Sham* pour les électrons de spin- α est définie par :

$$\tau_\alpha \equiv \frac{1}{2} \sum_i^{occ} |\nabla\theta_{i\alpha}^{KS}|^2 \quad (\text{II.110})$$

où $\theta_{i\alpha}^{KS}$ sont les orbitales de *Kohn-Sham* pour les électrons de spin- α .

On peut citer les fonctionnelles m-GGA de corrélation de *Becke* (B95) et celle de *Tao, Perdew, Staroverov, Scuseria* (TPSS) [25].

II.3.6.5. Les fonctionnelles hybrides (ou Hyper-GGA)

Les fonctionnelles hybrides d'échange-corrélation sont largement utilisées. Une fonctionnelle hybride combine une partie d'échange exact (HF) E_x^{exact} avec des fonctionnelles GGA (comme B3LYP) ou méta-GGA (comme M06-2X) pour l'échange et la corrélation.

$$E_{xc}^{Hybrid-GGA} = a_1 E_x^{GGA} + (1 - a_1) E_x^{exact} + a_2 E_c^{GGA} \quad (\text{II.111})$$

- La fonctionnelle hybride la plus populaire : B3LYP de type GGA (où le 3 indique une fonctionnelle à trois paramètres). Elle a été proposée pour la première fois par *Becke* [26], définie par :

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{exact} + a_xE_x^{B88} + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_cE_c^{LYP} \quad (\text{II.112})$$

où E_x^{exact} représente l'énergie d'échange exacte obtenue par un calcul *Hartree-Fock*.

$a_0=0.19$, $a_x=0.72$ et $a_c=0.81$. Les paramètres d'ajustement a_0 , a_x et a_c sont des quantités semi-empiriques déterminées par un lissage des chaleurs d'atomisation d'un ensemble standard de molécules.

- La fonctionnelle hybride M06-2X de type m-GGA, développée par *Truhlar* [27] à l'université du *Minnesota*. Elle contient 54% d'échange exact.

$$E_{xc}^{M06-2X} = 0.54E_x^{HF} + 0.46E_x^{mGGA} + E_c^{mGGA} \quad (\text{II.113})$$

D'autres fonctionnelles plus récentes, dites double-hybrides [28], ont été développées. Ces fonctionnelles incluent, en plus de l'échange de *Hartree-Fock*, une part d'échange issue d'autres méthodes comme MP2. Ces méthodes de type DFT-D [29] traduisent mieux les interactions de *Van der Waals*, dont l'importance est non négligeable pour les larges systèmes tels que les systèmes hydratés. Les phénomènes de dispersion sont pris en compte via un terme correctif E_{disp} sur l'énergie DFT de *Kohn et Sham*.

II.3.6.6. Les fonctionnelles hybrides à séparation de portée

Quoique la DFT permette de bien décrire les électrons d'un point de vue local, elle est moins efficace à longue portée. En particulier, les fonctionnelles hybrides, souffrent de plusieurs défauts qui limitent leur précision pour les interactions non covalentes et celles à longue portée comme les énergies d'états excités à transfert de charge [30] et les polarisabilités des chaînes longues [31].

Pour cette raison, une nouvelle classe de fonctionnelles hybrides, dites fonctionnelles à séparation de portée (RSH : *Range-Separated Hybrids*), a été développée. Dans la génération de fonctionnelles corrigées à longue portée (LC-DFT), seul le terme d'échange

électronique est décomposé en deux selon l'équation II.100 : un terme à courte portée, traité principalement par la DFT et un autre terme à longue portée traité par une méthode *ab-initio*. La corrélation étant intégralement décrite en DFT. Ainsi,

$$E_x^{LC-DFT} = E_x^{SR-DFT} + E_x^{LR-HF} \quad (\text{II.114})$$

où chaque terme présente un certain pourcentage d'échange *Hartree-Fock*. Autrement dit, cette famille de fonctionnelles consiste à traiter séparément les interactions à courte portée (SR) par une fonctionnelle de la densité et celles à longue portée (LR) par la fonction d'onde.

Par conséquent, le pourcentage d'échange exact n'est plus constant sur la toute distance inter-électronique. Une telle décomposition peut être mise en œuvre en divisant l'opérateur bi-électronique de *Coulomb* $\frac{1}{r_{12}}$ en deux composantes, courte portée (SR) à l'aide de la fonction d'erreur standard *erf*, et longue portée (LR) à l'aide de la fonction d'erreur complémentaire *erfc* comme le montre l'expression suivante :

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - \text{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}} \quad (\text{II.115})$$

où r_{12} est la distance interélectronique. ω est le paramètre de séparation de portée (paramètre d'atténuation) qui a la dimension de l'inverse de la distance ; il permet de contrôler l'interaction entre les deux termes à longue portée ($\frac{\text{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}}$) et à courte portée ($\frac{\text{erfc}(\omega r_{12})}{r_{12}}$), c'est-à-dire de basculer entre les méthodes HF et DFT pour modéliser le système.

Le succès de LC-DFT dans la description des phénomènes d'états excités est attribué au fait qu'elle utilise une plus grande fraction d'échange HF avec l'augmentation de la distance interélectronique. Par exemple, on passe de 19 à 65% d'échange HF pour CAM-B3LYP [32], de 22 à 100% pour ω -B97XD [33] et de 0 à 100% pour la méthode LC- ω PBE [34]. Contrairement aux fonctionnelles hybrides globales qui utilisent un pourcentage constant d'échange HF exact pour les courtes et les longues portées.

L'équation (II.101) a été généralisée [32] en utilisant deux paramètres supplémentaires α et β , où les conditions $0 \leq \alpha + \beta$, $0 \leq \alpha \leq 1$ et $0 \leq \beta \leq 1$ doivent être satisfaites :

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - [\alpha + \beta * \text{erf}(\omega r_{12})]}{r_{12}} + \frac{\alpha + \beta * \text{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}} \quad (\text{II.116})$$

- CAM-B3LYP est une version Coulomb atténuée de B3LYP, composée de 19% d'interaction d'échange HF à courte portée et de 65% HF à longue portée. La région intermédiaire étant décrite par la fonction d'erreur standard avec un paramètre de séparation de portée, $\omega = 0,33$.
- ω B97XD comprend 22% d'échange HF à courte portée et 100% HF à longue portée. La région intermédiaire est décrite par la fonction d'erreur standard avec un paramètre de séparation de portée, $\omega = 0,2$.

Les Figures II.2.a-c [32] représentent les contributions HF et DFT à l'échange $\frac{1}{r_{12}}$, dans les méthodes B3LYP, LC-DFT et CAM-B3LYP, respectivement.

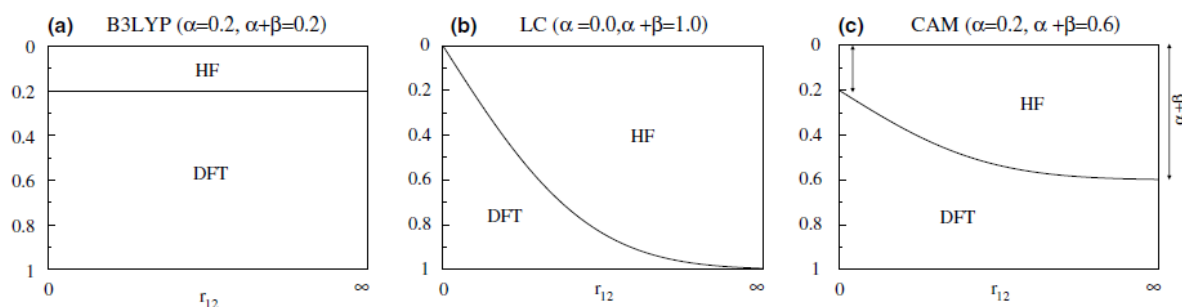


Figure II.2. Courbes représentant la contribution de l'échange HF $\frac{1}{r_{12}}$, dans les fonctionnelles :
(a) B3LYP, (b) LC et (c) CAM-B3LYP.

Dans le Tableau II.1. sont résumés les paramètres ω , α et β des fonctionnelles B3LYP, CAM-B3LYP, ω B97XD et LC- ω PBE.

Tableau II.1. Paramètres ω , α et β de quelques fonctionnelles LC-DFT

Fonctionnelle	ω (Bohr ⁻¹)	α (SR)	$\alpha+\beta$ (LR)
B3LYP	0	0.2	0.2
CAM-B3LYP	0.33	0.19	0.65
ω B97XD	0.2	0.22	1
LC- ω PBE	0.4	0	1

L'énergie d'échange dans ces trois fonctionnelles hybrides à séparation de portée, s'écrit alors sous la forme:

$$E_x^{CAM-B3LYP} = (0.19E_x^{HF} + 0.81E_x^{B88})_{SR} + (0.65E_x^{HF} + 0.35E_x^{B88})_{LR} \quad (\text{II.117})$$

$$E_x^{\omega B97XD} = (0.22E_x^{HF} + 0.78E_x^{B97})_{SR} + (E_x^{HF})_{LR} \quad (\text{II.118})$$

$$E_x^{LC-\omega PBE} = (E_x^{PBE})_{SR} + (E_x^{HF})_{LR} \quad (\text{II.119})$$

II.4. Les méthodes dépendantes du temps

II.4.1. La méthode *Hartree-Fock* dépendante du temps (TD-HF)

Les équations HF dépendantes du temps ont été écrites pour la première fois par *Dirac* dans les années trente [35] ; elles constituent une approximation de l'équation exacte de *Schrödinger* dépendante du temps avec l'hypothèse que le système peut, à tout moment, être représenté par un déterminant de *Slater* composé de fonctions d'onde monoélectroniques dépendantes du temps. Dans la plupart des applications de chimie quantique, l'approche TDHF est utilisée pour calculer les spectres d'excitation électronique et les polarisabilités dépendantes de fréquence des systèmes moléculaires [36].

Le point de départ, pour dériver les équations TDHF, est l'équation générale de *Schrödinger* électronique dépendante du temps pour les systèmes moléculaires :

$$H(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t) = i\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r}, t) \quad (\text{II.120})$$

où $H(\mathbf{r}, t)$ est l'Hamiltonien dépendant du temps, tel que :

$$H(\mathbf{r}, t) = T(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}, t) \quad (\text{II.121})$$

et le potentiel externe $V(\mathbf{r}, t)$ est une perturbation qui peut être due à un champ électrique dépendant du temps, il est donné par :

$$V(\mathbf{r}, t) = \sum_i^n v_i(\mathbf{r}, t) \quad (\text{II.122})$$

La fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r}, t)$ est écrite sous forme d'un déterminant de *Slater* :

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = |\phi_1(\mathbf{r}, t)\phi_2(\mathbf{r}, t) \dots \phi_n(\mathbf{r}, t)| \quad (\text{II.123})$$

L'opérateur de *Fock* devient aussi dépendant du temps $F(\mathbf{r}, t)$ et contient le potentiel externe dépendant du temps $V(\mathbf{r}, t)$:

$$F(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t) = [T(\mathbf{r}) + 2J(\mathbf{r}, t) - K(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}, t)] \psi(\mathbf{r}, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) \quad (\text{II.124})$$

où les opérateurs de *Coulomb* et d'échange deviennent aussi dépendant du temps, de même que les orbitales $\phi(\mathbf{r}, t)$.

Supposons qu'à l'instant $t=0$, le système moléculaire soit dans un état stationnaire déterminé par un déterminant de *Slater* $\Psi_0(\mathbf{r})$ qui obéit à l'équation TDHF (Eqn. II.120). Le système est supposé être dans son état fondamental. Si une petite perturbation dépendante du temps est appliquée, alors les orbitales non perturbées du déterminant de *Slater* répondront à cette perturbation mais ne changeront que légèrement, puisque la perturbation est faible. Ainsi, les équations TDHF sont obtenues via la théorie des perturbations dépendant du temps au premier ordre [12], c'est-à-dire que la réponse linéaire des orbitales et de l'opérateur de *Fock* dépendant du temps est prise en compte. Ce dernier comprend le potentiel perturbateur dépendant du temps lui-même ainsi que la réponse des opérateurs de *Coulomb* et d'échange, due au changement des orbitales. On obtient alors l'équation aux valeurs propres non hermitiennes, qui donne les énergies d'excitation et les amplitudes de transition comme valeurs propres et vecteurs propres correspondants. En notation matricielle, l'équation s'écrit :

$$\begin{bmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{bmatrix} = \omega \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{bmatrix} \quad (\text{II.125})$$

où les éléments des matrices \mathbf{A} et \mathbf{B} sont définis comme suit :

$$\begin{cases} A_{ia,jb} = \delta_{ij} \delta_{ab} (\epsilon_a - \epsilon_i) + (ia||jb) \\ B_{ia,jb} = (ia||bj) \end{cases} \quad (\text{II.126})$$

Le terme dominant la diagonale de la matrice \mathbf{A} est la différence des énergies des orbitales i et a , qui sont celles à partir desquelles et vers lesquelles l'électron est excité, respectivement. Le deuxième terme de la matrice \mathbf{A} ainsi que les éléments de la matrice \mathbf{B} , (les intégrales biélectroniques) proviennent de la réponse linéaire des opérateurs de *Coulomb* et d'échange aux changements de premier ordre des orbitales mono-électroniques.

La comparaison des équations aux valeurs propres dans les approches TDHF [37] (Eqn. II.125) et CIS (Eqn. II.34) révèle que cette dernière est incluse dans la première : lorsque la matrice \mathbf{B} de l'équation TDHF est négligée, elle se réduit à celle de la méthode CIS. Nous réalisons alors qu'il existe deux voies distinctes pour dériver les équations CIS. L'une via la projection de l'opérateur Hamiltonien H sur l'espace des déterminants mono-excités de

Slater, (formalisme CI) et l'autre via la théorie de la réponse dépendante du temps au premier ordre et la négligence de la matrice \mathbf{B} .

La matrice différence $(\mathbf{A}-\mathbf{B})$ est un terme positif, ce qui permet de réduire les équations TDHF non-hermitiennes (Eqn.II.125) en équations hermitiennes de dimension moitié moindre:

$$\begin{cases} (\mathbf{A}-\mathbf{B})^{1/2} \cdot (\mathbf{A}+\mathbf{B}) \cdot (\mathbf{A}-\mathbf{B})^{1/2} \cdot \mathbf{Z} = \omega^2 \mathbf{Z} \\ \mathbf{Z} = (\mathbf{A}-\mathbf{B})^{-1/2} \cdot (\mathbf{X}+\mathbf{Y}) \end{cases} \quad (\text{II.127})$$

où la matrice \mathbf{Z} correspondant aux vecteurs propres, et les valeurs propres ω permettent de déterminer les longueurs d'onde de transition entre l'état fondamental et les états excités considérés, ainsi que les moments de transition, que l'on peut faire correspondre aux forces d'oscillateurs.

La polarisabilité électrique, (α_{r_i,r_j}) , suite à l'application d'un champ électrique, est définie en terme de la réponse du moment dipolaire moléculaire (μ_{r_i}) . Dans le cadre de calculs de transitions électroniques, seul le premier ordre de la perturbation correspond à la modification du moment dipolaire.

$$\mu_{r_i}(t) = \mu_{r_i} + \sum_{r_j} \alpha_{r_i,r_j}(\omega) E(\omega) + \dots \quad (\text{II.128})$$

où le tenseur de la polarisabilité est défini par :

$$\alpha(\omega) = \sum_{n \neq 0} \frac{f_n}{\omega_n^2 - \omega^2} \quad (\text{II.129})$$

où $\omega_n = E_n - E_0$ sont les énergies d'excitation. f_n est la force d'oscillateur faisant intervenir les moments dipolaires de transition tels que :

$$f_{0n} = \frac{2}{3} \omega_n [|\langle \Psi_0 | x | \Psi_n \rangle|^2 + |\langle \Psi_0 | y | \Psi_n \rangle|^2 + |\langle \Psi_0 | z | \Psi_n \rangle|^2] = \frac{2}{3} \omega_n |\vec{\mu}_{0n}|^2 \quad (\text{II.130})$$

f_n est sans dimension, proportionnel à l'intensité du pic d'absorption.

Bien que la méthode TDHF soit en quelque sorte une extension de la méthode CIS, ou tout aussi bien que CIS soit une approximation de TDHF, la méthode TD-HF n'a cependant pas été fortement utilisée, car les énergies d'excitation obtenues sont souvent plus faibles que celles obtenues en CIS mais surestiment toujours les valeurs expérimentales. Par contre, TD-HF obéit à la loi des forces d'oscillateur de *Thomas-Reiche-Kuhn* [38] [39] ce qui améliore nettement la précision des moments de transition dipolaire.

II.4.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT)

La TD-DFT est une approche qui décrit les excitations électroniques. Similairement au premier théorème de *Hohenberg-Kohn* de la DFT, le théorème de *Runge-Gross* [40-42] établit une relation directe entre la densité électronique dépendante du temps et le potentiel dépendant du temps ($v[\rho(\mathbf{r}, t)]$) ; dès lors le potentiel et la fonction d'onde seront dépendants de la densité.

$$\rho(\mathbf{r}, t) \leftrightarrow v[\rho(\mathbf{r}, t)] + C(t) \leftrightarrow \Psi[\rho(\mathbf{r}, t)]e^{-i\alpha(t)} \quad (\text{II.131})$$

Le théorème de *Runge-Gross* a été généralisé aux systèmes moléculaires par *Van-Leeuwen* [43]. De la même manière, les équations de *Kohn-Sham* dépendantes du temps devront être dérivées. En supposant qu'il existe un système de référence dépendant du temps sans interaction avec un potentiel extérieur $v_s(\mathbf{r}, t)$ dont la densité électronique $\rho_s(\mathbf{r}, t)$ est égale à la densité exacte du système réel avec interaction $\rho(\mathbf{r}, t)$.

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \rho_s(\mathbf{r}, t) = \sum_i^N |\phi(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (\text{II.132})$$

Si le potentiel extérieur existe, les équations de *Kohn-Sham* dépendantes du temps sont telles que :

$$E[\rho(\mathbf{r}, t)] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + \int v_{eff}[\rho(\mathbf{r}, t)]\rho(\mathbf{r}, t)dr \quad (\text{II.133})$$

$$v_{eff}[\rho(\mathbf{r}, t)] = V_{Ne}(\mathbf{r}, t) + \int \frac{\rho(r_2, t)}{r_{12}} dr_2 + \frac{\partial E_{xc}[\rho(\mathbf{r}, t)]}{\partial \rho(\mathbf{r}, t)} \quad (\text{II.134})$$

Il suffit ensuite de résoudre l'équation de *Schrödinger* dépendante du temps :

$$[T_s + v_{eff}] \psi_i(\mathbf{r}, t) = i \frac{\partial \psi_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (\text{II.135})$$

Les équations de *Kohn-Sham* dépendantes du temps peuvent être exprimées en notation matricielle dans une base de M fonctions d'onde mono-électroniques (orbitales atomiques) indépendantes du temps $\{\chi_i(\mathbf{r})\}$:

$$\phi_p(\mathbf{r}, t) = \sum_j^M c_{pj}(t)\chi_j(\mathbf{r}) \quad (\text{II.136})$$

ensuite, l'équation KS dépendante du temps s'écrit :

$$i \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{C} = \mathbf{F}^{KS} \mathbf{C} \quad (\text{II.137})$$

où l'ième colonne de la matrice \mathbf{C} contient les coefficients d'expansion dépendant du temps des $\phi_i(\mathbf{r},t)$ et \mathbf{F}^{KS} est la matrice de l'opérateur de *Kohn-Sham* dépendant du temps dans la base donnée. La multiplication à droite de l'équation (II.137) par la matrice adjointe des coefficients \mathbf{C}^\dagger puis la soustraction de l'équation résultante de sa transposée hermitienne conduit à l'équation de Dirac dépendante du temps qui s'écrit :

$$\sum_q [F_{pq} P_{qr} - P_{pq} F_{qr}] = i \frac{\partial}{\partial t} P_{pr} \quad (\text{II.138})$$

dans laquelle la matrice densité P_{pr} est en général liée à la densité électronique via :

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{p,r}^M P_{pr} \varphi_p(\mathbf{r}) \varphi_p^*(\mathbf{r}) \quad (\text{II.139})$$

où,

$$P_{pr} = \sum_{p,r}^M c_p(t) c_r^*(t) \quad (\text{II.140})$$

Pour obtenir les énergies d'excitation et les forces d'oscillateur en utilisant l'approche KS dépendante du temps, deux stratégies différentes peuvent être suivies. La première appelée TD-DFT consiste à développer, dans le temps, la fonction d'onde KS dépendante du temps. La seconde consiste à analyser la réponse linéaire dépendante du temps de l'équation KS. Cela conduit aux équations TD-DFT à réponse linéaire, LR-TDDFT, largement utilisées en chimie quantique.

II.4.3. Dérivation de l'équation de la réponse linéaire TD-DFT (LR-TDDFT)

Dans ce paragraphe, la dérivation de l'équation TDDFT à réponse linéaire (LR-TDDFT) [44] est présentée. En utilisant un formalisme basé sur la matrice de densité, on montre que les énergies et longueurs d'ondes d'excitation (et donc les moments de transition et les forces d'oscillateurs) sont obtenus à partir de la réponse linéaire dépendante du temps, de la densité électronique de l'état fondamental indépendante du temps, à un champ électrique externe dépendant du temps [45]. Avant que le champ électrique dépendant du temps ne soit appliqué, le système est supposé être dans son état fondamental électronique déterminé par l'équation standard de *Kohn-Sham* indépendante du temps, qui dans la formulation de la matrice de densité s'écrit comme suit :

$$\sum_q [F_{pq}^{(0)} P_{qr}^{(0)} - P_{pq}^{(0)} F_{qr}^{(0)}] = 0 \quad (\text{II.141})$$

avec la condition d'idempotence :

$$\sum_q P_{pq}^{(0)} P_{qr}^{(0)} = P_{pr}^{(0)} \quad (\text{II.142})$$

$F_{pq}^{(0)}$ et $P_{qr}^{(0)}$ correspondent respectivement aux éléments de la matrice de *Kohn-Sham* et ceux de la matrice densité de l'état fondamental non perturbé. Dans la base des orbitales atomiques orthonormées non perturbées de l'état fondamental, ces matrices sont données par :

$$F_{pq}^{(0)} = \delta_{pq} \epsilon_p \quad (\text{II.143})$$

$$\begin{cases} P_{ij}^{(0)} = \delta_{ij} \\ P_{ia}^{(0)} = P_{ai}^{(0)} = P_{ab}^{(0)} = 0 \end{cases} \quad (\text{II.144})$$

où les indices i, j, \dots correspondent aux orbitales occupées ; a, b, \dots correspondent aux orbitales virtuelles ; p, q, r, \dots se réfèrent aux orbitales générales et ϵ_p est l'énergie de l'électron dans l'orbitale p .

Si un champ oscillant externe dépendant du temps est appliqué, la réponse de premier ordre (linéaire) à cette perturbation est analysée. Dans la théorie générale des perturbations, la fonction d'onde ou dans ce cas la matrice de densité peut être écrite comme étant la somme de l'état fondamental non-perturbé et sa modification dépendante du temps au premier ordre :

$$P_{pq} = P_{pq}^{(0)} + P_{pq}^{(1)} \quad (\text{II.145})$$

Il en va de même pour l'opérateur de *Kohn-Sham* dépendant du temps, qui au premier ordre est donné comme la somme de l'opérateur KS à l'état fondamental et de la perturbation au premier ordre :

$$F_{pq} = F_{pq}^{(0)} + F_{pq}^{(1)} \quad (\text{II.146})$$

En substituant les éq II.145 et II.146 dans II.138 de *Kohn-Sham* dépendant du temps et en rassemblant tous les termes du premier ordre, on obtient l'équation suivante :

$$\sum_q \left[F_{pq}^{(0)} P_{qr}^{(1)} - P_{pq}^{(1)} F_{qr}^{(0)} + F_{pq}^{(1)} P_{qr}^{(0)} - P_{pq}^{(0)} F_{qr}^{(1)} \right] = i \frac{\partial}{\partial t} P_{pr}^{(1)} \quad (\text{II.147})$$

La perturbation au premier ordre, due à l'application d'un champ électrique dépendant du temps, comporte deux termes. La première contribution correspond au champ électrique

lui-même, elle peut être écrite après une transformée de Fourier de la perturbation en notation matricielle comme :

$$g_{pq} = \frac{1}{2} [f_{pq} e^{-i\omega t} + f_{qp}^* e^{+i\omega t}] \quad (\text{II.148})$$

où les éléments matriciels f_{pq} sont les opérateurs mono-électroniques décrivant la perturbation appliquée. Les changements dans l'opérateur KS dus au changement de densité sont donnés au premier ordre par :

$$\Delta F_{pq}^{(0)} = \sum_{st} \frac{\partial F_{pq}^{(0)}}{\partial P_{st}} P_{st}^{(1)} \quad (\text{II.149})$$

tel que la perturbation au premier ordre dans l'opérateur KS est donnée par :

$$F_{pq}^{(1)} = g_{pq} + \Delta F_{pq}^{(0)} \quad (\text{II.150})$$

En ce qui concerne le changement dépendant du temps de la matrice de densité induit par la perturbation au premier ordre de l'opérateur KS, est donné par :

$$P_{pq}^{(1)} = \frac{1}{2} [d_{pq} e^{-i\omega t} + d_{qp}^* e^{+i\omega t}] \quad (\text{II.151})$$

où d_{pq} sont les éléments de la perturbation de la densité.

En insérant les équations (II.148)-(II.151) dans l'équation (II.147), on obtient :

$$\sum_q \left[F_{pq}^{(0)} d_{qr} - d_{pq} F_{qr}^{(0)} + \left(f_{pq} + \sum_{st} \frac{\partial F_{pq}^{(0)}}{\partial P_{st}} d_{st} \right) P_{qr}^{(0)} - P_{pq}^{(0)} \left(f_{qr} + \sum_{st} \frac{\partial F_{qr}^{(0)}}{\partial P_{st}} d_{st} \right) \right] = \omega d_{pr} \quad (\text{II.152})$$

Les termes multipliés par $e^{+i\omega t}$ conduisent au conjugué complexe de l'équation ci-dessus. La condition d'idempotence (Eqn. II.142) donne une expression pour la perturbation au premier ordre de la matrice de densité de la forme :

$$\sum_q \left[P_{pq}^{(0)} P_{qr}^{(1)} + P_{pq}^{(1)} P_{qr}^{(0)} \right] = P_{pr}^{(1)} \quad (\text{II.153})$$

qui restreint la forme de la matrice d_{pq} dans l'équation II.152 de telle sorte que les blocs d'orbitales occupées-occupées (d_{ij}) et virtuelles-virtuelles (d_{aa}) soient nuls, et seuls les blocs d'orbitales occupées-virtuelles (d_{ia}) et virtuelles-occupées (d_{ai}) contribuent et sont pris en compte dans le calcul des énergies d'excitations.

En se rappelant la nature diagonale de l'opérateur KS non perturbé et des matrices densité, on obtient la paire d'équations suivante :

$$F_{aa}^{(0)} x_{ai} - x_{ai} F_{ii}^{(0)} + \left[f_{ai} + \sum_{bj} \left(\frac{\partial F_{ai}}{\partial P_{bj}} x_{bj} + \frac{\partial F_{ai}}{\partial P_{jb}} y_{bj} \right) \right] P_{ii}^{(0)} = \omega x_{ai} \quad (\text{II.154})$$

$$F_{ii}^{(0)} y_{ai} - y_{ai} F_{aa}^{(0)} - P_{ii}^{(0)} \left[f_{ia} + \sum_{bj} \left(\frac{\partial F_{ia}}{\partial P_{bj}} x_{bj} + \frac{\partial F_{ia}}{\partial P_{jb}} y_{bj} \right) \right] = \omega y_{ai} \quad (\text{II.155})$$

où par convention : $x_{ai} = d_{ai}$ et $y_{ai} = d_{ia}$

A la limite de fréquence-zéro ($f_{ia} = f_{ai} = 0$), en supposant que la transition électronique se passe pour une perturbation infinitésimale et en utilisant le fait que dans la base des orbitales canoniques, $F_{pp}^{(0)} = \epsilon_p$ et $P_{ii}^{(0)} = 1$ (Eqns II.143 et II.144) on obtient une équation aux valeurs propres non-hermitiennes, l'équation TDDFT, écrite sous forme matricielle :

$$\begin{bmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{bmatrix} = \omega \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{bmatrix} \quad (\text{II.156})$$

Dans ce cas, les éléments des matrices \mathbf{A} et \mathbf{B} sont donnés par :

$$\begin{cases} A_{ia,jb} = \delta_{ij} \delta_{ab} (\epsilon_a - \epsilon_i) + (ia|jb) + (ia|f_{xc}|jb) \\ B_{ia,jb} = (ia|jb) + (ia|f_{xc}|jb) \end{cases} \quad (\text{II.157})$$

où,

$$\langle ia|f_{xc}|jb \rangle = \int d^3r d^3r' \phi_i^*(r) \phi_a(r) \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta \rho(r) \delta \rho(r')} \phi_b^*(r') \phi_j(r') \quad (\text{II.158})$$

Remarquons que, dans l'équation TD-HF (II.125), les intégrales biélectroniques correspondent uniquement à la réponse de l'échange exact non-local, ce qui en TD-DFT est remplacé par la réponse du potentiel d'échange-corrélation. Les éléments des matrices \mathbf{A} et \mathbf{B} prendront en compte le terme d'échange et de corrélation v_{xc}

L'utilisation de la TD-DFT est très populaire pour calculer les énergies de transition des états excités de valence, avec une erreur très raisonnable comprise entre 0.1 et 0.5 eV [46]. La TD-DFT est un outil puissant, alliant la précision et un temps de calcul acceptable (comparé aux méthodes fortement corrélées). La précision de la TD-DFT vient de la différence entre les énergies des orbitales (éléments de la matrice \mathbf{A}).

II.5. Les bases d'orbitales atomiques

Afin de mettre en œuvre le modèle LCAO, il est nécessaire d'approcher les orbitales atomiques réelles par des fonctions mathématiques, ce sont les fonctions de base. Le choix de ces fonctions est issu d'un compromis entre la qualité des résultats et la rapidité des calculs. Deux types de fonctions sont principalement employés pour le calcul de structures électroniques :

- les orbitales de type *Slater* ou STO (*Slater type Orbitals*) [47]
- les orbitales de type Gaussiennes ou GTO (*Gaussian type Orbitals*) [10].

Les orbitales de type Slater, en coordonnées sphériques, sont de la forme :

$$\chi_{n^*,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n^*-1}e^{-\xi r} \quad (\text{II.159})$$

où N est un facteur de normalisation, ξ est l'exposant de *Slater* (qui détermine la taille de l'orbitale), n, l, m sont les nombres quantiques et $Y_{l,m}$ est une fonction harmonique sphérique usuelle.

Notons qu'une STO ne possède pas de nœuds radiaux comme on pourrait s'y attendre pour la description d'une orbitale atomique. Ces nœuds seront introduits par le biais de combinaisons linéaires de STO. Ces fonctions présentent une décroissance correcte, de type exponentielle avec r et ont un bon comportement près du noyau : elles présentent des effets de pointe traduisant une annulation de leur dérivée à l'origine. Les STO présentent une forme analytique simple mais ne sont pas utilisées à grande échelle. Cela est dû à la complexité du calcul d'intégrales moléculaires sur la base STO.

Les orbitales de type Gaussienne, proposées par *Boys*, peuvent être exprimées en coordonnées cartésiennes comme suit :

$$\chi_{ijk}(x, y, z) = Nx^i y^j z^k \cdot e^{-\alpha r^2} \quad (\text{II.160})$$

N est le facteur de normalisation et α est un nombre positif appelé exposant de la gaussienne. i, j, k sont des nombres entiers positifs ou nuls tels que leur somme $l=i+j+k$ définit la symétrie de la GTO ($l=0$ correspond à une GTO de symétrie s, $l=1$ à une GTO de symétrie p, ...).

Les fonctions gaussiennes sont largement utilisées dans les calculs *ab initio*. Cela peut être justifié par le fait que : *le produit de deux gaussiennes centrées en deux points A et B est*

équivalent à une gaussienne centrée au point C . cette propriété mathématique facilite considérablement le calcul d'intégrales moléculaires multicentriques.

Les bases qualifiées de minimales comportent un nombre de fonctions suffisant pour décrire tous les électrons d'un atome. De manière générale, les primitives à petit exposant -qui sont diffuses- ne sont pas contractées tandis que les autres sont réparties dans des contractions, initialement groupées pour reproduire les STO [48].

On peut ainsi définir les bases suivantes :

-La base single- ξ ou SZ dans le cas d'une seule contraction

-La base double- ξ ou DZ dans le cas de 2 contractions

-La base triple- ξ ou TZ dans le cas de 3 contractions

Par exemple, une base DZ est construite en doublant le nombre de fonctions de base minimale pour décrire la fonction d'onde avec plus de souplesse et de précision. On peut également privilégier les orbitales de valence avec des bases *Split-Valence* (SV) qui sont construites en augmentant uniquement le nombre de fonctions de la couche de valence et en ne conservant qu'une seule fonction de chaque type de symétrie pour les niveaux de cœur. Au final, l'ajout de fonctions de polarisation permettra d'accroître la qualité des résultats ; ces fonctions décrivent la distorsion du nuage électronique par rapport à la symétrie sphérique de l'atome.

A partir de là, les bases dites de Pople [49] sont de type *Split-Valence* et définies par :

- n-ijG pour les bases DZ (pour la valence)

- n-ijkG pour les bases TZ (pour la valence),

où n est le nombre de primitives pour les orbitales internes (de cœur) et i, j, k sont les nombres de primitives pour les orbitales de valence. L'adjonction de fonctions de polarisation amènera à une notation du type n-ijG**.

-La base 3-21G est une base *Split Valence-Double Zeta* (SV-DZ) pour la couche de valence et *Single Zeta* pour la couche interne qui est décrite par une contraction de trois gaussiennes primitives. Les OA de la couche de valence sont réparties en deux ensembles : les OA proches du noyau décrites par une contraction de deux gaussiennes primitives, et les OA éloignées du noyau sont décrites par une seule gaussienne primitive.

-La base 6-311G est une *Split Valence-Triple Zeta* (SV-TZ), où chaque OA des couches internes est décrite par une contraction de six gaussiennes primitives. Les OA de la couche

de valence sont décrites par des contractions de trois, une et une gaussiennes primitives, respectivement.

-La base 6-31G** est une SV-DZ polarisée pour tous les atomes.

-la base 6-311++G est une base SV-TZ avec des orbitales diffuses sur tous les atomes.

Dans le tableau suivant sont donnés quelques exemples de bases pour la molécule H₂S :

Base d'orbitales atomiques	Nombre de fonctions de base	Nombre de GTOs
STO-3G	11	33
6-31G	17	54
6-31G(d,p) ou 6-31G**	29	66
6-31++G(d,p) ou 6-31++G**	35	72

Une autre famille de bases de bonne qualité, dites bases à corrélation consistante polarisées (*correlation consistent polarized basis sets*) a été mise au point par *Dunning* et ses collaborateurs [50]. Ces bases sont de type *split-valence* incluant des fonctions de polarisation, dont les exposants et les coefficients ont été optimisés à partir de calculs post-HF. Ces bases sont codées cc-pVDZ (*correlation consistent polarized valence double-zêta*), cc-pVTZ, cc-pVQZ. Dans les versions augmentées des bases de *Dunning* (aug-cc-pVnZ), une fonction diffuse ajoutée est indiquée par le préfixe «*aug*». Les bases de *Dunning* sont largement utilisées dans des calculs corrélés ou *post*-HF.

II.6. Modèles de solvatation

La majorité des réactions chimiques et biologiques ayant lieu en solution, il est donc important de tenir compte des effets de solvant. Pour cela, deux grandes familles de modèles de solvatation ont été développées :

- un modèle explicite où une cage de solvatation est générée autour de la molécule. on ajoute tout simplement et de manière aléatoire un nombre de molécules de solvant correspondant à la densité du solvant. On crée une boîte ou une sphère d'une dimension définie autour de la molécule que l'on remplit de molécules de solvant. L'optimisation et les propriétés du système sont alors calculées pour le système en entier, c'est-à-dire les molécules explicites de solvant et le soluté.

- un modèle implicite (indirect) [51] où le soluté est placé dans une cavité entourée de molécules de solvant. Le solvant étant un ensemble de molécules plus ou moins polaires, il est considéré comme un continuum diélectrique. Un tel milieu est caractérisé par sa permittivité ou constante diélectrique ϵ caractéristique de la réponse du milieu à un champ électrique. Plus le milieu est polaire, plus la permittivité est grande. Dans ce modèle, le moment dipolaire du soluté induit un moment dipolaire au solvant (la distribution des charges du système polarise le continuum). En retour, la polarisation du milieu induit une polarisation du soluté. Il s'agit du modèle PCM (*Polarizable Continuum Model*) [52] et c'est celui que nous avons utilisé dans notre travail. Dans l'approche C-PCM (*Conductor-like Continuum Model*) [53], le solvant est modélisé comme un conducteur ($\epsilon=\infty$) et non comme une constante diélectrique.

Dans les modèles de type continuum, le soluté et le solvant sont séparés à l'aide d'une cavité de géométrie et de taille bien définies. La cavité est construite en superposant les enveloppes des sphères atomiques, les discontinuités entre sphères étant lissées. La surface de la cavité ainsi obtenue est divisée en triangles (*Tesserae*) de faibles dimensions, au centre desquels sont placées des charges ponctuelles représentant l'effet de la polarisation de la densité électronique du soluté sur le solvant (Figure II.3).

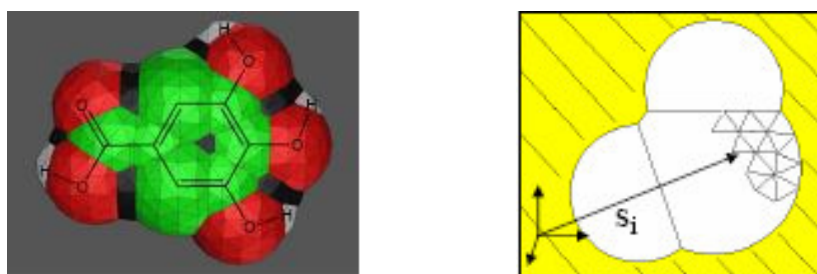


Figure II.3. Découpage de la surface d'une cavité en un ensemble de tesserae.

Quelque soit le modèle choisi, le processus de solvatation est associé à une énergie libre de solvatation. Elle correspond à l'énergie nécessaire pour transférer une molécule ou un ensemble de molécules du vide au solvant. Dans le cadre d'un modèle PCM, cette énergie peut être décomposée en trois termes :

$$\Delta G_{\text{solv}} = \Delta G_{\text{électrostatique}} + \Delta G_{VDW} + \Delta G_{\text{cav}} \quad (\text{II.161})$$

- ΔG_{elec} Interaction électrostatique entre soluté et solvant, elle vient du fait que le solvant (un milieu continu caractérisé par sa constante diélectrique) interagit avec la molécule (dipôle) [54].
- ΔG_{VDW} : Terme dû à l'interaction de *Van der Waals* entre le soluté et les molécules de solvant dans la première sphère de coordination.
- ΔG_{cav} Energie nécessaire pour créer la cavité dans le solvant.

Pour décrire correctement la distribution de charges dans le système solvaté, il est nécessaire de procéder par itération à partir de la distribution de charges dans le vide. Cette méthode est appelée SCRF (pour *Self-Consistent Reaction Field*) [55]. Dans cette méthode, les interactions électrostatiques soluté/solvant sont considérées comme une perturbation dans l'hamiltonien du soluté dans le vide H^0 . La fonction d'onde électronique du système est alors déterminée à partir d'un Hamiltonien électronique modifié par addition d'un terme électrostatique V_σ , dû à la présence de charges surfaciques σ à l'interface système-solvant. L'hamiltonien total du système H s'écrit alors :

$$H = H^0 + V_\sigma \quad (\text{II.162})$$

Si l'on suppose que σ est constante sur chaque *Tesserae*, alors :

$$V_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_i^{\text{Tesserae}} \frac{\sigma_i}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|} \quad (\text{II.163})$$

Les charges surfaciques sont déterminées à partir du potentiel électrostatique V_σ , lequel est déterminé à partir de la densité électronique du système. L'Hamiltonien dépend donc de ses fonctions propres, d'où la nécessité d'une résolution itérative.

II.7. Analyse NBO (*Natural Bond Orbital*)

La méthode NBO utilise la densité électronique du système étudié pour définir ses propriétés physico-chimiques. En découpant la densité, on peut calculer les charges électroniques des atomes et caractériser les liaisons (interactions entre atomes).

L'idée originale de la NBO est de proposer un découpage de la densité électronique d'un système moléculaire pour décrire la structure électronique de la molécule dans un schéma type Lewis [56]. Ainsi la densité est décrite sur, et entre, les atomes avec des doublets de cœur (CR), des doublets non liants (LP), des doublets de liaison (BD) résultant de la mise en commun par deux atomes de deux électrons dans des orbitales hybrides. Le processus pour construire ces orbitales est complexe. Nous n'en donnerons qu'un aperçu. Le processus NBO [57] commence par l'identification des orbitales naturelles atomiques (NAO).

II.7.1. Les orbitales naturelles atomiques

La matrice densité ρ d'un système à plusieurs centres A, B, C,... peut être scindée en plusieurs blocs, comme le montre l'équation (II.164). Les blocs diagonaux de type ρ_l contiennent exclusivement les éléments ρ_{μ} construits à partir d'orbitales ϕ_{μ} et ϕ_{ν} du même atome l . Les blocs extra-diagonaux de type ρ_{lj} contiennent des termes croisés $\rho_{\mu\nu}$ où les orbitales ϕ_{μ} appartiennent à l'atome l et les orbitales ϕ_{ν} à l'atome j .

$$\rho = \begin{bmatrix} \rho_A & \rho_{AB} & \cdots & \rho_{AN} \\ \rho_{BA} & \rho_B & \cdots & \rho_{BN} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \rho_{NA} & \rho_{NB} & \cdots & \rho_N \end{bmatrix} \quad (\text{II.164})$$

La diagonalisation d'un bloc ρ_l permet l'obtention d'un jeu de vecteurs propres $\gamma_{\mu}^l(\vec{r})$ associés aux valeurs propres n_{μ}^l . Les vecteurs propres obtenus sont appelés « orbitales naturelles atomiques » (NAO) de l'atome l dans le système moléculaire, et leurs occupations correspondent aux valeurs propres associées n_{μ}^l [58]. Les NAO sont ensuite classées par ordre croissant d'occupation, et divisées en deux catégories : les orbitales minimales, correspondant aux sous-couches remplies dans l'atome isolé ; les orbitales restantes (non occupées) sont dites orbitales de *Rydberg*.

II.7.2. Analyse de la population naturelle (NPA) et charge naturelle

Les électrons sont répartis sur les orbitales naturelles atomiques. Ce sont les éléments diagonaux de la matrice densité dans la base des NAO qui représentent les populations

électroniques des orbitales. En additionnant les populations des orbitales d'un même centre, on peut calculer la population associée à chaque atome ; c'est la population naturelle NPA $\rho_A^{(NPA)}$ [59] :

$$\rho_I^{(NPA)} = \sum_{\mu} n_{\mu}^I \quad (\text{II.165})$$

Cette population naturelle conduit aisément à la charge naturelle Q_I de chaque atome I :

$$Q_I = Z_I - \rho_I^{(NPA)} \quad (\text{II.166})$$

Notons que, contrairement à la population de *Mulliken*, la NPA n'est pas dépendante de la base atomique du calcul car elle construit sa base (NAO). Ainsi, la NPA satisfait automatiquement le principe de *Pauli*, chaque orbitale occupée étant forcément positive et ayant au maximum deux électrons ($0 \leq n_{\mu}^I \leq 2$). L'analyse de population naturelle est très fiable, elle permet une description correcte de la répartition des charges dans les systèmes moléculaires.

II.7.3. Orbitales naturelles de liaison (NBO)

Dans la base des NAO, les liaisons entre atomes peuvent être identifiées parmi les éléments extra-diagonaux de la matrice densité grâce à la méthode suivante, qui présente une analogie avec le schéma de *Lewis* des molécules [60] :

- Les NAO qui ont des nombres d'occupations très proches de 2 sont considérées comme étant des orbitales de cœur.
- Les NAO qui ont des nombres d'occupations élevés (>1.90) sont identifiées comme des paires libres.
- Les NAO non occupées correspondent à des orbitales vacantes
- Les NAO simplement occupées correspondent à des orbitales permettant d'établir des liaisons covalentes avec d'autres atomes.
- Chaque paire d'atomes est alors considérée, les sous-blocs correspondant sont diagonalisés. Les orbitales naturelles de liaisons NBO sont les vecteurs propres qui ont d'importants nombres d'occupation (>1.90).

Une fois que les NBO sont identifiées, elles sont écrites comme des combinaisons linéaires des NAO. Elles donnent une vision localisée des orbitales décrivant les liaisons.

II.2.4. Perturbation au second ordre

La méthode d'analyse NBO permet de déterminer l'énergie de Lewis E_{Lewis} correspondant à l'énergie de la fonction d'onde construite à partir des NBO seules. La différence $E - E_{Lewis}$ permet d'évaluer la pertinence du schéma de Lewis proposé. Un calcul perturbatif au second ordre permet ensuite d'analyser les interactions donneur-accepteur, participant à la stabilisation énergétique du système [60]. Elle mesure le transfert d'énergie engendré par la combinaison d'une NBO occupée et d'une NBO vacante :

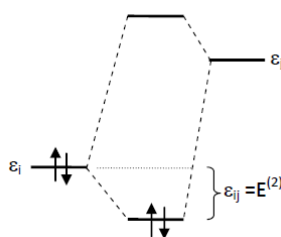


Figure II.4. Interaction stabilisante biélectronique entre une orbitale occupée (donneur) et une orbitale vacante (accepteur).

Pour chaque NBO donneur (i) et NBO accepteur (j), l'énergie de stabilisation $E^{(2)}$ associée à la délocalisation électronique $i \rightarrow j$ est donnée par l'expression suivante :

$$E^{(2)} = \Delta E_{i \rightarrow j} = \epsilon_{ij} = q_i \frac{F_{ij}^2}{\epsilon_j - \epsilon_i} = q_i \frac{\langle i | F | j \rangle^2}{\epsilon_j - \epsilon_i} \quad (\text{II.168})$$

où q_i est l'occupation (population) de l'orbitale donneur i; ϵ_i , ϵ_j sont les énergies des NBO i et j (c. à d. les éléments diagonaux de la matrice de Fock dans la base NBO), et F_{ij} est l'élément non-diagonal de la matrice de Fock.



Références du chapitre II

1. Schrödinger E (1926) *Quantisierung als Eigenwert problem*. Ann Phys 385:437-490. <https://doi.org/10.1002/andp.19263851302>
2. Born M (1927) *Born-oppenheimer approximation*. Ann Phys 84:457-484
3. Hartree DR (1928) *The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods*. In: Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. Cambridge university press, pp 89-110
4. Fock V (1930) *Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems*. Z Für Phys 61:126-148. <https://doi.org/10.1007/BF01340294>
5. Slater JC (1929) *The theory of complex spectra*. Phys Rev 34:1293
6. Pauling L, Wilson EB (1935) *Introduction to Quantum Mechanics*. McGraw-Hill Book Company. Inc Hew York
7. Roothaan CCJ (1951) *New Developments in Molecular Orbital Theory*. Rev Mod Phys 23:69–89. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.23.69>
8. Hall GG, Lennard-Jones JE (1951) *The molecular orbital theory of chemical valency VIII. A method of calculating ionization potentials*. Proc R Soc Lond Ser Math Phys Sci 205:541–552. <https://doi.org/10.1098/rspa.1951.0048>
9. Löwdin P-O (1958) *Correlation Problem in Many-Electron Quantum Mechanics I. Review of Different Approaches and Discussion of Some Current Ideas*. Adv Chem Phys 207–322
10. Boys SF, Egerton AC (1950) *Electronic wave functions - I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system*. Proc R Soc Lond Ser Math Phys Sci 200:542–554. <https://doi.org/10.1098/rspa.1950.0036>
11. Møller C, Plesset MS (1934) *Note on an approximation treatment for many-electron systems*. Phys Rev 46:618
12. Levine IN (2014) *Quantum chemistry*, Seventh edition. Pearson, Boston
13. Barlett RJ (1995) *Coupled-cluster: An overview of recent developments*. Modern electronic structure Theory, pp.1047-1131, WSPC. <https://doi.org/10.1142/9789812832115-0005>
14. Urban M, Noga J, Cole SJ, Bartlett RJ (1985) *Towards a full CCSDT model for electron correlation*. J Chem Phys 83:4041–4046. <https://doi.org/10.1063/1.449067>
15. Thomas LH (1927) *The calculation of atomic fields*. Math Proc Camb Philos Soc 23:542–548. <https://doi.org/10.1017/S0305004100011683>
16. Hohenberg P, Kohn W (1964) *Inhomogeneous Electron Gas*. Phys Rev 136:B864-B871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
17. Kohn W, Sham LJ (1965) *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Phys Rev 140:A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>

18. Dirac P a. M (1930) *Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom*. Math Proc Camb Philos Soc 26:376–385. <https://doi.org/10.1017/S0305004100016108>
19. Vosko SH, Wilk L, Nusair M (1980) *Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis*. Can J Phys 58:1200–1211
20. Perdew JP, Yue W (1986) *Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation*. Phys Rev B 33:8800-8802. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.8800>
21. Becke AD (1988) *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*. Phys Rev A 38:3098-3100. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
22. Wang Y, Perdew JP (1991) *Correlation hole of the spin-polarized electron gas, with exact small-wave-vector and high-density scaling*. Phys Rev B 44:13298-13307. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.13298>
23. Lee C, Yang W, Parr RG (1988) *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*. Phys Rev B 37:785-789. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
24. Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M (1996) *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. Phys Rev Lett 77:3865-3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
25. Perdew JP, Tao J, Staroverov VN, Scuseria GE (2004) *Meta-generalized gradient approximation: Explanation of a realistic nonempirical density functional*. J Chem Phys 120:6898-6911. <https://doi.org/10.1063/1.1665298>
26. Becke AD (1993) *A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories*. J Chem Phys 98:1372–1377. <https://doi.org/10.1063/1.464304>
27. Zhao Y, Truhlar DG (2006) *A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions*. J Chem Phys 125:194101. <https://doi.org/10.1063/1.2370993>
28. Schwabe T, Grimme S (2007) *Double-hybrid density functionals with long-range dispersion corrections: higher accuracy and extended applicability*. Phys Chem Chem Phys 9:3397–3406. <https://doi.org/10.1039/B704725H>
29. Grimme S (2006) *Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction*. J Comput Chem 27:1787–1799
30. Laskar IR, Chen T-M (2004) *Tuning of Wavelengths: Synthesis and Photophysical Studies of Iridium Complexes and Their Applications in Organic Light Emitting Devices*. Chem Mater 16:111-117. <https://doi.org/10.1021/cm030410x>
31. Casida ME, Chong DP (1995) *Recent advances in density functional methods*. Comput Chem Rev Curr Trends. https://doi.org/10.1142/9789812830586_0005
32. Yanai T, Tew DP, Handy NC (2004) *A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP)*. Chem Phys Lett 393:51-57. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.06.011>

33. Chai J-D, Head-Gordon M (2008) Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. *Phys Chem Chem Phys* 10:6615-6620. <https://doi.org/10.1039/B810189B>
34. Savin A, Flad H-J (1995) *Density functionals for the Yukawa electron-electron interaction*. *Int J Quantum Chem* 56:327-332. <https://doi.org/10.1002/qua.560560417>
35. Dirac PAM (1931) *Note on the interpretation of the density matrix in the many-electron problem*. In: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. Cambridge University Press, pp 240-243
36. Dreuw A, Head-Gordon M (2005) *Single-reference ab initio methods for the calculation of excited states of large molecules*. *Chem Rev* 105:4009-4037
37. McLACHLAN AD, BALL MA (1964) *Time-Dependent Hartree-Fock Theory for Molecules*. *Rev Mod Phys* 36:844-855. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.36.844>
38. Kuhn W (1925) *Über die Gesamtstärke der von einem Zustande ausgehenden Absorptionslinien*. *Z Für Phys* 33:408-412
39. Reiche F, Thomas W (1925) *Über die Zahl der Dispersionselektronen, die einem stationären Zustand zugeordnet sind*. *Z Für Phys* 34:510-525
40. Runge E, Gross EKV (1984) *Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems*. *Phys Rev Lett* 52:997–1000. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.52.997>
41. Gross EKV, Kohn W (1990) *Time-dependent density-functional theory*. In: *Advances in quantum chemistry*. Elsevier, pp 255–291
42. Petersilka M, Gossmann UJ, Gross EKV (1996) *Excitation energies from time-dependent density-functional theory*. *Phys Rev Lett* 76:1212
43. Van Leeuwen R (2001) *Key concepts in time-dependent density-functional theory*. *Int J Mod Phys B* 15:1969-2023
44. Casida ME (1995) *Time-dependent density functional response theory for molecules*. In: *Recent Advances In Density Functional Methods: (Part I)*. World Scientific, pp 155–192
45. Bauernschmitt R, Ahlrichs R (1996) *Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory*. *Chem Phys Lett* 256:454–464
46. Tozer DJ, Handy NC (1998) *Improving virtual Kohn–Sham orbitals and eigenvalues: Application to excitation energies and static polarizabilities*. *J Chem Phys* 109:10180–10189
47. Slater JC (1930) *Cohesion in Monovalent Metals*, *Phys. Rev.* 35-509.
48. Clementi E (1965) *Tables of Atomic Functions*. *IBM J Res Dev* 9:87–89. <https://doi.org/10.1147/JRD.1965.5392159>
49. Ditchfield R, Hehre WJ, Pople JA (1971) *Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules*. *J Chem Phys* 54:724-728. <https://doi.org/10.1063/1.1674902>

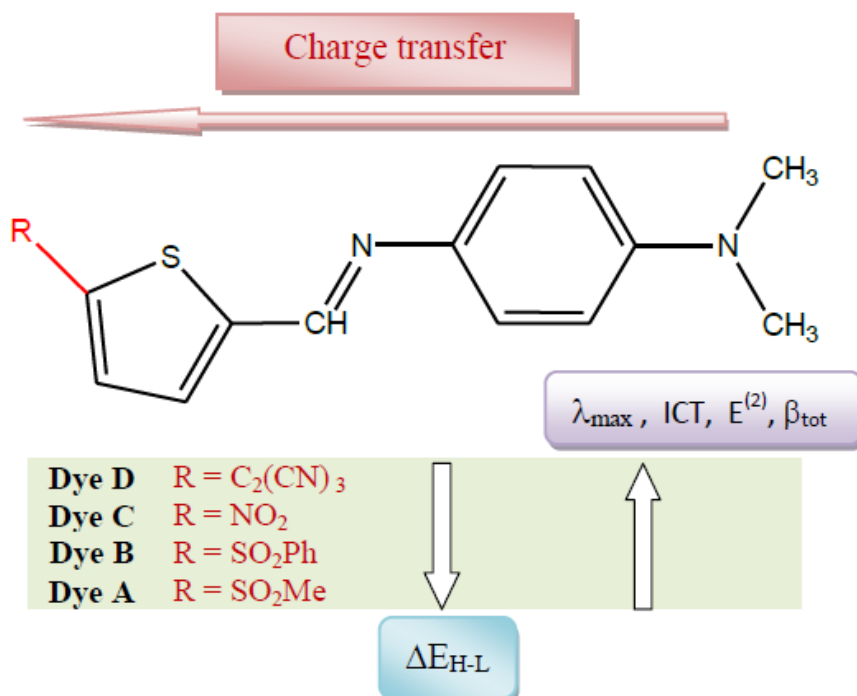
50. Dunning TH (1970) *Gaussian Basis Functions for Use in Molecular Calculations. I. Contraction of (9s5p) Atomic Basis Sets for the First-Row Atoms*. J Chem Phys 53:2823-2833. <https://doi.org/10.1063/1.1674408>
51. Cramer CJ, Truhlar DG (1999) *Implicit solvation models: equilibria, structure, spectra, and dynamics*. Chem Rev 99:2161-2200
52. Miertuš S, Scrocco E, Tomasi J (1981) *Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilizaion of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects*. Chem Phys 55:117-129
53. Cossi M, Rega N, Scalmani G, Barone V (2003) *Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model*. J Comput Chem 24:669-681. <https://doi.org/10.1002/jcc.10189>
54. Tomasi J, Persico M (1994) *Molecular interactions in solution: an overview of methods based on continuous distributions of the solvent*. Chem Rev 94:2027-2094
55. Tapia O, Goscinski O (1975) *Self-consistent reaction field theory of solvent effects*. Mol Phys 29:1653-1661. <https://doi.org/10.1080/00268977500101461>
56. Lewis GN, HENDERSON D (1916) *The atom and the molecule*. J Am Chem Soc 38:762-785. <https://doi.org/10.1021/ja02261a002>
57. Foster JP Weinhold F (1980) J. J Am Chem Soc 102:7211
58. Reed AE, Weinstock RB, Weinhold F (1985) *Natural population analysis*. J Chem Phys 83:735-746
59. Reed AE, Weinhold F (1983) *Natural bond orbital analysis of near-Hartree-Fock water dimer*. J Chem Phys 78:4066-4073
60. Reed AE, Curtiss LA, Weinhold F (1988) *Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint*. In: ACS Publ. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr00088a005>

Chapitre III

APPLICATIONS : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Partie 1

ETUDE COMPUTATIONNELLE PAR DES METHODES LC-DFT
DES PROPRIETES OPTIQUES NON LINEAIRES
DE COLORANTS A BASE D'IMINE



Résumé

Dans cette partie, nous avons analysé les structures moléculaires, les propriétés optiques linéaires et non linéaires d'une série de chromophores à base d'imine et de thiophène R-substitué, en utilisant les fonctionnelles hybrides corrigées à longue portée CAM-B3LYP, ω B97XD et LC- ω PBE combinées à la base 6-311++G(d,p). Quatre composés ont été investis, à savoir: **A**(R=SO₂Me), **B**(R=SO₂Ph), **C**(R=NO₂) et **D**(R=C₂(CN)₃). Les moments dipolaires, les polarisabilités, les gaps HOMO-LUMO, les longueurs d'onde d'absorption maximale et les hyperpolarisabilités du premier ordre ont été calculés en phase gaz. Les résultats obtenus sont en bon accord avec l'ordre **A** < **B** < **C** établi expérimentalement pour l'activité ONL quadratique. En le comparant avec les chromophores synthétisés **A-C**, le composé conçu **D** est caractérisé par une onde d'absorption maximale plus longue et un gap HOMO-LUMO plus petit, dus à une forte stabilisation de sa LUMO. Ces résultats ont été rationalisés par le calcul des énergies de stabilisation de second ordre $E^{(2)}$ définies dans le cadre de la méthode NBO. Par conséquent, le chromophore conçu **D** est caractérisé par une hyperpolarisabilité de premier ordre beaucoup plus élevée que celle des composés **A-C**. Ce résultat est justifié également par un transfert de charge intramoléculaire très important dans **D**, dû à la forte capacité de recevoir des électrons et à l'action cumulative du système conjugué dans le groupement TCV (tricyanovinyle). La valeur très élevée de l'hyperpolarisabilité (environ 27 fois celle de la *para*-nitroaniline) obtenue pour le colorant **D** permet de le proposer comme candidat prometteur dans les dispositifs ONL à base de matériaux organiques type *push-pull*.

III.1.1. Introduction

Les matériaux actifs en optique non-linéaire présentent un grand potentiel dans le domaine des communications optiques, le traitement de l'information, le doublage de fréquence et l'optique intégrée [1,2]. Au cours des dernières décennies, une attention particulière a été portée aux matériaux ONL organiques en raison de leur large domaine de transparence dans l'UV-visible, leur grande susceptibilité non-linéaire, leur seuil de dommage optique élevé et la rapidité de leur réponse ONL [3,4]. Les matériaux ONL organiques sont ainsi utilisés dans les technologies émergentes de l'électronique et de la photonique [5-8]. En effet, ils remplacent les matériaux inorganiques déjà disponibles dans le commerce, mais qui ne sont pas faciles à intégrer dans les dispositifs électroniques [9]. D'autre part, avec l'ingénierie moléculaire, on peut développer de nombreux cristaux organiques présentant des propriétés ONL comme la génération de seconde harmonique (SHG) meilleures que celles des matériaux inorganiques [10].

Une plus grande attention a été portée aux molécules organiques conjuguées, car elles présentent des réponses non-linéaires très élevées. En particulier les chromophores type *push-pull* de structure D- π -A (schéma III.1.1), sont parmi les matériaux organiques conjugués qui ont suscité beaucoup d'intérêt dans les domaines de la recherche scientifique et technologique [11-14]. Dans ces composés, les groupements électro-donneurs (D) et électro-attracteurs (A) sont liés *via* un système π -conjugué. Ces matériaux ne cessent d'attirer l'attention, car leurs propriétés physiques et chimiques peuvent être affinées en modifiant les différentes parties du chromophore D- π -A [15-17].



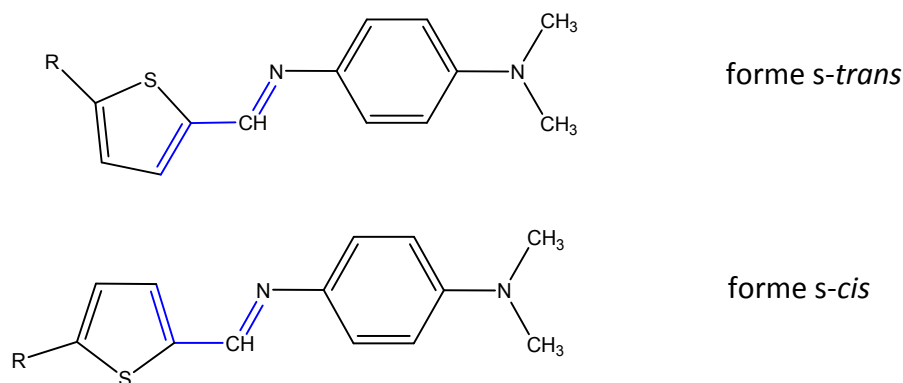
Schéma III.1.1. Illustration schématique d'un chromophore organique D- π -A de type *push-pull*.

La recherche de nouvelles molécules organiques efficaces pour la génération de la seconde harmonique est d'une grande importance pour le développement de nouveaux matériaux avec des stabilités thermiques et photochimiques élevées et présentant des propriétés optiques et électriques optimales.

Les études théoriques ont montré que les calculs quanto-chimiques ont essentiellement contribué à l'interprétation de la polarisation électronique relative aux processus ONL à l'échelle moléculaire, à l'établissement de relations structure-propriétés [9,18] et au développement de matériaux organiques ONL en vue de leur application dans divers dispositifs électro-optiques. La polarisabilité et l'hyperpolarisabilité électroniques sont communément prédites au moyen de calculs *ab initio* et/ou de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [19]. Cependant, pour déterminer l'hyperpolarisabilité électronique avec précision, le choix de la fonctionnelle DFT est crucial, notamment pour les composés π -conjugués [20].

Il est bien connu que les méthodes DFT conventionnelles (B3LYP et PBE0 par exemple) ont tendance à surestimer l'hyperpolarisabilité électronique obtenue par des méthodes *post-HF* de haut niveau (CCSD par exemple). En revanche, les méthodes DFT corrigées à longue portée (LC-DFT), décrivant de manière adéquate les régions diffuses des distributions de charge, sont très performantes pour la prédiction des propriétés de réponse électrique [21-24]. Par conséquent, nous avons opté pour l'utilisation de trois fonctionnelles de densité hybrides corrigées à longue portée, à savoir CAM-B3LYP [25], ω B97XD [26] et LC- ω PBE [27]. Ces dernières ont été utilisées avec succès pour calculer l'hyperpolarisabilité électronique des composés organiques [28]; elles se sont souvent révélées fiables pour caractériser les phénomènes de transfert de charge intramoléculaire dans les molécules ONL [29-31].

Les chromophores synthétisés **A-C** à base d'imine (Schéma III.1.2) sont caractérisés par des hyperpolarisabilités moléculaires mesurées assez élevées, dont les valeurs sont 3.0, 3.8 et 6.7 fois plus importantes que celle de la pNA (*para*-nitroaniline) respectivement. Notons que la pNA est une molécule prototype utilisée dans l'étude des propriétés ONL des systèmes moléculaires de type D- π -A [32-36].



R = SO₂Me (**A**) ; R = SO₂Ph (**B**) ; R = NO₂ (**C**) ; R = C₂(CN)₃ (**D**, conçu)

Schéma III.1. 2. Structures chimiques des chromophores à base d'imine (formes *s-cis* et *s-trans*).

Chromophore	R	$\mu\beta_{(exp)} \times 10^{-48}$ esu
A	SO ₂ Me	361
B	SO ₂ Ph	458
C	NO ₂	807
D	C ₂ (CN) ₃	-

Notre objectif est d'étudier les configurations *s-cis* et *s-trans* (par rapport à la liaison σ C-C) des composés **A-D** afin de rationaliser les valeurs expérimentales des hyper-polarisabilités moléculaires et les longueurs d'onde d'absorption maximale pour les chromophores **A-C** d'une part, et de prédire les propriétés ONL d'un nouveau dérivé conçu (**D**) en utilisant un groupement électro-attracteur plus fort (le tricyanovinyle, R= C₂(CN)₃). Le transfert de charge intramoléculaire (TCI) à l'état fondamental, a été analysé par le calcul des gaps HOMO-LUMO ΔE_{H-L} , la dureté chimique η et les énergies de stabilisation de second ordre $E^{(2)}$.

III.1.2. Méthodologie de calculs

Tous les calculs entrepris dans ce chapitre ont été effectués avec le programme Gaussian 09 [37] et les résultats obtenus ont été visualisés à l'aide du logiciel GaussView 05 [38]. Les géométries moléculaires d'équilibre en phase gaz ont été optimisées avec la méthode CAM-B3LYP/6-31G(d,p) [25], sans aucune contrainte sur la symétrie. Le moment dipolaire et les

composantes tensorielles de la polarisabilité α_{ij} et de l'hyperpolarisabilité de premier ordre β_{ijk} ($i, j, k = x, y, z$) ont été calculés en utilisant les fonctionnelles CAM-B3LYP, ω B97XD et LC- ω PBE combinées à la base *split-valence* polarisée et diffuse 6-311++G(d,p). Le moment dipolaire est donné en Debye (1 a.u. = 2.5421 Debye), la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité sont données en unités atomiques (1 a.u. = 0.1482×10^{-24} esu pour α ; 1 a.u. = $8,6393 \times 10^{-33}$ esu pour β). La longueur d'onde d'absorption maximale, λ_{\max} , a été calculée en phase gaz par la méthode DFT dépendante du temps TD-CAM-B3LYP/6-311++G(d,p). Les calculs NBO (*natural bond orbitals*) ont été effectués avec le niveau de calcul HF/6-31+G(d)//CAM-B3LYP/6-31G(d,p) en utilisant le programme NBO 3.1 [39] implémenté dans le programme Gaussian 09.

III.1.3. Résultats et discussion

III.1.3.1. Optimisation des géométries moléculaires d'équilibre

Les géométries moléculaires ont été optimisées à l'aide de la méthode CAM-B3LYP/6-31G(d,p) reconnue efficace pour l'optimisation des géométries d'équilibre [17,40,41]. Les résultats obtenus montrent que les configurations *E* (*par rapport à la liaison C=N de l'imine*) sont légèrement plus stables que les configurations *Z* de 6.9, 6.8, 7.2 et 7.1 kcal/mol pour les chromophores **A**, **B**, **C** et **D** respectivement (voir Schéma III.1.3). Ces résultats sont en bon accord avec les données expérimentales obtenues par diffraction des RX et qui indiquent que les trois premiers composés **A-C** existent bien en configuration *E* [42]. Pour cette raison, nous nous sommes intéressés uniquement aux configurations *E* pour la suite du travail. D'autre part, pour la configuration *E*, les isomères *s-cis* et *s-trans* sont pris en considération. Les calculs montrent que pour les chromophores **A-D**, les configurations *s-trans* sont plus stables que les configurations *s-cis*, (voir Figure III.1.2).

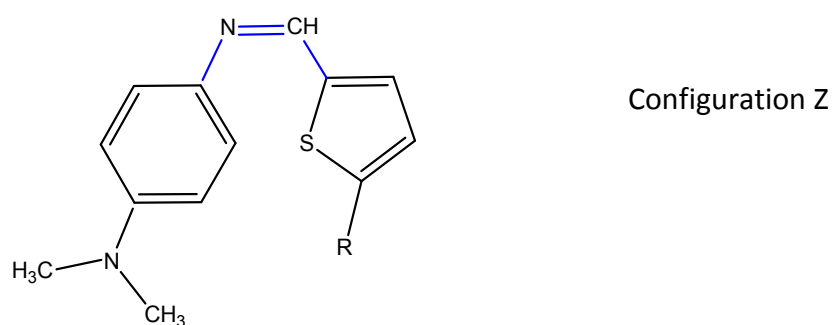
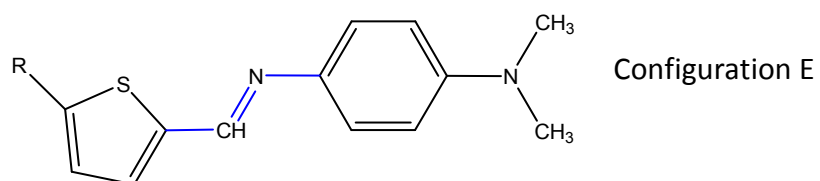


Schéma III.1.3. Structures chimiques des configurations *E* et *Z* pour les chromophores étudiés.

Chromophore	R	$\Delta(E_Z-E_E)$ (kcal/mol)
A	SO ₂ Me	6.9
B	SO ₂ Ph	6.8
C	NO ₂	7.2
D	C ₂ (CN) ₃	7.1

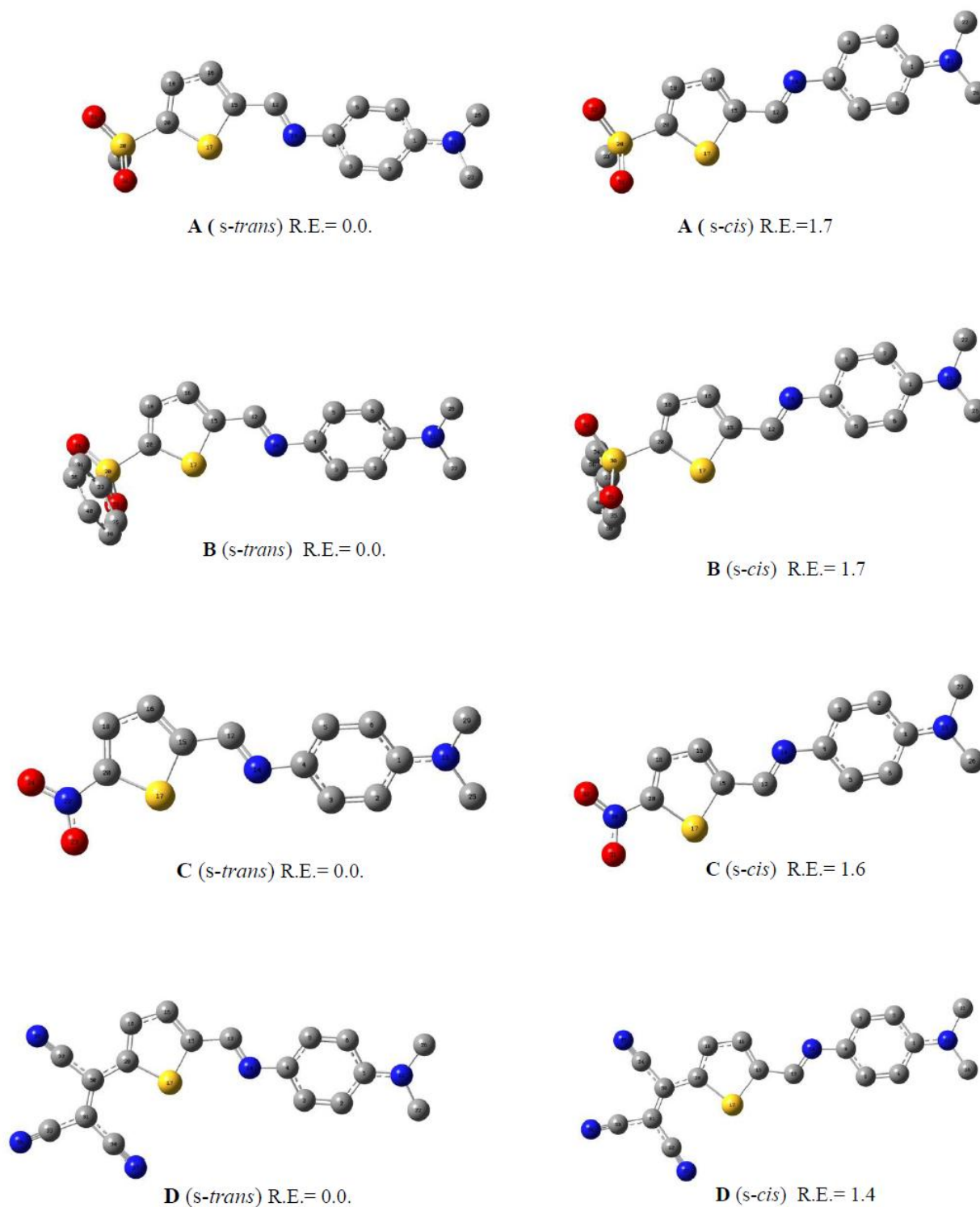


Figure III.1.1. Structures géométriques optimisées des configurations *s-cis* et *s-trans* (par rapport à la liaison simple C-C) des chromophores A-D. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté. Les énergies relatives (R.E.) obtenues au niveau CAM-B3LYP/6-31G(d,p), sont données en kcal/mol.

III.1.3.2. Les paramètres optiques linéaires et non linéaires

Le moment dipolaire (μ), la polarisabilité moyenne $\langle\alpha\rangle$ et l'hyperpolarisabilité totale de premier ordre (β_{tot}) calculés pour les chromophores **A-D** sont donnés dans le [Tableau III.1.1](#).

a. Moment dipolaire μ

Le moment dipolaire moléculaire est une propriété importante utilisée comme paramètre indicateur de distribution de charge dans la molécule [43]. Les résultats obtenus montrent que le moment dipolaire du chromophore **D** (formes *s-cis* et *s-trans*) est plus grand que celui des composés **A-C**, ce qui indique que la distribution de charge est plus importante dans **D**. Ces valeurs assez élevées des moments dipolaires reflètent un effet *push-pull* important [44].

b. Polarisation α

La polarisation α mesure la magnitude de la déformation de la densité électronique et par conséquent celle de la réponse linéaire du système à un champ électrique statique externe. Comme prévisible, les valeurs calculées de α ([Tableau III.1.1](#)) montrent que cette propriété est sensible à la nature des liaisons et à la structure géométrique du système. De plus, les valeurs calculées de α , pour les composés **A-D** sont plus élevées que celle de pNA. Les calculs LC-DFT prédisent une polarisation remarquablement élevée pour le chromophore conçu **D** comparée aux composés synthétisés **A-C**.

c. Hyperpolarisation β

L'hyperpolarisation β est très influencée par la force et la position des groupements électro-attracteurs/donneurs situés de part et d'autre du π -linker. Les résultats obtenus mettent en évidence le fait que l'ordre **A<B<C** de l'hyperpolarisation de premier ordre, mesurée par la technique *EFISH* [42], est correctement reproduit par les trois fonctionnelles LC-DFT utilisées (voir [Tableau III.1.1](#)). De plus, le dérivé **D** conçu caractérisé par une valeur élevée de β_{tot} présente une non-linéarité moléculaire importante, ce qui en fait un bon candidat ONL.

CAM-B3LYP (β_{tot} u.a.):	pNA(1401) < A (7968) < B (8280) < C (14107) < D (15741)
ω B97XD (β_{tot} u.a.):	pNA(1332) < A (7061) < B (7272) < C (11863) < D (30846)
LC- ω PBE (β_{tot} u.a.):	pNA(1085) < A (5379) < B (5426) < C (8507) < D (22567)
Expérience($\mu\beta\times 10^{-48}$ esu):	pNA(120) < A (361) < B (458) < C (807)

Tableau III.1.1: Les énergies électroniques relatives (kcal/mol), le moment dipolaire total (μ , Debye), la polarisabilité moyenne ($\langle\alpha\rangle$, u.a.), l'hyperpolarisabilité totale (β_{tot} u.a.), les énergies (eV) des LUMO et HOMO, la dureté chimique (η , eV) et le gap HOMO-LUMO ($\Delta E_{\text{H-L}}$, eV).

Méthode	Paramètre	A		B		C		D		pNA
		<i>s-trans</i>	<i>s-cis</i>	<i>s-trans</i>	<i>s-cis</i>	<i>s-trans</i>	<i>s-cis</i>	<i>s-trans</i>	<i>s-cis</i>	
CAM-B3LYP/ 6-311++G(d, p)	R.E.	0	1.5	0	1.4	0	1.5	0	1.2	-
	μ	8.58	7.83	8.48	7.67	9.37	8.98	12.65	12.24	7.23
	α	266.09	268.15	321.90	324.85	254.15	257.56	360.89	373.49	97.92
	β_{tot}	7968	8499	8280	8988	14107	15741	37455	43653	1401
	LUMO	-1.274	-1.259	-1.265	-1.251	-1.987	-1.999	-2.874	-2.908	-
	HOMO	-6.704	-6.705	-6.659	-6.659	-6.793	-6.797	-6.893	-6.917	-
	η	2.72	2.73	2.69	2.71	2.41	2.39	2.01	2.00	-
	$\Delta E_{\text{H-L}}$	5.43	5.45	5.39	5.41	4.81	4.79	4.02	4.01	6.78
ω B97XD/ 6-311++G(d, p)	R.E.	0	1.4	0	1.5	0	1.4	0	1.1	-
	μ	8.44	7.68	8.35	7.53	9.18	8.77	12.37	12.11	7.16
	α	264.14	266.07	319.91	322.61	250.60	253.59	352.89	364.44	97.57
	β_{tot}	7061	7517	7272	7878	11863	13205	30846	36077	1332
	LUMO	-0.659	-0.646	-0.654	-0.643	-1.369	-1.376	-2.301	-2.340	-
	HOMO	-7.215	-7.217	-7.172	-7.171	-7.295	-7.302	-7.392	-7.415	-
	η	3.28	3.29	3.26	3.27	2.97	2.97	2.55	2.54	-
	$\Delta E_{\text{H-L}}$	6.56	6.57	6.52	6.53	5.94	5.93	5.09	5.08	7.95
LC- ω PBE/ 6-311++G(d, p)	R.E.	0	1.4	0	1.4	0	1.4	0	1.1	-
	μ	8.41	7.48	8.35	7.48	8.89	8.39	11.73	11.36	7.02
	α	250.34	251.96	303.68	306.02	234.69	237.07	325.90	335.99	94.38
	β_{tot}	5379	5733	5426	5850	8507	9549	22567	26889	1085
	LUMO	-0.372	-0.358	-0.372	-0.359	-1.049	-1.069	-2.088	-2.131	-
	HOMO	-7.838	-7.839	-7.797	-7.797	-7.898	-7.905	-7.966	-7.989	-
	η	3.74	3.74	3.72	3.72	3.43	3.42	2.94	2.93	-
	$\Delta E_{\text{H-L}}$	7.47	7.48	7.43	7.44	6.85	6.84	5.88	5.86	9.02
Exp. [42]	$\mu\beta \times 10^{-48} / \text{esu}$	361	-	458	-	807	-	-	-	120

En conclusion, le calcul des propriétés optiques linéaires (moment dipolaires et polarisabilités) et non linéaires (hyperpolarisabilités) montrent bien que le chromophore **D** serait un bon candidat en ONL.

Dans le paragraphe suivant, on s'intéresse à rationaliser les effets de substitution sur les propriétés optiques linéaires et non linéaires des chromophores **A-D** en analysant les hyperconjugaisons et les transferts de charge intra-moléculaires à l'aide de l'analyse NBO.

III.1.3.3. Propriétés électroniques

a. Orbitales Moléculaires Frontières et dureté chimique

Les orbitales moléculaires frontières d'un système, notamment, la plus haute occupée (HOMO) et la plus basse inoccupée (LUMO) jouent un rôle important dans la détermination des propriétés électroniques, optiques et spectroscopiques (UV-visible). Le gap HOMO-LUMO (ΔE_{H-L}), permet de caractériser la réactivité chimique, la stabilité cinétique et la dureté chimique d'un système [45,46]. Notons qu'une molécule avec un petit gap ΔE_{H-L} est facilement polarisable, très réactive et caractérisée par une faible dureté chimique. En effet, la dureté chimique mesure la résistance au transfert de charge électronique dans un système. Le gap ΔE_{H-L} , et la dureté chimique η , sont calculés en utilisant les expressions suivantes :

$$\Delta E_{H-L} = \varepsilon_{LUMO} - \varepsilon_{HOMO} \quad (\text{III.1.1})$$

$$\eta \approx \frac{1}{2} (\varepsilon_{LUMO} - \varepsilon_{HOMO}) \quad (\text{III.1.2})$$

Les représentations tridimensionnelles des densités HOMO et LUMO des formes *s-trans* des chromophores **A-D** sont illustrées sur la [Figure III.1.2](#).

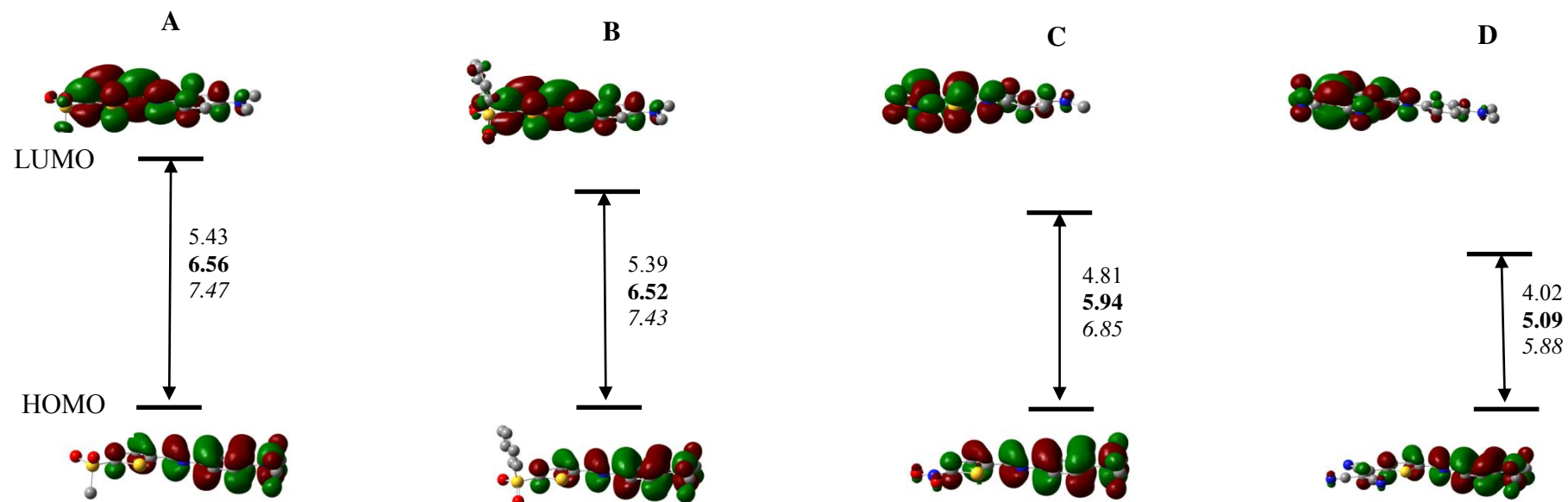


Figure III.1.2. Les densités électroniques LUMO et HOMO des chromophores A-D. Les fonctions d'onde sont positives dans la région rouge alors que les négatives sont en vert. Les valeurs de ΔE_{H-L} (en eV) sont obtenues par les méthodes CAM-B3LYP (normal), ω B97XD (gras) et LC- ω PBE (italique).

Il s'avère que la HOMO pour les chromophores étudiés est quasi-similaire, répartie sur le groupement donneur d'électrons (phénylène diamine) et présente bien un caractère π -liant. Cependant, la LUMO dépend du pouvoir électro-attracteur des groupements (A) et possède un caractère π -antiliant. D'autre part, l'écart HOMO-LUMO (ΔE_{H-L}) est utilisé pour estimer l'efficacité du transfert de charge intramoléculaire (ICT) [47,48]. En effet, un faible écart HOMO-LUMO correspond à un transfert de charge intramoléculaire élevé, et vice-versa. Les énergies des HOMO et LUMO ainsi que les écarts correspondants pour les chromophores **A-D** ont été calculés en utilisant trois fonctionnelles LC-DFT en combinaison avec la base 6-311++G(d,p); les résultats obtenus sont récapitulés dans la [Figure III.1.2](#). Les gaps ΔE_{H-L} calculés décroissent suivant l'ordre : **A>B>C>D**.

Par conséquent, le TCI augmente suivant l'ordre : **A<B<C<D**. Cela est dû principalement à la diminution de l'énergie de la LUMO lors du passage du chromophore **A** au chromophore **D**. Cette classification des gaps HOMO-LUMO, et par conséquent celle des ICT est en bon accord avec les hyperpolarisabilités moléculaires mesurées [42] et calculées pour les composés **A-C**. L'écart ΔE_{H-L} pour le composé conçu **D** s'avère le plus faible, et par conséquent, ce dérivé aurait une meilleure activité ONL.

La dureté chimique (η) des composés étudiés a été calculée en utilisant l'équation III.1.2, les résultats obtenus sont donnés dans le [Tableau III.1.1](#). D'après nos calculs, il est clair que l'hyperpolarisabilité β est inversement proportionnelle à η . En effet, cette dernière diminue dans l'ordre : **A>B>C>D**, indiquant que le chromophore **D** serait le moins résistant au transfert de charge intramoléculaire donneur-accepteur.

Les longueurs d'onde d'absorption maximale (λ_{max}) pour les composés **A-D** ont été calculées en phase gaz, en utilisant la méthode TD-CAM-B3LYP/6-311++G(d,p), et elles sont récapitulées dans le [Tableau III.1.2](#). Nous remarquons que les valeurs calculées de λ_{max} sont toujours plus élevées que les valeurs expérimentales mais suivent les mêmes tendances générales. Les valeurs calculées de λ_{max} correspondent aux principales transitions HOMO→LUMO et augmentent du composé **A** au composé **C**, c'est-à-dire comme trouvé expérimentalement [42]. De plus, les valeurs accrues de λ_{max} sont en accord avec les valeurs décroissantes des gaps ΔE_{H-L} . Comparé aux composés **A-C**, le composé **D** génère le λ_{max} le plus long car sa LUMO est

remarquablement stabilisée par rapport aux autres composés. Par conséquent, le large domaine de transparence du composé conçu **D** lui permettrait de générer une lumière laser bleu-vert par la technique de doublage de fréquence.

Tableau III.1.2 : Longueurs d'onde d'absorption maximale (λ_{max} , en nm), la force d'oscillateur (f) et les contributions majeures des transitions électroniques en phase gaz pour les chromophores A-D.

	λ_{max} (calc.)		f		Contributions H→L /aux transitions électroniques verticales S0→S1 (%)		λ_{max} (exp.)
	<i>s-trans</i>	<i>s-cis</i>	<i>s-trans</i>	<i>s-cis</i>	<i>s-trans</i>	<i>s-cis</i>	
A	368.58	368.19	0.7623	0.7933	66.26	65.84	422 ^a
B	370.05	369.60	0.7985	0.8402	65.28	64.56	429 ^a
C	407.05	404.53	0.7380	0.8182	65.33	64.71	503 ^b
D	491.76	486.63	0.8819	1.0539	66.58	66.29	-

^a mesurées dans le dioxane ; ^b mesurées dans le dichlorométhane.

b. Analyse NBO (orbitales naturelles de liaison)

Nous avons utilisé la méthode NBO [49-51] pour examiner toutes les interactions possibles (intramoléculaires), dues aux transferts d'électrons, entre les NBO occupées (donneur) de type Lewis et les NBO vacantes (accepteur) de type non-Lewis. Les interactions de délocalisation sont déterminées par la méthode de perturbation de second ordre. L'utilisation de cette approche est possible pour calculer les énergies de stabilisation des interactions des orbitales entre les NBO occupées (donneurs) et les NBO vacantes ou partiellement vacantes (accepteur) [39].

Les énergies de stabilisation $E^{(2)}$ les plus significatives et qui sont dues aux interactions donneur-accepteur, pour les composés **A-D** sont récapitulées dans le Tableau III.1.3. Notons que seules les valeurs de $E^{(2)}$ qui marquent le chemin du transfert de charge du groupement électro-donneur (PhNMe₂) vers les groupements électro-accepteurs (R=SO₂Me/SO₂Ph/NO₂/C₂(CN)₃) sont prises en compte. Les interactions hyperconjugatives les plus intéressantes sont celles de type π - π^* , π - σ^* et n - π^* .

Tableau III.1.3 : Energies de stabilisation (énergies d'interaction hyperconjugative) $E^{(2)}$, en kcal/mol.

Donneur (i)	Accepteur (j)	A		B		C		D	
		<i>s-trans</i>	<i>s-cis</i>	<i>s-trans</i>	<i>s-cis</i>	<i>s-trans</i>	<i>s-cis</i>	<i>s-trans</i>	<i>s-cis</i>
LP(1) N11	$\pi^*(C1-C6)$	57.18	56.87	56.39	56.00	58.69	58.81	62.99	62.94
$\pi(C1-C6)$	$\pi^*(C4-C5)$	57.75	57.56	57.09	56.76	59.41	59.27	62.24	61.95
$\pi(C4-C5)$	$\pi^*(C12-N14)$	15.23	15.10	14.84	14.58	16.47	16.31	24.34	23.27
$\pi(C12-N14)$	$\pi^*(C15-C16)$	13.93	12.65	13.72	12.41	14.85	13.56	16.39	14.97
$\pi(C15-C16)$	$\pi^*(C18-C20)$	33.50	36.84	32.84	36.12	35.36	38.86	40.38	44.78
$\pi(C18-C20)$	$\sigma^*(S30-O31)$	2.41	2.09	0.66	2.10	-	-	-	-
$\pi(C18-C20)$	$\sigma^*(S30-O32)$	0.73	1.02	2.52	1.00	-	-	-	-
$\sigma(S30-O31)$	$\pi^*(C33-C35)$	-	-	1.19	1.22	-	-	-	-
$\pi(C33-C35)$	$\pi^*(C38-C40)$	-	-	32.35	32.34	-	-	-	-
$\pi(C18-C20)$	$\pi^*(N22-O23)$	-	-	-	-	35.88	36.36	-	-
$\pi(C18-C20)$	$\pi^*(C30-C31)$	-	-	-	-	-	-	41.26	43.16
$\pi(C30-C31)$	$\pi^*(C33-N36)$	-	-	-	-	-	-	24.59	24.96
$\pi(C30-C31)$	$\pi^*(C37-N37)$	-	-	-	-	-	-	25.02	25.77
$E_{tot}^{(2)}$ (kcal/mol)		180.73	182.13	211.60	212.53	220.66	223.17	297.21	301.80

Pour les configurations *s-trans*, l'interaction hyperconjugative intramoléculaire la plus efficace est celle qui correspond au transfert de charge à travers le cycle phényle ($\pi_{C1-C6} \rightarrow \pi^*_{C4-C5}$) et qui stabilise les composés **A**, **B**, **C** et **D** de 57.75, 57.09, 59.41 et 62.24 kcal/mol, respectivement. Les transitions de délocalisation extrêmement fortes entre la paire libre de l'azote LP(1)N11 et les orbitales π -antiliantes C1-C6, stabilisent les composés **A-D** de 57.18, 56.36, 58.69 et 62.99 kcal/mol, respectivement. Le transfert de charge qui a lieu du cycle phényle vers le groupement imine ($\pi_{C4-C5} \rightarrow \pi^*_{C12-N14}$) contribue avec 15.23, 14.84, 16.47 et 24.34 kcal/mol, à la stabilité des composés **A**, **B**, **C** et **D** respectivement.

Les transitions électroniques modérées $\pi \rightarrow \pi^*$ entre les liaisons $\pi_{C12-N14}$ de l'imine et les anti-liaisons $\pi^*_{C15-C16}$ du cycle thiophène stabilisent les composés **A**, **B**, **C** et **D** de 13.94, 13.72, 14.85 and 16.39 kcal/mol, respectivement.

Les interactions $\pi_{C15-C16} \rightarrow \pi^*_{C18-C20}$ indiquent que le flux de charge se fait du cycle thiophène vers les groupements accepteurs ; elles valent 33.50, 32.84, 35.36 and 40.38 kcal/mol pour la stabilisation des composés **A**, **B**, **C** et **D** respectivement. Les composés **A-C** ont des énergies de stabilisation comparables qui incluent les interactions $\pi_{C33-C35} \rightarrow \pi^*_{C38-C40}$ et $\pi_{C18-C20} \rightarrow \pi^*_{N22-O23}$, et stabilisent les composés **B** et **C** de 32.35 et 35.88 kcal/mol, respectivement.

Il est intéressant de remarquer que le composé **D** est caractérisé par une énergie de délocalisation élevée due essentiellement à l'interaction entre les orbitales $\pi_{C18-C20}$ et $\pi^*_{C30-C31}$. Cette interaction traduit le pouvoir attracteur d'électrons du groupement tricyanovinyle (TCV). Les énergies de délocalisation totales $E_{tot}^{(2)}$, sont 180.73, 211.60, 220.66 et 297.21 pour les composés **A**, **B**, **C**, et **D** respectivement, indiquant l'existence de fortes interactions électroniques hyperconjugatives intramoléculaires qui augmentent suivant l'ordre : **A**<**B**<**C**<**D**. Notons que les mêmes conclusions peuvent être tirées lorsqu'une analyse NBO similaire est effectuée pour les configurations *s-cis*.

Enfin, les effets des groupements électro-accepteurs dans les composés étudiés sont clairement mis en évidence à l'aide de l'analyse NBO et les résultats obtenus sont en bon accord avec les données expérimentales disponibles [42] pour les composés **A-C**, qui stipulent que l'hyperpolarisabilité moléculaire mesurée ($\mu\beta$) du composé **C** avec le groupement nitro comme attracteur, est supérieure à celle de ses analogues **A** et **B** avec le groupement sulfonyle. De plus, ils coïncident parfaitement avec nos prédictions théoriques mentionnées ci-dessus pour le composé conçu **D** qui serait un matériau ONL plus puissant que ses analogues expérimentaux **A-C** (synthétisés) déjà utilisés. En effet, l'énorme transfert de charge qui se produit dans le composé **D**, provient de la longueur de la chaîne π -conjuguée associée à la forte capacité attractrice d'électrons du groupement tricyanovinyle et explique sa plus grande hyperpolarisabilité totale par rapport à celle des dérivés **A-C**.

III.1.4. Conclusions

Dans cette partie, nous avons étudié les structures géométriques, les propriétés optiques linéaires et non-linéaires d'une série de chromophores à base d'imine, en utilisant des méthodes LC-DFT adéquates. Les NLO-phores étudiés contiennent le groupement imine comme π -linker reliant le groupement électro-donneur (PhNMe₂) et le groupement R attracteur d'électrons lié au cycle thiophène (R=SO₂Me/SO₂Ph/NO₂/TCV). Les géométries optimisées par la méthode DFT/CAM-B3LYP/6-31G(d,p) indiquent que les configurations *s-trans* sont plus stables que celles des configurations *s-cis*. Les hyperpolarisabilités de premier ordre β_{tot} calculées sont en bon accord avec l'ordre expérimental **A<B<C** de l'activité ONL exprimée par l'hyperpolarisabilité moléculaire $\mu\beta$. Ces résultats ont été consolidés par les valeurs des gaps HOMO-LUMO, des duretés chimiques, des longueurs d'onde d'absorption maximale et des énergies totales de stabilisation du second ordre. D'autre part, comparé aux composés déjà commercialisés **A-C**, le composé **D** présente le plus petit gap HOMO-LUMO, la dureté chimique la plus faible, la longueur d'onde λ_{max} la plus longue ainsi que la plus grande énergie de stabilisation totale $E_{\text{tot}}^{(2)}$. Ces résultats peuvent être justifiés par le transfert important de charge intramoléculaire dans le composé **D** en raison du pouvoir électro-attracteur du groupement TCV, et de l'action cumulative de la longue chaîne π -conjuguée. L'hyperpolarisabilité très élevée (environ 27 fois supérieure à celle du pNA) du composé conçu **D** suggère son utilisation potentielle dans les dispositifs ONL.



Références bibliographiques

1. Schneider A, Neis M, Stillhart M, et al (2006) *Generation of terahertz pulses through optical rectification in organic DAST crystals: theory and experiment*. J Opt Soc Am, B 23:1822–1835. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.23.001822>
2. Zheng X, Jia B, Chen X, Gu M (2014) *In Situ Third-Order Non-linear Responses During Laser Reduction of Graphene Oxide Thin Films Towards On-Chip Non-linear Photonic Devices*. Adv Mater 26:2699-2703. <https://doi.org/10.1002/adma.201304681>
3. Ma NN, Yang GC, Sun SL, et al (2011) *Computational study on second-order nonlinear optical (NLO) properties of a novel class of two-dimensional Λ - and W-shaped sandwich metallocarborane-containing chromophores*. J Organomet Chem 696:2380-2387. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2011.03.004>
4. Abd-El-Aziz AS, Dalgakiran S, Kucukkaya I, Wagner BD (2013) *Synthesis, electrochemistry and fluorescence behavior of thiophene derivatives decorated with coumarin, pyrene and naphthalene moieties*. Electrochim Acta 89:445–453. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.11.082>
5. Davydov BL, Derkacheva LD, Dunina VV, et al (1970) *Connection Between Charge Transfer and Laser Second Harmonic Generation*. Sov J of Exp Theor Phys Letters 12:16
6. Tsai Y-L, Chang C-C, Kang C-C, Chang T-C (2007) *Effect of different electronic properties on 9-aryl-substituted BMVC derivatives for new fluorescence probes*. J Lumin 127:41–47. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2007.02.054>
7. Yoon KR, Ko S-O, Lee SM, Lee H (2007) *Synthesis and characterization of carbazole derived nonlinear optical dyes*. Dye Pig 75:567–573. <https://doi.org/10.1016/j.dye pig.2006.07.004>
8. Zhou Y, Peng P, Han L, Tian W (2007) *Novel donor–acceptor molecules as donors for bulk heterojunction solar cells*. Synth Met 157:502–507. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2007.05.012>
9. Prasad PN, Williams DJ (1991) *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers*. John Wiley & Sons : New York.
10. Tamilselvan S, Vimalan M, Vetha Potheher I, et al (2013) *Growth, thermal, dielectric and mechanical properties of L-phenylalanine-benzoic acid: A nonlinear optical single crystal*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 114:19–26. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.05.017>
11. Staub K, Levina GA, Barlow S, et al (2003) *Synthesis and stability studies of conformationally locked 4-(diarylamino)aryl- and 4-(dialkylamino)phenyl-substituted second-order nonlinear optical polyene chromophores*. J Mater Chem 13: 825-833. <https://doi.org/10.1039/B208024A>
12. Vijayalakshmi S, Grebel H (2000) Chapter 8 - *Nonlinear optical properties of nanostructures*. In: Nalwa HS (ed) Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology. Academic Press, Burlington, pp 529–560
13. Yang Y, Li Y, Zhang W, et al (2018) *Enhanced electro-optic activity and thermal stability by introducing rigid steric hindrance groups into double-donor chromophore*. Dye Pig 159:222–229. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.06.015>
14. Yang Y, Xu W, Zhao J, Liu J (2019) *Using phenothiazine as electron donor for new second-order nonlinear optical chromophore*. Mater Lett 245:196–199. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.02.096>

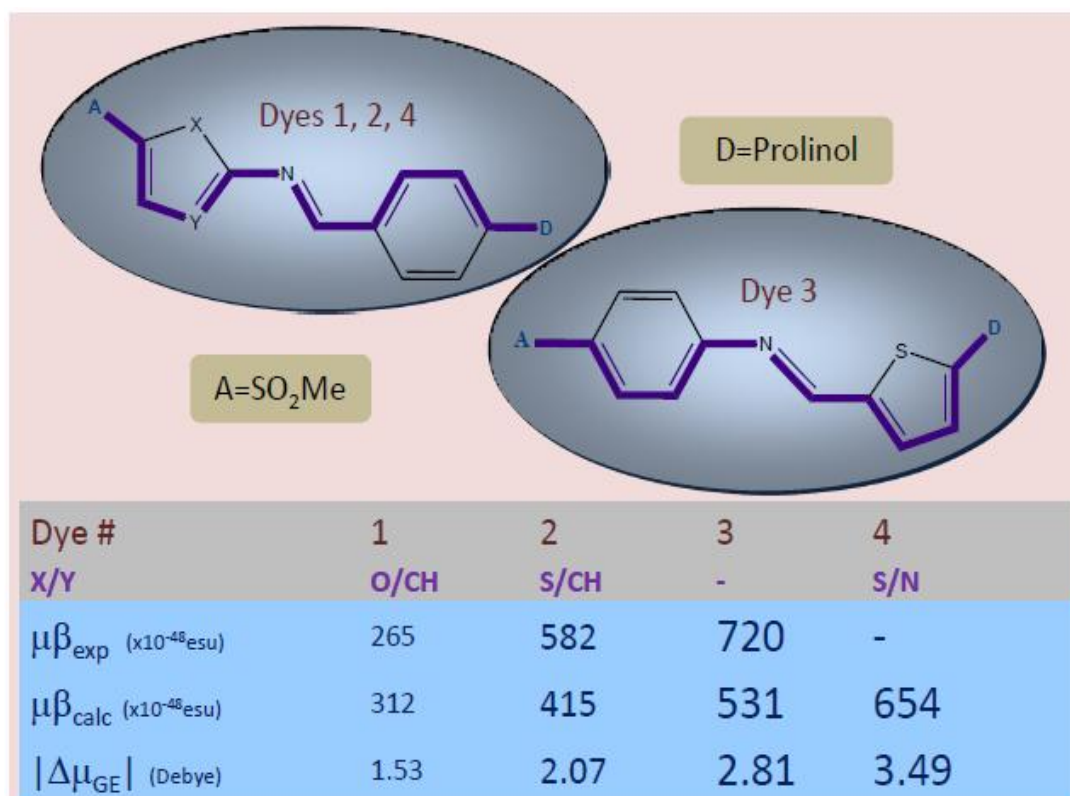
15. Benková Z, Černušák I, Zahradník P (2006) *Basis set and electron correlation effects on static electric properties of 1,3-thiazoles and 1,3-benzothiazoles as potential fragments in push–pull NLO chromophores*. Mol Phys 104:2011–2026. <https://doi.org/10.1080/00268970600652979>
16. Afzal SM, Razvi M a. N, Khan SA, et al (2016) *Physicochemical and Nonlinear Optical Properties of Novel Environmentally Benign Heterocyclic Azomethine Dyes: Experimental and Theoretical Studies*. PLOS ONE 11:e0161613. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0161613>
17. Osman OI (2017) *DFT Study of the Structure, Reactivity, Natural Bond Orbital and Hyperpolarizability of Thiazole Azo Dyes*. Inter J Mol Sci 18:239. <https://doi.org/10.3390/ijms18020239>
18. Meyers F, Marder SR, Pierce BM, Bredas JL (1994) *Electric Field Modulated Nonlinear Optical Properties of Donor-Acceptor Polyenes: Sum-Over-States Investigation of the Relationship between Molecular Polarizabilities and Bond Length Alternation*. J Am Ceram Soc 116: 10703. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja00102a040>
19. Derrar SN, Sekkal-Rahal M, Derreumaux P, Springborg M (2014) *Theoretical study of the NLO responses of some natural and unnatural amino acids used as probe molecules*. J Mol Model 20:2388. <https://doi.org/10.1007/s00894-014-2388-0>
20. Champagne B, Perpète EA, van Gisbergen SJA, et al (1998) *Assessment of conventional density functional schemes for computing the polarizabilities and hyperpolarizabilities of conjugated oligomers: An ab initio investigation of polyacetylene chains*. J Chem Phys 109:10489–10498. <https://doi.org/10.1063/1.477731>
21. Garza AJ, Scuseria GE, Khan SB, Asiri AM (2013) *Assessment of long-range corrected functionals for the prediction of non-linear optical properties of organic materials*. Chem Phys Lett 575:122–125. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.04.081>
22. Lu S-I (2013) *Assessment of the global and range-separated hybrids for computing the dynamic second-order hyperpolarizability of solution-phase organic molecules*. Theor Chem Acc 133:1439. <https://doi.org/10.1007/s00214-013-1439-4>
23. de Wergifosse M, Champagne B (2011) *Electron correlation effects on the first hyperpolarizability of push–pull π -conjugated systems*. J Chem Phys 134:074113. <https://doi.org/10.1063/1.3549814>
24. Garza AJ, Osman OI, Wazzan NA, et al (2013) *Photochromic and nonlinear optical properties of fulgides: A density functional theory study*. Comput Theor Chem 1022:82–85. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2013.08.021>
25. Yanai T, Tew DP, Handy NC (2004) *A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP)*. Chem Phys Lett 393:51–57. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.06.011>
26. Chai J-D, Head-Gordon M (2008) *Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections*. Phys Chem Chem Phys 10:6615–6620. <https://doi.org/10.1039/B810189B>
27. Savin A, Flad H-J (1995) *Density functionals for the Yukawa electron-electron interaction*. Int J Quant Chem 56:327–332. <https://doi.org/10.1002/qua.560560417>
28. Garza AJ, Osman OI, et al (2013) *Nonlinear optical properties of DPO and DMPO: a theoretical and computational study*. Theor Chem Acc 132:1–7. <https://doi.org/10.1007/s00214-013-1384-2>

29. Jacquemin D, Perpète EA, Scuseria GE, et al (2008) *Extensive TD-DFT investigation of the first electronic transition in substituted azobenzenes*. Chem Phys Lett 465:226–229. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.09.071>
30. Song J-W, Watson MA, Sekino H, Hirao K (2008) *Nonlinear optical property calculations of polyynes with long-range corrected hybrid exchange-correlation functionals*. J Chem Phys 129:024117. <https://doi.org/10.1063/1.2936830>
31. Zaleśny R, Bulik IW, Bartkowiak W, et al (2010) *Electronic and vibrational contributions to first hyperpolarizability of donor–acceptor-substituted azobenzene*. J Chem Phys 133:244308. <https://doi.org/10.1063/1.3516209>
32. Teng CC, Garito AF (1983) *Dispersion of the nonlinear second-order optical susceptibility of organic systems*. Phys Rev B 28:6766–6773. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.28.6766>
33. Champagne B (1996) *Vibrational polarizability and hyperpolarizability of p-nitroaniline*. Chem Phys Lett 261:57–65. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(96\)00928-1](https://doi.org/10.1016/0009-2614(96)00928-1)
34. Paley MS, Harris JM, Looser H, et al (2002) *A solvatochromic method for determining second-order polarizabilities of organic molecules*. J Org Chem 54 3774. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jo00277a007>
35. Cheng LT, Tam W, Meredith GR, et al (1990) *Nonresonant EFISH And THG Studies Of Nonlinear Optical Property And Molecular Structure Relations Of Benzene, Stilbene, And Other Arene Derivatives*. In: *Nonlinear Optical Properties of Organic Materials II*. Inter Soc Optic Photon, pp 61–73.
36. Jensen L, van Duijnen PTh (2005) *The first hyperpolarizability of p-nitroaniline in 1,4-dioxane: A quantum mechanical/molecular mechanics study*. J Chem Phys 123:074307. <https://doi.org/10.1063/1.1999633>
37. Gaussian 09, Revision A. 02 (2009), Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson GA, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian HP, Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G., Clemente F, Sonnenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery JA, Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin KN, Staroverov VN, Keith T, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam JM, Klene M, Knox JE, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Martin RL, Morokuma K, Zakrzewski VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich S, Daniels AD, Farkas O, Foresman JB, Ortiz JV, Cioslowski J, Fox DJ, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
38. Frisch MJ, Nielsm AB, Holder A J, Gaussview User Manual Gaussian, Pittsburgh, 2008
39. Pir H, Günay N, Tamer Ö, et al (2013) *Quantum chemical computational studies on bis-thiourea zinc acetate*. Mater Sci-Pol 31:357–371. <https://doi.org/10.2478/s13536-013-0112-x>
40. Garza AJ, Osman OI, Wazzan NA, et al (2014) *Prediction of the linear and nonlinear optical properties of tetrahydronaphthalone derivatives via long-range corrected hybrid functionals*. Mol Phys 112:3165–3172. <https://doi.org/10.1080/00268976.2014.934312>

41. Andijani N, Wazzan NA (2018) *The effect of electron-donating substituents on tuning the nonlinear optical properties of pyrene-core arylamine derivatives: DFT calculations*. Results in Physics 11:605–616. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.10.002>
42. Chou S-SP, Sun D-J, Lin H-C, Yang P-K (1996) *Second-order nonlinearities and crystal structures of methylsulfonyl- and phenylsulfonyl-substituted thiophene imino dyes*. Chem Comm 1045-1046.
43. Prasad O, Sinha L, Kumar N (2010) *Theoretical Raman and IR spectra of tegafur and comparison of molecular electrostatic potential surfaces, polarizability and hyperpolarizability of tegafur with 5-fluorouracil by density functional theory*. J At Mol Sci 1:201-214.
44. Sagdinc SG, Erdas D, Gunduz I, Sahinturk AE (2015) *FT-IR and FT-Raman spectra, molecular structure and first-order molecular hyperpolarizabilities of a potential antihistaminic drug, cyproheptadine HCl*. Spectrochimica Acta Part A: Mol Biomol Spect 134:350-360. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.06.109>
45. Fukui K (1975) *Theory of Orientation and Stereoselection*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, Acc Chem Res 14:363.
46. Seebach D (1977) *Frontorbitale: Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*. Von I. Fleming. John Wiley & Sons, London 1976. 1. Aufl., V, 249 S., geh. § 3, 95. Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium 25:33–33. <https://doi.org/10.1002/nadc.19770250113>
47. Deng G, Xu H, Kuang L, et al (2019) *Novel nonlinear optical chromophores based on coumarin: Synthesis and properties studies*. Opt Mat 88:218-222. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.11.035>
48. Günter P (2012) *Nonlinear Optical Effects and Materials*. Berlin Heidelberg : Springer-Verlag.
49. Reed AE, Curtiss LA, Weinhold F (1988) *Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint*. Chem Rev 88:899. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr00088a005>
50. Reed AE, Weinhold F (1991) *Natural bond orbital analysis of internal rotation barriers and related phenomena*. Isr J Chem 31:277-285. <https://doi.org/10.1002/ijch.199100032>
51. Weinhold F, Landis CR (2005) *Valency and bonding: a natural bond orbital donor-acceptor perspective*. Cambridge University Press.

Partie 2

Etude computationnelle de l'activité ONL de colorants à base d'imine :
Effet des hétérocycles constituant le système π -conjugué



Résumé

Les propriétés électroniques, optiques linéaires et non linéaires d'une série de chromophores à base d'imine, dont trois synthétisés **1-3** et un conçu **4**, ont été calculées en utilisant des fonctionnelles corrigées à longue portée (méthode LC-DFT). En utilisant les géométries optimisées au niveau CAM-B3LYP/6-31G(d,p), nous avons calculé les gaps HOMO-LUMO, les moments dipolaires, les polarisabilités et les hyperpolarisabilités de premier ordre avec les méthodes CAM-B3LYP, ω B97XD et LC- ω PBE combinées avec la base 6-311++G(d,p). Les valeurs des hyperpolarisabilités moléculaires $\mu\beta$ obtenues reproduisent bien l'ordre expérimental **1<2<3**. Cette augmentation est due au remplacement du furane dans le chromophore **1** par le thiophène dans **2**, et en inversant la position du thiophène du côté de l'accepteur dans le chromophore **2** vers le côté du donneur dans **3**. L'augmentation de $\mu\beta$ devient encore plus importante si on remplace le thiophène dans **2** par le thiazole dans **4**. Les propriétés des transitions électroniques pour les chromophores **1-4** ont été calculées au niveau CIS/6-31G(d,p). L'ordre **1<2<3<4** prévu pour $\mu\beta$ est aisément reproduit et expliqué à l'aide du modèle à deux niveaux, ce dernier étant basé sur la variation du moment dipolaire $\Delta\mu_{eg}$, entre l'état fondamental et l'état excité. Par conséquent, le colorant **4** serait un candidat prometteur pour les dispositifs ONL à base de matériaux organiques.

III.2.1. Introduction

Les matériaux actifs en ONL interagissent avec les champs électromagnétiques pour en générer d'autres, modifiés en fréquence et en phase ; ces phénomènes proviennent de la polarisation non linéaire de la molécule [1]. Les matériaux qui présentent une réponse ONL élevée au champ électrique appliqué sont d'une grande importance technologique dans de nombreux domaines tels que la photonique, l'optoélectronique, le traitement du signal et le stockage des données optiques [2-4]. En raison de leurs grandes susceptibilités électriques de second ordre, les matériaux organiques sont largement utilisés comme générateurs de seconde harmonique, comme convertisseurs de fréquence ou comme modulateurs optiques [5]. De plus, ils offrent plusieurs avantages par rapport aux matériaux ONL inorganiques, notamment des non-linéarités optiques élevées, des temps de réponse rapide, des seuils de dommages optiques élevés ainsi que la possibilité de modifier leurs propriétés moléculaires grâce à la synthèse [6].

Les chercheurs accordent une attention particulière aux matériaux ONL **organiques** possédant de fortes hyperpolarisabilités et une bonne transparence optique. En particulier, ils se sont concentrés sur les molécules organiques *push-pull* [7] de type D- π -A (Schéma 1).



Schéma III.2.1 Illustration schématique d'un chromophore push-pull D- π -A.

Les systèmes D- π -A, non centro-symétriques, présentent des réponses non linéaires élevées car ils sont caractérisés par un système d'électrons π -conjugués facilement polarisables, relié à des groupements électro-donneurs (D) et électro-accepteurs (A). En conséquence, le meilleur moyen pour concevoir des matériaux organiques ONL plus efficaces est de modifier le système π -conjugué en augmentant sa densité électronique et/ou moduler les pouvoirs relatifs des groupements D/A pour accentuer l'asymétrie électronique de la molécule [8-9].

Plusieurs études [10] montrent que la densité électronique du système π -conjugué joue un rôle crucial dans la détermination des propriétés ONL. En effet, il a été constaté que les hétérocycles insérés dans le système π -conjugué représentent le moyen le plus efficace pour le transfert de charge entre les groupements D et A [11]. En outre, il a été montré expérimentalement [12] et théoriquement [13] que le remplacement du phényle dans les composés organiques D- π -A par des hétérocycles (comme le furane, le thiophène et/ou le thiazole), augmente les hyperpolarisabilités moléculaires. Les énergies de délocalisation aromatique (ADE) expérimentales du benzène, du thiophène, du thiazole et du furane sont respectivement de 36, 29, 25 et 16 kcal/mol [14]. Selon la littérature [15], cette augmentation est justifiée par les faibles ADE des hétérocycles (comparés au benzène) qui abaissent l'énergie de transition entre l'état fondamental et l'état excité (énergie de transfert de charge) [16].

La nature riche (ou pauvre) en électrons de l'hétérocycle peut également influencer le pouvoir des groupements donneurs (ou accepteurs), et de ce fait le concept d'un « électro-donneur auxiliaire » (ou électro-accepteur auxiliaire) pourrait servir dans la conception de nouveaux chromophores plus intéressants et plus efficaces en ONL [17]. En effet, plusieurs études théoriques ont montré que l'extension du système π -conjugué augmente l'hyperpolarisabilité [18] et que les hétérocycles riches/déficients en électrons agissent comme des auxiliaires donneurs/accepteurs lorsqu'ils sont directement liés à des groupements donneurs/attracteurs d'électrons [19].

La recherche dans le domaine de l'ONL s'articule autour de deux grands axes, la synthèse de nouvelles molécules organiques et l'interprétation quanto-mécanique des relations entre leurs propriétés et leurs structures. D'une manière générale, la prédiction théorique des propriétés ONL (hyperpolarisabilités moléculaires) des chromophores est réalisée au moyen de calculs de chimie quantique, notamment par des méthodes DFT [20]. Cependant, le choix de la fonctionnelle est important pour déterminer les hyperpolarisabilités électroniques [21].

Dans ce chapitre, nous avons utilisé les fonctionnelles de densité corrigées à longue portée, CAM-B3LYP [22], ω B97XD [23] et LC- ω PBE [24], qui ont connu un grand succès dans le calcul des hyperpolarisabilités électroniques des composés organiques [25,26]. Ces fonctionnelles s'avèrent plus précises pour caractériser des phénomènes à longue portée tels que le transfert de charge intramoléculaire dans les molécules ONL [27]. En incorporant les

effets non locaux [28], ces méthodes décrivent correctement les régions diffuses des distributions de charges et s'avèrent plus satisfaisantes pour la prédiction des propriétés de réponse optique.

Chou et al. [29-31] ont effectué de nombreuses études expérimentales pour comprendre les relations structure-propriétés et l'optimisation des propriétés ONL dans les chromophores à base d'hétérocycles. *Chou* et ses collaborateurs ont synthétisé des colorants à base de furane, de pyrrole et de thiophène, possédant des températures de fusion avoisinant les 200°C et des températures de décomposition pouvant atteindre les 300°C. Ces températures élevées sont nécessaires pour l'application des cristaux organiques en ONL.

Notre objectif est d'étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques des chromophores **1-4** (Schéma III.2.2) en utilisant les méthodes DFT. Les colorants synthétisés **1-3** présentent des propriétés optiques intéressantes et de bonnes stabilités thermiques. De plus, avec des hyperpolarisabilités moléculaires, $\mu\beta$, allant de 265×10^{-48} à 720×10^{-48} esu [31], ils sont très efficaces pour la génération de deuxième harmonique (SHG). Le but est d'analyser les effets de la nature électronique et de la position des hétérocycles sur le transfert de charge intramoléculaire (TCI) pour les colorants synthétisés **1-3**, de prédire ensuite les propriétés ONL d'un nouveau dérivé (chromophore **4**) contenant le thiazole. Ce dernier étant caractérisé par une faible énergie de résonance, il est considéré alors comme unité hétéro-aromatique intéressante dans les systèmes *push-pull* [32,33].

Wang et al. [34] et *Liu et al.* [35] ont montré aussi qu'une meilleure réponse ONL est obtenue lorsque le cycle thiazole est connecté au groupement accepteur via la position C-5 plutôt que par la position C-2. En effet, la présence d'un groupement électro-donneur assez fort, comme le système π -conjugué plus le prolinol, en position C-2 favoriserait la délocalisation et faciliterait le TCI dans le composé **4** comme illustré par le Schéma III.2.3. Cependant, si le groupement accepteur est connecté au cycle thiazole via la position C-2, la délocalisation électronique et le TCI deviennent plus difficiles [36].

II.2.2. Méthodologie de calculs

Les calculs rapportés dans ce travail ont été effectués à l'aide du programme Gaussian09 [38]. Les géométries moléculaires ont été optimisées dans leur état fondamental en utilisant la fonctionnelle corrigée à longue portée CAM-B3LYP et la base 6-31G(d,p), un niveau de calcul bien réputé pour les estimations structurales [22]. L'optimisation complète des géométries a été effectuée en phase gazeuse sans contrainte sur la symétrie et les géométries d'équilibre sont obtenues sans aucune fréquence imaginaire. Les propriétés électroniques et optiques ont été calculées à l'aide de trois fonctionnelles hybrides et corrigées à longue portée, à savoir CAM-B3LYP [22], ω B97XD [23] et LC- ω PBE [39] avec la base 6-311++G(d,p) [40]. Les propriétés des transitions électroniques (μ_{es} , $\Delta\mu_{eg}$, f_{eg} , and E_{eg}) obtenues à partir des spectres UV-Visible pour les composés **1-4**, ont été évaluées au niveau CIS/6-31G(d,p) [41]. L'hyperpolarisabilité de premier ordre pour les chromophores **1-4** est rationalisée à l'aide du modèle à deux niveaux, basé sur le calcul de la variation du moment dipolaire, prise en valeur absolue, $|\Delta\mu_{EG}|$, entre l'état fondamental et l'état excité [42].

III.2.3. Résultats et discussion

III.2.3.1. Géométries moléculaires à l'état fondamental et à l'état excité

Les structures chimiques des chromophores **1-4** sont représentées dans le schéma III.2.2. Les géométries d'équilibre à l'état fondamental (GS) et à l'état excité (ES) ont été optimisées aux niveaux CAM-B3LYP/6-31G(d,p) et CIS/6-31G(d,p)//CAM-B3LYP/6-31G(d,p), respectivement et sont données dans la Figure III.2.1.

Les longueurs de liaison optimisées L_{GS} et L_{ES} sont répertoriées dans le Tableau III.2.1 (voir schéma III.2.2 pour la numérotation des atomes). Il s'avère que les longueurs de liaison à l'état excité sont généralement plus longues qu'à l'état fondamental. En particulier, les longueurs de liaisons carbone-carbone sont intermédiaires entre les liaisons C-C simples typiques (1.54 Å) et les liaisons C=C doubles typiques (1.34 Å), et les longueurs de liaison carbone-azote sont également entre les liaisons C-N simples (1.47Å) et doubles C=N (1.27Å) pour les états, fondamental et excité. Ce qui montre que ces liaisons sont bien impliquées dans le processus de délocalisation électronique et de transfert de charge intramoléculaire.

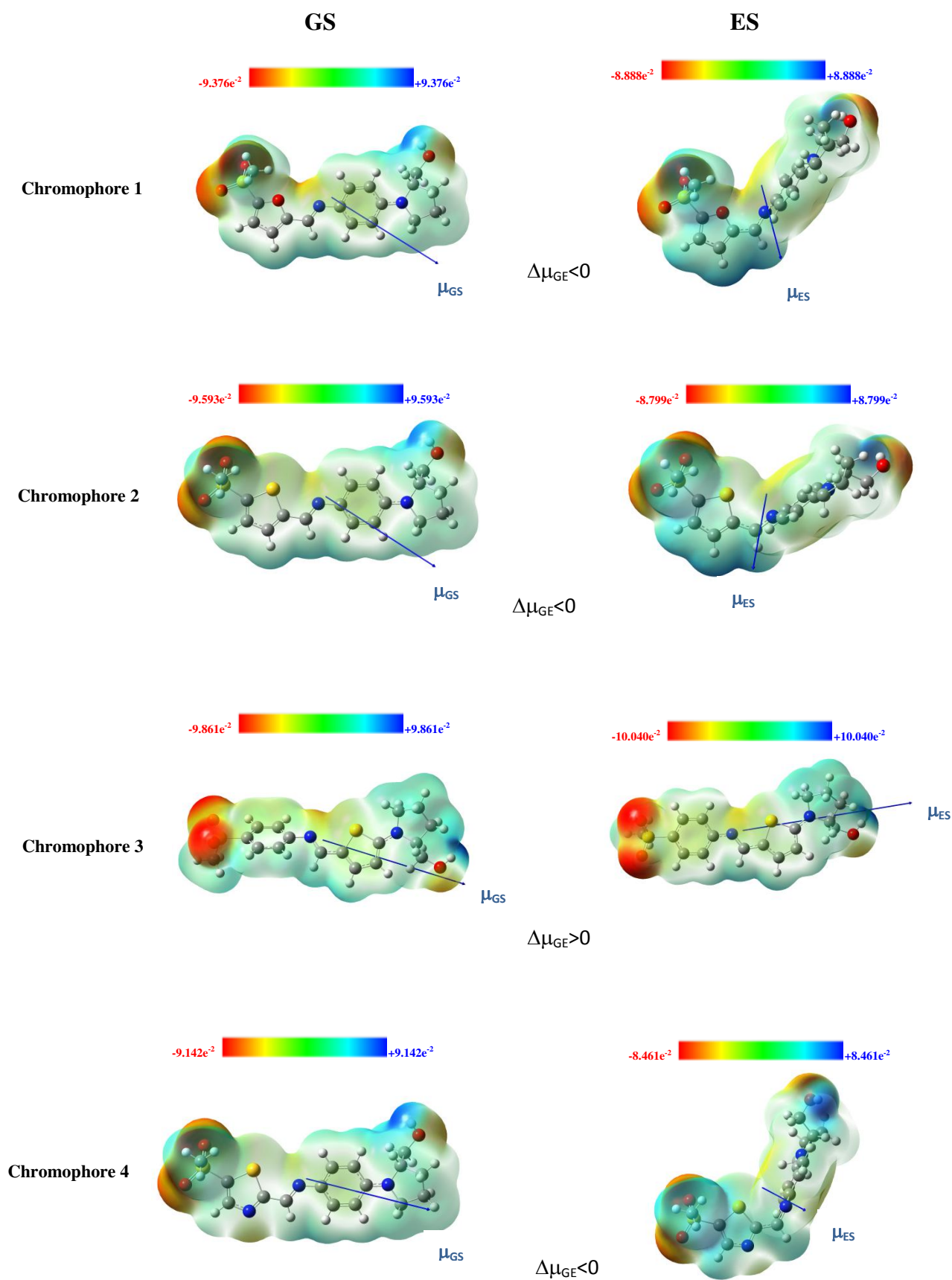


Figure III.2.1 Géométries optimisées, vecteurs de moment dipolaire et cartes de potentiel électrostatique moléculaire (u.a.) des chromophores 1-4, dans leur état fondamental (à gauche) et état excité (à droite). Les régions de haute densité électronique sont en rouge et celles de faible densité en bleu.

De plus, tous les angles de liaison \widehat{CCC} , \widehat{CNC} et \widehat{CCN} sont proches de 120° , indiquant que la délocalisation des électrons π est facilitée (i.e. elle devient plus fluide) à la fois dans les états fondamental et excité. Notons que, lors de la transition de l'état fondamental à l'état excité, les longueurs de liaisons simples C-C varient peu (la différence ne dépasse pas 0.012 \AA) tandis que les doubles liaisons C=C s'allongent de plus de 0.015 \AA . En particulier, la double liaison C=N (imine) dans le système π -conjugué s'allonge de 0.025 \AA après excitation électronique.

Une autre remarque concerne la variation de la longueur totale du système π -conjugué après excitation. Le [tableau III.2.1](#) montre également que la différence de longueur totale ΔL_{EG} , entre l'état fondamental et l'état excité, des chaînes conjuguées, augmente dans l'ordre : $\Delta L_{EG}(1) < \Delta L_{EG}(2) < \Delta L_{EG}(4)$, pour les chromophores structuralement similaires et suit le même ordre que $\mu\beta$: $\mu\beta(1) < \mu\beta(2) < \mu\beta(4)$. (Notons que le chromophore **3** possède une structure différente, l'hétérocycle étant lié au groupement donneur).

Tableau III.2.1 Longueur totale (en \AA) de la chaîne π -conjuguée dans l'état fondamental (L_{GS}), dans l'état excité (L_{ES}) et la différence entre les longueurs (ΔL_{EG}) pour les chromophores 1-4.

Liaison	chromophore 1		chromophore 2		chromophore 3		chromophore 4	
	L_{GS}	L_{ES}	L_{GS}	L_{GS}	L_{GS}	L_{ES}	L_{ES}	L_{ES}
N(1)-C(2)	1.378	1.363	1.361	1.378	1.361	1.343	1.374	1.358
C(2)-C(3)	1.408	1.414	1.385	1.408	1.416	1.402	1.411	1.413
C(3)-C(4)	1.382	1.366	1.409	1.382	1.365	1.384	1.381	1.369
C(4)-C(5)	1.397	1.411	1.371	1.396	1.412	1.408	1.400	1.412
C(5)-C(6)	1.403	1.343	1.432	1.403	1.341	1.391	1.399	1.341
C(6)-N(7)	1.273	1.328	1.281	1.273	1.328	1.322	1.273	1.323
N(7)-C(8)	1.449	1.425	1.397	1.453	1.425	1.343	1.457	1.425
C(8)-C(9)	1.368	1.368	1.401	1.372	1.377	1.422	1.306	1.308
C(9)-C(10)	1.422	1.422	1.383	1.416	1.412	1.367	1.363	1.349
C(10)-C(11)	1.358	1.345	1.393	1.365	1.356	1.401	1.364	1.354
C(11)-S(12)	1.765	1.742	1.778	1.766	1.742	1.757	1.765	1.739
S(12)-O(13)	1.459	1.437	1.463	1.459	1.437	1.439	1.459	1.436
S(12)-O(14)	1.457	1.434	1.463	1.459	1.435	1.439	1.459	1.436
L_{tot}	18.519	18.396	18.516	18.534	18.409	18.419	18.411	18.262
$ \Delta L_{EG} $	0.124		0.125		0.097		0.149	

III.2.3.2. Paramètres optiques linéaires et non linéaires

La relation entre la structure moléculaire et l'activité ONL peut être étudiée en calculant la polarisabilité moyenne et l'hyperpolarisabilité du premier ordre [43]. Dans le [tableau III.2.2](#), sont résumées les trois composantes et la valeur totale du moment dipolaire, les composantes diagonales et la valeur moyenne de la polarisabilité ainsi que les principales composantes d'hyperpolarisabilité. Leurs calculs ont été effectués aux niveaux CAM-B3LYP/6-311++G(d,p), ω B97XD/6-311++G(d,p) et LC- ω PBE/6-311++G(d,p) en utilisant les géométries obtenues au niveau CAM-B3LYP/6-31G(d,p).

Le moment dipolaire est une propriété électronique importante, puisqu'un moment dipolaire élevé implique une polarité (séparation de charge) du système. Le [Tableau III.2.2](#) montre que les chromophores **1-4** sont caractérisés par des valeurs modérées du moment dipolaire (~3 D). Par exemple au niveau CAM-B3LYP, le chromophore **3** a le moment dipolaire le plus élevé, avec des différences de 0.49, 0.38 et 0.30 D par rapport à ceux de **1**, **2** et **4**, respectivement. Cela indique que la séparation des charges dans le chromophore **3** est plus importante que dans **1**, **2** et **4**. Pour le chromophore **3**, la valeur calculée du moment dipolaire est de 3.49 D, où la contribution la plus élevée du moment dipolaire est observée pour la composante μ_x qui égale 3.39 D. On constate que tous les systèmes étudiés sont caractérisés par une symétrie quasi-axiale. Le moment dipolaire est alors dominé par la composante μ_x et le transfert de charge est unidirectionnel (voir [Schéma III.2.2](#)).

Le [Tableau III.2.2](#) montre également que la polarisabilité moyenne $\langle\alpha\rangle$ est dominée par les composantes diagonales pour tous les composés étudiés.

L'hyperpolarisabilité statique étant plus indicative lorsqu'il s'agit d'étudier l'effet de la structure sur les propriétés ONL d'une molécule [44], ses valeurs calculées pour les chromophores **1-4** sont données dans le [tableau III.2.2](#). Il s'avère que pour les chromophores **1-4**, la composante β_{xxx} est dominante. Notons que cette composante correspond à la direction de transfert de charge, et c'est la seule composante qui varie de façon significative d'un chromophore à un autre. De plus, cette composante est très proche en valeur absolue de l'hyperpolarisabilité totale β_{tot} , en indiquant que le transfert de charge est unidirectionnel.

Tableau III.2.2 Energies des orbitales moléculaires, la plus haute occupée, la plus basse inoccupée et le gap HOMO-LUMO (en eV), moment dipolaire statique (μ , en a.u.), polarisabilité moyenne ($\langle\alpha\rangle$, en a.u.), composantes des hyperpolarisabilités (β_{tot} , β_{μ} et β_i en a.u.), et $\mu\beta$ (in 10^{-48} esu).

Colorant	1			2			3			4		
	CAM-B3LYP/ 6-311++G**	ω B97XD/ 6-311++G**	LC- ω PBE/ 6-311++G**	CAM-B3LYP/ 6-311++G**	ω B97XD/ 6-311++G**	LC- ω PBE/ 6-311++G**	CAM-B3LYP/ 6-311++G**	ω B97XD/ 6-311++G**	LC- ω PBE/ 6-311++G**	CAM-B3LYP/ 6-311++G**	ω B97XD/ 6-311++G**	LC- ω PBE/ 6-311++G**
HOMO	-6.72	-7.23	-7.86	-6.74	-7.24	-7.88	-6.84	-7.35	-7.99	-6.90	-7.41	-8.03
LUMO	-1.09	-0.47	-0.13	-1.31	-0.69	-0.41	-0.89	-0.27	-0.01	-1.57	-0.96	-0.67
ΔE_{H-L}	5.63	6.76	7.73	5.43	6.55	7.47	5.95	7.08	7.98	5.33	6.45	7.36
μ_x	2.12	2.09	2.03	2.12	2.08	1.99	3.39	3.37	3.22	2.60	2.56	2.43
μ_y	-1.71	-1.67	-1.71	-1.89	-1.87	-1.93	0.36	0.36	0.33	-0.37	-0.36	-0.39
μ_z	1.26	1.26	1.27	1.26	1.25	1.26	0.80	0.79	0.79	1.81	1.79	1.84
μ_{tot}	3.00	2.95	2.95	3.11	3.08	3.05	3.49	3.48	3.33	3.19	3.15	3.07
α_{xx}	458.64	454.59	422.18	500.99	495.48	460.24	501.74	498.61	471.77	511.99	505.81	467.18
α_{yy}	233.91	233.78	227.65	239.23	238.96	233.26	237.49	237.30	231.56	240.17	240.08	234.26
α_{zz}	168.31	168.39	163.23	177.57	177.58	172.26	177.20	177.28	172.14	165.27	165.49	160.59
$\langle\alpha\rangle$	286.95	285.59	271.02	305.93	304.00	288.59	305.48	304.39	291.82	305.81	303.79	287.34
β_{xxx}	7157	6447	4845	9388	8360	6337	7304	6939	6869	12010	10932	8824
β_{tot}	7139	6440	4849	9204	8188	6193	7097	6739	6697	11789	10724	8651
β_{μ}	4736	4263	3105	6084	5383	3905	6924	6580	6518	9327	8448	6617
β_x	7103	6403	4518	9190	8174	6181	7091	6733	6692	11775	10709	8636
β_y	580.25	652.42	511.67	436.66	421.39	344.57	249.71	254.41	231.21	436.47	442.85	407.96
β_z	244.66	232.65	191.47	228.36	213.86	180.84	151.13	146.03	113.39	-384.31	-354.64	-281.55
$\mu\beta_{calc}$	312.03	276.30	200.82	415.86	361.41	261.59	531.82	503.46	477.09	654.16	583.57	446.79
$\mu\beta_{exp}$ [31]	265			582			720			/		

Le [tableau III.2.2](#) montre également que les hyperpolarisabilités moléculaires $(\mu\beta)_{\text{calc}}$ calculées (au niveau CAM-B3LYP/6-311++G**) pour les chromophores **1-3**, variant entre 312.03×10^{-48} et 531.82×10^{-48} esu, sont en bon accord avec l'ordre expérimental de $\mu\beta$ (**1<2<3**) [\[31\]](#).

Par ailleurs, nos calculs prédisent une hyperpolarisabilité moléculaire plus élevée pour le composé conçu **4** de 564.16×10^{-48} esu (au même niveau de calcul), en indiquant une meilleure activité ONL par rapport aux trois premiers. Cela suggère que le thiazole, en raison de sa faible énergie de délocalisation [\[17\]](#), est considéré comme un groupement très efficace dans le transfert de charge.

III.2.3.3. Propriétés des états excités et modèle à deux niveaux

La description des propriétés de l'état excité est essentielle pour expliquer les effets de la nature électronique et de la position de l'hétérocycle dans le système π -conjugué sur l'hyperpolarisabilité de premier ordre. En supposant qu'un seul état excité est fortement couplé avec l'état fondamental pour contribuer à l'hyperpolarisabilité des chromophores **1-4**, et que la réponse ONL n'est dominée que par une seule composante du tenseur, β_{xxx} , alors on peut approximer la non-linéarité du second ordre par le modèle à deux niveaux [\[45\]](#) qui a été utilisé avec succès pour les chromophores ONL organiques [\[46\]](#). Ce modèle est basé sur le calcul de la variation du moment dipolaire $|\Delta\mu_{EG}|$, entre l'état fondamental et l'état excité. Pour cela, nous avons utilisé la méthode CIS (*configuration interaction singly excited*) [\[47\]](#).

Les propriétés des transitions électroniques ($S_1 \leftarrow S_0$), ($S_2 \leftarrow S_0$) et ($S_3 \leftarrow S_0$) sont récapitulées dans le [tableau III.2.3](#) avec les longueurs d'onde d'absorption maximale λ_{max} expérimentales [\[31\]](#). Les propriétés électroniques des chromophores **1-4** sont obtenues au niveau CIS/6-31G(d,p)//CAM-B3LYP/6-31G(d,p). Il s'avère que l'excitation électronique la plus intense, caractérisée par la force d'oscillateur f_{EG} la plus élevée, est obtenue pour l'un des trois premiers états excités.

III.2.3.3.1. Analyse des Orbitales Moléculaires

Afin d'élucider l'origine de la réponse ONL dans les chromophores étudiés **1-4**, nous avons étudié les propriétés de leurs orbitales moléculaires frontières.

Tableau III.2.3 Données de transitions électroniques ($S_1 \leftarrow S_0$), ($S_2 \leftarrow S_0$) et ($S_3 \leftarrow S_0$) pour les chromophores 1-4, obtenues au niveau CIS/6-31G(d,p)//CAM-B3LYP/6-31G(d,p). Energies de transition (E_{EG} , en eV), force d'oscillateur (f_{EG} , en a.u.), principales contributions OMs aux transitions électroniques en phase gazeuse et longueurs d'onde d'absorption maximale (λ_{max} , en nm). Les données expérimentales sont extraites de la référence [31].

Chromophore	Transition	Energie	f_{EG}	Contribution des OM (%)	λ_{calc}	λ_{exp}
1	S0→S1	0.87	0.0001	H→L (70) H-2→L (15)	1433.26	412
	S0→S2	4.74	0.8828	H-3→L (74)	261.71	
	S0→S3	4.99	0.0094	H→L (27) H-2→L (27)	248.47	
2	S0→S1	0.89	0.0001	H→L (67)	1392.31	428
	S0→S2	4.57	0.7673	H-3→L (79)	271.43	
	S0→S3	4.78	0.0064	H→L (30) H-2→L (23)	259.47	
3	S0→S1	3.64	1.4599	H → L (90)	340.64	413
	S0→S2	5.51	0.0044	H-4→L (72)	225.03	
	S0→S3	5.63	0.0606	H-1→L (37) H-1→L (25)	225.03	
4	S0→S1	0.62	0.0001	H→L (67)	1985.94	-
	S0→S2	4.56	0.0815	H→L (26) H-2→L (20)	271.81	
	S0→S3	4.63	0.6108	H-3→L (70) H-2→L (26)	267.97	

Le [tableau III.2.3](#) résume les principales contributions des OMs aux trois premiers états excités ainsi que les caractéristiques de transition pour les chromophores **1-4**. L'analyse des spectres d'absorption montre que la transition électronique vers l'état de transfert de charge, la plus intense est observée pour le chromophore **3**, tandis que la force d'oscillateur la moins intense est observée pour le chromophore **4**. Les résultats obtenus montrent également que les transitions électroniques HOMO→LUMO pour **3**, et HOMO-3→LUMO pour **1**, **2** et **4**, contribuent majoritairement aux valeurs d'hyperpolarisabilité.

Les graphiques des OMs HOMO-3, HOMO-2, HOMO-1 et HOMO pour les composés **1-4** dans leur état fondamental, représentés sur la [Figure III.2.2](#), montrent que les HOMO- n ($n=0-3$) sont principalement localisées sur le système π -conjugué et/ou sur le groupement électro-donneur prolinole, tandis que la densité de la LUMO est surtout concentrée sur le fragment électro-attracteur sulfonyle. En conséquence, lors de l'excitation électronique de l'état fondamental vers l'état excité, le transfert de charge se fait du donneur vers l'accepteur via le système π -conjugué qui peut aussi jouer le rôle d'électro-donneur. Ceci facilite le transfert de charge puisque les électrons ne restent pas piégés dans le système π -conjugué. Notons aussi que, les HOMO- n ($n=0-3$) et LUMO sont des OMs de type π , donc le transfert de charge entre l'état fondamental et l'état excité GS \rightarrow ES correspond essentiellement aux transitions électroniques de type $\pi\rightarrow\pi^*$.

III.2.3.3.2. Moments dipolaires de l'état fondamental et de l'état excité

La détermination des moments dipolaires moléculaires à l'état fondamental et à l'état excité est essentielle car leurs valeurs fournissent des informations sur la variation de distribution de charge électronique lors de l'excitation. En particulier, le moment dipolaire d'une molécule dans un état excité est une propriété importante qui renseigne sur les structures électroniques et géométriques de la molécule dans cet état. La transition électronique de l'état fondamental à l'état excité (état de transfert de charge) conduit à un changement important de la densité électronique de la molécule. Par conséquent, un changement important du moment dipolaire est observé pendant le processus d'excitation. Plusieurs travaux ont montré que la connaissance du moment dipolaire des molécules à l'état excité est très utile pour la conception de matériaux actifs en ONL, à l'élucidation de la nature des états excités et à la description des transformations photochimiques [\[46-48\]](#).

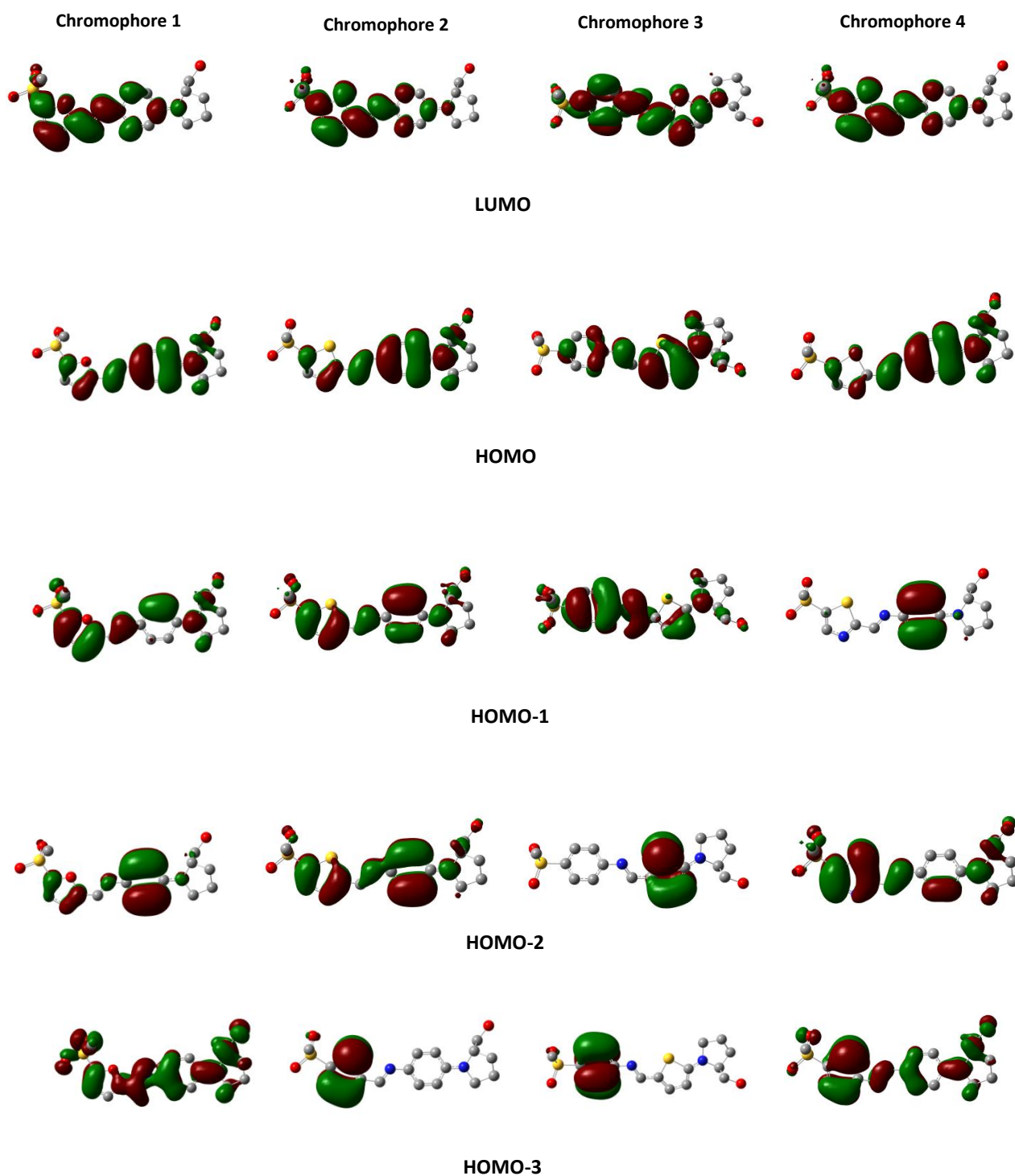


Figure III.2.2 Distributions de densités des orbitales moléculaires LUMO et HOMO- n ($n=0-3$) pour les chromophores 1-4 dans leur état fondamental. Les fonctions d'onde positives (rouge) et négatives (vert).

Les valeurs des moments dipolaires des molécules **1-4**, à l'état fondamental, μ_G , et à l'état excité, μ_E , calculées aux niveaux CAM-B3LYP/6-31G(d,p) et CIS/6-31G(d,p), respectivement, sont données dans le [tableau III.2.4](#) avec les valeurs expérimentales de $\mu\beta$. Le [tableau III.2.4](#) montre que les chromophores **1-4** possèdent des moments dipolaires assez élevés à l'état fondamental et à l'état excité, allant de 7.16 à 9.75 D et de 4.39 à 12.57 D, respectivement. La différence de moment dipolaire entre l'état fondamental et l'état excité, $\Delta\mu_{EG}$, est un paramètre important qui caractérise, entre autres, la réponse ONL des systèmes moléculaires.

Le [tableau III.2.4](#) montre que, pour les chromophores **1, 2 et 4**, le moment dipolaire est plus grand à l'état fondamental qu'à l'état excité conduisant à une valeur négative de $\Delta\mu_{EG}$. Pour le chromophore **3**, la situation est inversée ; la densité électronique à l'état fondamental est faiblement polarisée vers l'accepteur mais fortement localisée à l'état excité ce qui donne un $\Delta\mu_{EG}$ positif (voir [Figure III.2.1](#)). Cette tendance de $\Delta\mu_{EG}$ peut être aussi expliquée par une approche basée sur la topologie du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) et la distribution de charge sur la surface moléculaire des composés étudiés.

Tableau III.2.4 Moments dipolaires des composés 1-4 à l'état fondamental (μ_G , D), à l'état excité (μ_E , D) et leurs différences ($\Delta\mu_{EG}$, D) en phase gazeuse calculés au niveau CIS/6-31G(d,p)//CAM-B3LYP/6-31G(d,p). Les valeurs de $\mu\beta_{exp}$ (in 10^{48} esu) sont mesurées par la technique EFISH [31].

chromophores	μ_G	μ_E	$ \Delta\mu_{EG} $	$\mu\beta_{exp}$
1	7.16	5.63	1.53	265
2	7.51	5.44	2.07	582
3	9.75	12.57	2.81	720
4	7.88	4.39	3.49	-

Le [tableau III.2.4](#) montre que les valeurs calculées de $\Delta\mu_{EG}$ s'accordent bien avec celles de $\mu\beta$ expérimentales. En effet, les valeurs de $\Delta\mu_{EG}$ augmentent suivant la séquence :

$$\Delta\mu_{EG} (1) = 1.53 \text{ D} < \Delta\mu_{EG} (2) = 2.07 \text{ D} < \Delta\mu_{EG} (3) = 2.81 \text{ D}$$

Notons aussi que la valeur la plus élevée de $\Delta\mu_{EG}$ pour le composé **4** (3.49 D), indique un changement considérable de la densité électronique lors de l'excitation électronique et suggère une grande activité ONL pour ce composé conçu. Ainsi, selon le modèle TLM, les valeurs

élevées de β pour les chromophores **1-4** sont dues essentiellement à la contribution de $\Delta\mu_{EG}$. Par conséquent, selon les valeurs de $|\Delta\mu_{EG}|$, l'hyperpolarisabilité des chromophores **1-4** augmente suivant l'ordre : **1 < 2 < 3 < 4**. En conclusion, comparé aux composés **1-3**, le colorant **4** peut être considéré comme un matériau ONL potentiel.

III.2.3.3.3. Potentiel électrostatique moléculaire

Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) en un point r , est le potentiel $V(r)$ créé dans l'espace moléculaire par l'ensemble de ses particules chargées [49]. Il est défini comme le travail nécessaire pour amener l'unité de charge positive de l'infini au point r . L'énergie d'interaction électrostatique entre une charge ponctuelle q située en r et la molécule, égale $qV(r)$. Au potentiel électrostatique contribuent à la fois, les noyaux et les électrons qui sont considérés comme des charges ponctuelles. Au contraire, la densité électronique ne reflète que la distribution électronique. Le potentiel électrostatique dû aux M noyaux est donné par l'équation:

$$V_{nucl}(r) = \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|r-R_A|} \quad (\text{III.2.1})$$

où Z_A représente la charge du noyau A situé à la position R_A , $|r-R_A|$ est la distance entre le point r et le noyau en position R_A .

Le potentiel dû aux électrons est obtenu à partir de l'intégrale de la densité électronique :

$$V_{elect}(r) = - \int \frac{\rho(r')dr'}{|r'-r|} \quad (\text{III.2.2})$$

où $|r'-r|$ correspond à la position relative de la densité électronique $\rho(r')$ par rapport au point de référence r .

En tenant compte de l'ensemble des noyaux et des électrons, le potentiel électrostatique total s'écrit comme la somme des deux contributions nucléaire et électronique :

$$V(r) = \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|R_A-r|} - \int \frac{\rho(r')dr'}{|r'-r|} \quad (\text{III.2.3})$$

Le MEP est usuellement calculé sur la surface de la molécule, i.e. une surface d'isodensité (typiquement 0,001 u.a.) qui permet de refléter les principales caractéristiques d'une molécule, les doublets non-liants et l'anisotropie de la densité électronique.

Les cartes du MEP pour les composés **1-4** sont illustrées sur la [figure III.2.1](#). Ces graphiques représentent la distribution des charges électrostatiques sur la surface moléculaire. Les régions moléculaires polarisées négativement sont colorées en rouge, elles désignent les régions riches en charges électrostatiques. Les régions moléculaires polarisées positivement sont colorées en bleu, elles désignent les régions pauvres en charges électrostatiques. Les valeurs du MEP pour les composés **1-4** à l'état fondamental et à l'état excité, ont été représentées par un spectre de couleurs situées entre deux limites extrêmes, la limite inférieure (négative) et la limite supérieure (positive).

Les valeurs calculées du MEP varient de $\pm 9.376 \times 10^{-2}$, $\pm 9.593 \times 10^{-2}$, $\pm 9.861 \times 10^{-2}$ et $\pm 9.142 \times 10^{-2}$ à l'état fondamental jusqu'à $\pm 8.888 \times 10^{-2}$, $\pm 8.799 \times 10^{-2}$, $\pm 10.04 \times 10^{-2}$ et $\pm 8.461 \times 10^{-2}$ à l'état excité, respectivement. C'est-à-dire, au cours de l'excitation GS→ES, on note une diminution du MEP (-0.488×10^{-2} , -0.794×10^{-2} et -0.681×10^{-2}) dans les composés **1**, **2** et **4** et une augmentation de MEP ($+0.179$) dans le composé **3** (voir [Figure III.2.1](#)). Ce qui est en parfait accord avec les variations des moments dipolaires entre l'état fondamental GS et l'état excité (ES).

III.2.3.4. Indices d'aromaticité

L'aromaticité est un concept important en chimie-physique organique. Elle joue un rôle fondamental dans l'interprétation de la structure, la stabilité et la réactivité des molécules [50]. En effet, la stabilité de certaines structures moléculaires ainsi que de nombreux succès ou échecs de réactions chimiques et changements dans les enthalpies d'activation ou de réaction sont attribués à un gain ou une perte d'aromaticité. L'aromaticité n'est pas une quantité observable; c'est pourquoi plusieurs indices ont été définis pour évaluer le caractère aromatique des molécules en fonction de leurs propriétés structurales, magnétiques et énergétiques. Dans ce chapitre, nous avons étudié l'aromaticité des cycles constituant le système π -conjugué dans les chromophores **1-4** en utilisant les indices HOMA [51], de *Bird* [52] et PDI [53] qui ont l'avantage d'être des indices locaux. Un indice local d'aromaticité, pour

chacun des cycles d'un système polycyclique, étant plus utile qu'un indice global pour l'ensemble de la molécule lorsque les grands systèmes polycycliques sont étudiés.

a- L'indice HOMA (harmonic oscillator model of aromaticity)

Le modèle d'oscillateur harmonique de l'indice d'aromaticité HOMA, fondé sur des critères structuraux, est parmi les indices les plus répandus et les plus efficaces. L'indice HOMA mesure l'aromaticité d'un cycle en se basant sur les longueurs de liaison de ce cycle.

Il est défini selon *Kruszewski* et *Krygowski* [51] par l'expression :

$$HOMA = 1 - \frac{\alpha}{N} \sum_{i=1}^N (R_{opt} - R_i)^2 \quad (\text{III.2.4})$$

où N est le nombre de liaisons considérées, α et R_{opt} sont des constantes empiriques pré-calculées pour chaque paire d'atomes (1,388 et 1,334Å pour les liaisons C-C et C-N respectivement). R_i est une longueur de liaison considérée (*running bond length*).

- Si HOMA=1, cela signifie que les longueurs de liaisons sont toutes égales à la valeur optimale R_{opt} , et donc le cycle est entièrement aromatique (*plan et $4n+2$ électrons- π*).
- Si HOMA=0, cela signifie que le cycle est non-aromatique (*non plan et $4n+2$ électrons- π*).
- Si HOMA <0, alors le cycle est anti-aromatique (*$4n$ électrons- π*).

En d'autres termes, l'aromaticité augmente lorsque la valeur de HOMA se rapproche de 1. La diminution de la valeur de HOMA de 1 à 0 signifie qu'il y a moins de conjugaison, et une valeur de HOMA inférieure à 0,5 signifie que le cycle est soit anti-aromatique, soit non-aromatique.

b- L'indice de Bird (I)

L'indice de *Bird* [52] est une autre quantité basée sur la géométrie moléculaire et utilisée pour mesurer le degré d'aromaticité. L'indice de *Bird* est basé sur le degré d'uniformité statistique des ordres de liaisons formant le cycle.

-Les ordres de liaisons N, sont calculés à partir des longueurs de liaisons R, en utilisant la formule dite de *Gordy* :

$$N = \frac{a}{R^2} - b \quad (\text{III.2.5})$$

où les constantes a et b sont pré-calculées pour chaque type de liaison, à partir des valeurs des rayons covalents et des électronégativités.

-Le coefficient de variation V des ordres de liaisons dans un hétérocycle particulier est donné par l'expression :

$$V = \frac{100}{\bar{N}} \sqrt{\frac{\sum_i (N_i - \bar{N})^2}{n}} \quad (\text{III.2.6})$$

où \bar{N} est la moyenne arithmétique des différents ordres de liaisons, N , et n est le nombre total de liaisons dans le cycle.

-Dans un hétérocycle totalement délocalisé, $V=0$ alors que pour une forme de *Kékulé* non délocalisée avec alternance de liaisons simples et doubles, la valeur de V dépend du système cyclique. Ainsi pour un hétérocycle à cinq chaînons $V_k=35$, et pour un hétérocycle à six chaînons $V_k=33.3$, et pour les systèmes contenant des cycles à cinq et six chaînons fusionnés, $V_k=35$. Afin de placer les valeurs de V sur une échelle plus pratique de 0 à 35, le V calculé est substitué dans la formule de l'indice de Bird tel que:

$$I = 100 \left[1 - \frac{V}{V_k} \right] \quad (\text{III.2.7})$$

Plus l'indice de *Bird* est proche de 100, plus l'aromaticité est forte.

c- L'indice PDI (*para-delocalization index*)

L'indice de para-délocalisation, PDI [53] est une autre quantité utilisée pour mesurer l'aromaticité et n'est applicable que pour les cycles à six chaînons. C'est un critère électronique basé sur le fait que l'aromaticité est liée à la distribution délocalisée des électrons- π du cycle. *Bader* et ses collaborateurs [54] ont montré que la délocalisation de la densité électronique dans le benzène est plus grande entre les carbones para-apparentés $\delta(\text{C-C})_p=0,10$ électrons, qu'entre les atomes de carbone situés en position méta, $\delta(\text{C-C})_m=0,07$ électrons, malgré que la distance entre les atomes de carbone est plus courte dans ce dernier cas. Le PDI est défini comme la moyenne de tous les indices de délocalisation δ des atomes de carbone para-reliés dans un cycle à six chaînons donné, selon la formule suivante :

$$PDI = \frac{\delta(1,4) + \delta(2,5) + \delta(3,6)}{3} \quad (\text{III.2.8})$$

Evidemment, plus l'indice PDI est grand, plus la délocalisation est importante et plus l'aromaticité est forte.

Les valeurs des indices d'aromaticité calculées au niveau CAM-B3LYP/6-31G(d,p), pour les chromophores **1-4** sont récapitulées dans le [Tableau III.2.4](#). Nous avons trouvé que ces indices sont fortement corrélés pour les systèmes étudiés.

-Les trois indices d'aromaticité HOMA, de *Bird* et PDI calculés pour le cycle benzénique lié au groupement donneur, diminuent suivant l'ordre **1 > 2 > 4**. Cela signifie que l'aromaticité du cycle diminue, ce qui facilite le transfert de charge et augmente l'hyperpolarisabilité du chromophore dans le sens **1 < 2 < 4**.

-d'autre part, les deux indices d'aromaticité HOMA et de *Bird* calculés pour l'hétérocycle (thiophène) diminuent aussi dans les chromophores **2** et **3** (**2 > 3**) ce qui est accord avec la tendance des hyperpolarisabilités moléculaires $\mu\beta$ (**2**) < $\mu\beta$ (**3**).

Tableau III.2.5 Indices d'aromaticité HOMA (Harmonic Oscillator Measure of Aromaticity), de *Bird* (I) et PDI (Para-delocalisation Index) calculés au niveau CAM-B3LYP/6-31G(d,p).

<i>Par rapport au même cycle benzénique lié au donneur</i>			
Chromophore	HOMA	Bird	PDI
1	0,955342	91,172821	0,082926
2	0,954960	91,094262	0,082772
4	0,944976	89,870429	0,080142
<i>Par rapport au même hétérocycle (thiophène)</i>			
2	0,811286	58,592305	-
3	0,775044	54,280831	-

III.2.4. Conclusions

Dans cette partie, nous avons utilisé les méthodes LC-DFT appropriées et réputées pour le calcul des propriétés électroniques, optiques linéaires et non linéaires d'une série de chromophores **1-4**, à base d'imine et contenant un hétérocycle dans le système π -conjugué. Les hyperpolarisabilités moléculaires, $\mu\beta$, calculées aux niveaux CAM-B3LYP, ω B97XD et LC- ω PBE//CAM-B3LYP/6-31G(d,p) augmentent selon l'ordre : **1** < **2** < **3** < **4** conformément avec les résultats expérimentaux disponibles pour les composés **1-3**.

Les résultats obtenus montrent que le remplacement de l'hétérocycle furane directement lié au groupement accepteur par le thiophène, fait augmenter la réponse ONL ($\mu\beta(\mathbf{1}) < \mu\beta(\mathbf{2})$). De plus, on peut encore améliorer la réponse ONL en insérant le thiophène du côté du groupement donneur au lieu de l'accepteur ($\mu\beta(\mathbf{2}) < \mu\beta(\mathbf{3})$). D'autre part, nos résultats montrent qu'en remplaçant le thiophène dans le composé **2** par le thiazole (hétérocycle moins délocalisé) dans le composé **4** conduit à une forte augmentation de l'hyperpolarisabilité ($\mu\beta(\mathbf{2}) < \mu\beta(\mathbf{4})$). Ainsi, comparé aux dérivés synthétisés **1-3**, le composé **4** contenant le thiazole dans son système π -conjugué, présente une hyperpolarisabilité plus élevée. Par conséquent, comparé aux cycles furane ou thiophène, le thiazole sera très efficace dans le transfert de charge, s'il est convenablement inséré dans le système π -conjugué. En conclusion, la nature électronique et la position des hétérocycles à cinq chaînons, jouent un rôle crucial dans la détermination de la réponse ONL des chromophores étudiés.

Les résultats présentés dans ce chapitre montrent également que, après excitation électronique, des changements importants de structure géométrique se produisent dans les composés étudiés. Ces changements concernent principalement la chaîne conjuguée (de transfert de charge) où toutes les liaisons CC et CN se sont raccourcies ou allongées pendant l'excitation, conduisant à des changements importants des moments dipolaires.

Les propriétés des états excités, calculées pour les composés **1-4**, montrent que le modèle à deux niveaux, basé sur la variation du moment dipolaire $|\Delta\mu_{EG}|$, permet d'expliquer et de reproduire l'ordre **1** < **2** < **3** < **4** prévu pour $\mu\beta$. Par conséquent, le composé conçu **4** serait un candidat ONL très prometteur.



Références bibliographiques

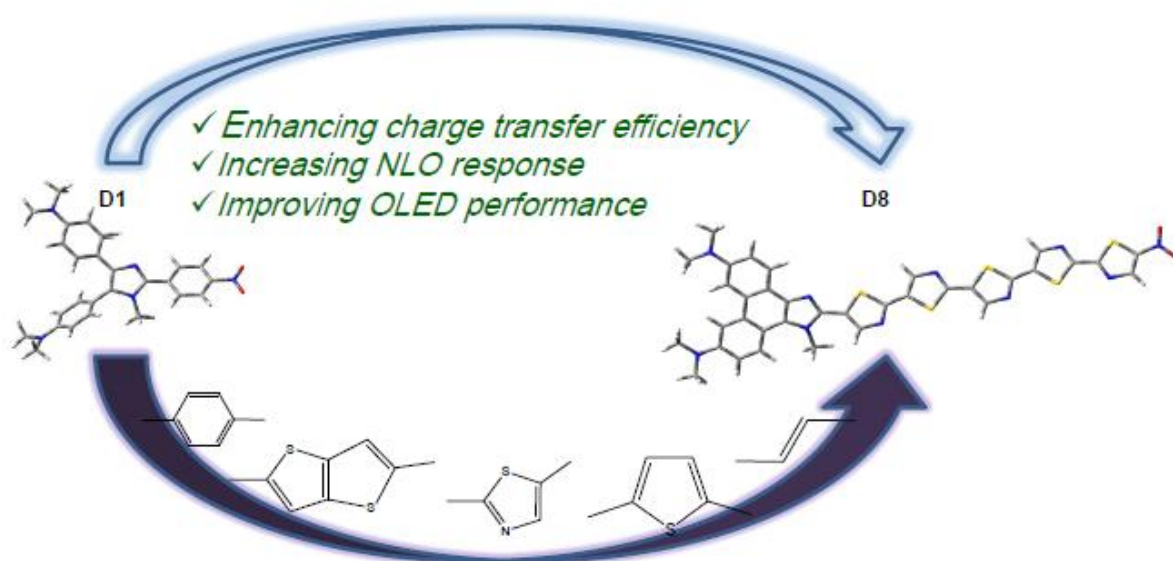
1. Powers PE, Haus JW (2017) *Fundamentals of nonlinear optics*. CRC press
2. Dalton LR, Harper AW, Ghosn R, et al (2002) *Synthesis and Processing of Improved Organic Second-Order Nonlinear Optical Materials for Applications in Photonics*. Chem Mat 7:1060-1081 <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cm00054a006>
3. Lee W, Jeong S, Lee C, et al (2017) *Organic Photovoltaics: Self-Organization of Polymer Additive, Poly(2-vinylpyridine) via One-Step Solution Processing to Enhance the Efficiency and Stability of Polymer Solar Cells*. Advanced Energy Materials 7. <https://doi.org/10.1002/aenm.201770091>
4. Mei J, Diao Y, Appleton AL, et al (2013) *Integrated Materials Design of Organic Semiconductors for Field-Effect Transistors*. J Am Chem Soc 135:6724–6746. <https://doi.org/10.1021/ja400881n>
5. Chemla DS (2012) *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals V1*. Elsevier
6. Liu J, Gao W, Kityk IV, et al (2015) *Optimization of polycyclic electron-donors based on julolidinyl structure in push–pull chromophores for second order NLO effects*. Dyes and Pigments 122:74–84. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.06.007>
7. Alain V, Rédoglia S, et al (1999) *Elongated push–pull diphenylpolyenes for nonlinear optics: molecular engineering of quadratic and cubic optical nonlinearities via tuning of intramolecular charge transfer*. Chemical Physics 245:51-71. [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(99\)00073-7](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(99)00073-7)
8. Krawczyk P (2010) *DFT study of linear and nonlinear optical properties of donor-acceptor substituted stilbenes, azobenzenes and benzilideneanilines*. J Mol Model 16:659–668. <https://doi.org/10.1007/s00894-009-0623-x>
9. Kara Zaitri L, Mekelleche SM (2020) *Computational study of linear and nonlinear optical properties of substituted thiophene imino dyes using long-range corrected hybrid DFT methods*. Molecular Physics 118:1618508. <https://doi.org/10.1080/00268976.2019.1618508>
10. Coe BJ (2006) *Switchable Nonlinear Optical Metallochromophores with Pyridinium Electron Acceptor Groups*. Acc Chem Res 39:383–393. <https://doi.org/10.1021/ar050225k>
11. Li Q, Lu C, Zhu J, et al (2008) *Nonlinear Optical Chromophores with Pyrrole Moieties as the Conjugated Bridge: Enhanced NLO Effects and Interesting Optical Behavior*. J Phys Chem B 112:4545–4551. <https://doi.org/10.1021/jp0768322>
12. Martínez de Baroja N, Garín J, Orduna J, et al (2012) *Synthesis, Characterization, and Optical Properties of 4H-Pyran-4-ylidene Donor-Based Chromophores: The Relevance of the Location of a Thiophene Ring in the Spacer*. J Org Chem 77:4634–4644. <https://doi.org/10.1021/jo300373m>
13. Breitung EM, Shu C-F, McMahon RJ (2000) *Thiazole and Thiophene Analogues of Donor–Acceptor Stilbenes: Molecular Hyperpolarizabilities and Structure–Property Relationships*. J Am Chem Soc 122:1154–1160. <https://doi.org/10.1021/ja9930364>
14. Gilchrist TL (1992) *Heterocyclic chemistry*. Longman Scientific & Technical, Harlow, Essex
15. Wu W, Ye C, Wang D (2003) *Design and syntheses of efficient and thermally stable diamino chromophores for NLO application*. Arkivoc 2:59–69

16. Islam N, Chimni SS (2016) *DFT investigation on nonlinear optical (NLO) properties of novel borazine derivatives*. Computational and Theoretical Chemistry 1086:58–66.
<https://doi.org/10.1016/j.comptc.2016.04.016>
17. Albert IDL, Marks TJ, Ratner MA (1997) *Large Molecular Hyperpolarizabilities. Quantitative Analysis of Aromaticity and Auxiliary Donor–Acceptor Effects*. J Am Chem Soc 119:6575–6582.
<https://doi.org/10.1021/ja962968u>
18. Raposo MMM, Fonseca AMC, Castro MCR, et al (2011) *Synthesis and characterization of novel diazenes bearing pyrrole, thiophene and thiazole heterocycles as efficient photochromic and nonlinear optical (NLO) materials*. Dyes and Pigments 91:62–73.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.02.012>
19. Zyss J (2013) *Molecular nonlinear optics: materials, physics, and devices*. Academic press
20. Vydrov OA, Heyd J, Krukau AV, Scuseria GE (2006) *Importance of short-range versus long-range Hartree-Fock exchange for the performance of hybrid density functionals*. J Chem Phys 125:074106.
<https://doi.org/10.1063/1.2244560>
21. Garza AJ, Osman OI, Asiri AM, Scuseria GE (2015) *Can Gap Tuning Schemes of Long-Range Corrected Hybrid Functionals Improve the Description of Hyperpolarizabilities?* J Phys Chem B 119:1202–1212. <https://doi.org/10.1021/jp507226v>
22. Yanai T, Tew DP, Handy NC (2004) *A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP)*. Chemical Physics Letters 393:51–57.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.06.011>
23. Iikura H, Tsuneda T, Yanai T, Hirao K (2001) *A long-range correction scheme for generalized-gradient-approximation exchange functionals*. J Chem Phys 115:3540–3544.
<https://doi.org/10.1063/1.1383587>
24. Savin A, Flad H-J (1995) *Density functionals for the Yukawa electron-electron interaction*. International Journal of Quantum Chemistry 56:327–332. <https://doi.org/10.1002/qua.560560417>
25. Derrar SN, Sekkal-Rahal M, Derreumaux P, Springborg M (2014) *Theoretical study of the NLO responses of some natural and unnatural amino acids used as probe molecules*. J Mol Model 20:2388. <https://doi.org/10.1007/s00894-014-2388-0>
26. Marder SR, Beratan DN, Cheng L-T (1991) *Approaches for Optimizing the First Electronic Hyperpolarizability of Conjugated Organic Molecules*. Science 252:103–106.
<https://doi.org/10.1126/science.252.5002.103>
27. Garza AJ, Scuseria GE, Khan SB, Asiri AM (2013) *Assessment of long-range corrected functionals for the prediction of non-linear optical properties of organic materials*. Chemical Physics Letters 575:122–125. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.04.081>
28. Song J-W, Watson MA, Sekino H, Hirao K (2008) *Nonlinear optical property calculations of polyynes with long-range corrected hybrid exchange–correlation functionals*. J Chem Phys 129:024117.
<https://doi.org/10.1063/1.2936830>
29. Chou S-SP, Sun D-J, Lin H-C, Yang P-K (1996) *Second-order nonlinearities and crystal structures of methylsulfonyl- and phenylsulfonyl-substituted thiophene imino dyes*. Chemical Communications 1045–1046

30. Chou S-SP (2001) *Synthesis of novel sulfonyl-substituted pyrrole chromophores for second-order nonlinear optics*. Tetrahedron Letters 42:1309–1311. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)02232-2](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)02232-2)
31. Chou S-SP, Sun D-J, Huang J-Y, et al (1996) *Synthesis of sulfone-substituted thiophene chromophores for second-order nonlinear optics*. Tetrahedron Letters 37:7279–7282. [https://doi.org/10.1016/0040-4039\(96\)01648-6](https://doi.org/10.1016/0040-4039(96)01648-6)
32. Schmidt K, Leclercq A, Zojer E, et al (2008) *Order of Magnitude Effects of Thiazole Regioisomerism on the Near-IR Two-Photon Cross-Sections of Dipolar Chromophores*. Advanced Functional Materials 18:794–801. <https://doi.org/10.1002/adfm.200701177>
33. Beverina L, Fu J, Leclercq A, et al (2005) *Two-Photon Absorption at Telecommunications Wavelengths in a Dipolar Chromophore with a Pyrrole Auxiliary Donor and Thiazole Auxiliary Acceptor*. J Am Chem Soc 127:7282–7283. <https://doi.org/10.1021/ja050688l>
34. Wang Y-K, Shu C-F, Breitung EM, McMahan RJ (1999) *Synthesis and characterization of thiazole-containing chromophores for second-order nonlinear optics*. Journal of Materials Chemistry 9:1449–1452. <https://doi.org/10.1039/A900820I>
35. Liu C-G, Qiu Y-Q, Su Z-M, et al (2008) *Computational Study on Second-Order Nonlinear Response of a Series of Two-Dimensional Carbazole-Cored Chromophores*. J Phys Chem C 112:7021–7028. <https://doi.org/10.1021/jp0762673>
36. Metzger JV (1979) The chemistry of heterocyclic compounds, thiazole and its derivatives
37. Oudar JL, Chemla DS (1977) *Hyperpolarizabilities of the nitroanilines and their relations to the excited state dipole moment*. J Chem Phys 66:2664–2668. <https://doi.org/10.1063/1.434213>
38. Gaussian 09, Revision A. 02 (2009), Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson GA, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian HP, Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G., Clemente F, Sonnenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery JA, Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin KN, Staroverov VN, Keith T, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam JM, Klene M, Knox JE, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Martin RL, Morokuma K, Zakrzewski VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich S, Daniels AD, Farkas O, Foresman JB, Ortiz JV, Cioslowski J, Fox DJ, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
39. Savin A, Flad H-J (1995) *Density functionals for the Yukawa electron-electron interaction*. International Journal of Quantum Chemistry 56:327–332. <https://doi.org/10.1002/qua.560560417>
40. Sponitsky KYu, Tafur S, Masunov AE (2008) *Applicability of hybrid density functional theory methods to calculation of molecular hyperpolarizability*. J Chem Phys 129:044109. <https://doi.org/10.1063/1.2936121>
41. Zhang X-H, Wang L-Y, Zhai G-H, et al (2009) *The absorption, emission spectra as well as ground and excited states calculations of some dimethine cyanine dyes*. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM 906:50-55. <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2009.03.031>
42. Momicchioli F, Ponterini G, Vanossi D (2008) *First- and Second-Order Polarizabilities of Simple Merocyanines. An Experimental and Theoretical Reassessment of the Two-Level Model*. J Phys Chem A 112:11861-11872. <https://doi.org/10.1021/jp8080854>

43. Bureš F (2014) *Fundamental aspects of property tuning in push–pull molecules*. RSC Advances 4:58826–58851. <https://doi.org/10.1039/C4RA11264D>
44. Hales JM, Barlow S, Kim H, et al (2014) *Design of Organic Chromophores for All-Optical Signal Processing Applications*. Chem Mater 26:549–560. <https://doi.org/10.1021/cm402893s>
45. Oudar JL (1977) *Optical nonlinearities of conjugated molecules. Stilbene derivatives and highly polar aromatic compounds*. J Chem Phys 67:446–457. <https://doi.org/10.1063/1.434888>
46. Inamdar SR, Nadaf YF, Mulimani BG (2003) *Ground and excited state dipole moments of exalite 404 and exalite 417 UV laser dyes determined from solvatochromic shifts of absorption and fluorescence spectra*. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM 624:47–51. [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(02\)00734-0](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(02)00734-0)
47. Khan MU, Khalid M, Ibrahim M, et al (2018) *First Theoretical Framework of Triphenylamine–Dicyanovinylene-Based Nonlinear Optical Dyes: Structural Modification of π -Linkers*. J Phys Chem C 122:4009–4018. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b12293>
48. Florindo PR, Costa PJ, Piedade MFM, Robalo MP (2017) *pH-Switchability and Second-Order Nonlinear Optical Properties of Monocyclopentadienylruthenium(II)/iron(II) Tetrazoles/Tetrazolates: Synthesis, Characterization, and Time-Dependent Density Functional Theory Calculations*. Inorg Chem 56:6849–6863. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00138>
49. Leach A (2001) *Molecular Modelling: Principles and Applications*, 2nd Edition, Glaxo Smith Kline Research and Development Ltd, UK.
50. Schleyer P von R (2001) *Introduction: Aromaticity*. Chem Rev 101:1115–1118. <https://doi.org/10.1021/cr0103221>
51. Kruszewski J, Krygowski TM (1972) *Definition of aromaticity basing on the harmonic oscillator model*. Tetrahedron Letters 13:3839–3842. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)94175-9](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)94175-9)
52. Bird CW (1985) *A new aromaticity index and its application to five-membered ring heterocycles*. Tetrahedron 41:1409–1414. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)96543-3](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)96543-3)
53. Poater J, Fradera X, Duran M, Solà M (2003) *The Delocalization Index as an Electronic Aromaticity Criterion: Application to a Series of Planar Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. Chemistry – A European Journal 9:400–406. <https://doi.org/10.1002/chem.200390041>
54. Bader RFW (1985) *Atoms in molecules*. Acc Chem Res 18:9–15. <https://doi.org/10.1021/ar00109a003>

**Etude par DFT et TD-DFT de la réponse ONL quadratique
et l'activité optoélectronique dans les chromophores
push-pull à base d'imidazole**



Résumé

Une étude théorique d'une série de chromophores en forme Y et à base d'imidazole, **D1-D8**, est menée pour décrire leurs propriétés optiques linéaires, non linéaires, de fluorescence et de transport de charge. Les calculs sont effectués à l'aide des méthodes DFT et TD-DFT en utilisant les fonctionnelles CAM-B3LYP et M06-2X. L'analyse FMO révèle, qu'à l'état fondamental, la HOMO est localisée sur le groupement électro-donneur 4,5-diméthylanilino et sur le noyau aromatique imidazole, tandis que la LUMO s'étend sur tout le système π -conjugué et sur le groupement électro-accepteur nitro NO₂. Les transitions électroniques verticales indiquent que le transfert de charge est intramoléculaire. Les longueurs d'onde d'absorption maximales et de fluorescence calculées montrent que la couleur de la lumière émise par les chromophores dépend de la taille et de la nature électronique du système π -conjugué (π -linker) situé en position C2 du noyau aromatique imidazole. Les hyperpolarisabilités calculées montrent que l'allongement du système π -conjugué par des unités polarisables, comme les doubles liaisons ou les cycles (hétéro)aromatiques, a un effet bathochrome sur la bande d'absorption, dû au transfert de charge et augmente considérablement la réponse non linéaire. Les énergies de réorganisation calculées indiquent que les composés étudiés sont des matériaux de transport de trous plutôt que des transporteurs d'électrons. Enfin, notons que les composés **D7** et **D8**, avec des hyperpolarisabilités très élevées, peuvent être considérés comme des candidats prometteurs dans les dispositifs ONL ; tandis que **D5** et **D8** avec des propriétés intéressantes de luminescence et de transport de trous, peuvent être utilisés pour la conception des diodes électroluminescentes organiques (OLED) dans les écrans et les dispositifs d'éclairage.

III.3.1.Introduction

Les colorants organiques sont largement étudiés [1] parce que généralement faciles à synthétiser. Ils présentent une résistance chimique élevée, une bonne robustesse thermique, une large plage de transparence optique, des seuils de dommage optique élevés et une bonne solubilité dans la majorité des solvants organiques [2,3]. C'est pourquoi, ils sont recommandés dans la conception des dispositifs pour les télécommunications, le stockage de données optiques et dans le domaine optoélectronique comme les diodes électroluminescentes (OLED) et les cellules photovoltaïques organiques [4,5]. Notons que, la réponse optique linéaire et non linéaire de la molécule ainsi que l'efficacité du transport de charge au sein des couches organiques jouent un rôle crucial dans ces applications [6,7].

Au cours des dernières décennies, une attention particulière a été portée et des progrès considérables ont été réalisés dans la conception et le développement de nouveaux systèmes organiques *push-pull* [8] avec des propriétés luminescentes et/ou des susceptibilités ONL élevées [9-11]. Un chromophore organique *push-pull* typique se compose d'un groupement électro-donneur D et un électro-accepteur A reliés par un système π -conjugué [12]. Cet arrangement D- π -A assure un transfert de charge intramoléculaire (ICT) efficace entre les groupements donneur et accepteur et génère un système dipolaire qui lui permet une absorption optique intense et à faible énergie. Les chromophores avec deux groupements donneurs (D_2 - π -A) présentent un transfert de charge intramoléculaire encore meilleur, comparé aux molécules D- π -A avec un seul groupe donneur [13].

De nombreuses études expérimentales et théoriques menées au cours des dernières décennies ont montré que des hyperpolarisabilités moléculaires optimales peuvent être obtenues si on arrive à contrôler la nature électronique et la longueur du système π -conjugué [14,15] et/ou la force des groupements donneur/accepteur [16]. En particulier, la relation structure-propriétés indique que l'hyperpolarisabilité moléculaire dépend des éléments constitutifs du système π , tels que les cycles (hétéro)aromatiques et les fragments

à double liaison [9]. En particulier, il s'est avéré que l'imidazole est un noyau hétéroaromatique très efficace pour le transfert de charge [17-19].

Les molécules à base d'imidazole ont généralement des groupements électro-donneurs/accepteurs liés par un système π -conjugué pour former deux classes principales de chromophores à transfert de charge en forme Y (YCTC) [20]. Dans la classe désignée par A- π -IM-(π -D)₂, l'accepteur est lié en position C2 de l'imidazole via un pont supplémentaire et deux donneurs périphériques sont liés en positions C4 et C5 de l'imidazole. Dans la seconde classe, notée D- π -IM-(π -A)₂, l'orientation est inversée avec un donneur et deux accepteurs. Citons en particulier, les dérivés du 4,5-diméthyl-anilinoimidazole qui ont été largement utilisés comme systèmes aromatiques appropriés et robustes dans la conception de chromophores à transfert de charge [21,22]. De plus, ces matériaux présentent des moments dipolaires élevés, des non-linéarités importantes et conservent leur ordre polaire même à haute température [23]. En outre, il a été constaté que les chromophores basés sur le noyau imidazole ont été largement étudiés pour leurs propriétés de photoluminescence et émissions de lumière bleue, ce qui permet leur utilisation comme couches actives dans les OLEDs [24].

Dans cette partie, les méthodes DFT [25] et TD-DFT [26] ont été utilisées pour rationaliser les effets de la nature électronique et de la longueur du système π -conjugué sur les propriétés optiques linéaires, non linéaires et de transport de charge dans une série de dérivés de triarylimidazole substitués **D1-D3** (Schéma III.3.1a) ainsi que des dérivés d'imidazole planarisés, phénanthro[9,10]imidazoles **D4-D8** (Schéma III.3.1b). Moylan et al. [23] ont trouvé que la formation d'un noyau de phénanthrène augmente considérablement l'hyperpolarisabilité moléculaire quadratique [21].

Le chromophore **D1** [27] est le 2,4,5-triarylimidazole substitué par un groupement électrodonneur (NMe₂) en position para des cycles 4-aryle et 5-aryle et un groupe électroattracteur (NO₂) en position para du cycle 2-aryle. Par rapport à **D1**, les positions des groupes donneurs/accepteurs sont inversées en **D2**. Le composé **D3** étudié par Pokladko-Kowar et al. [28], est obtenu en insérant le groupement éthylène-phényle au système π -conjugué de **D1**. Le composé **D4**, est le phénylphénanthro[9,10]imidazole 3,6-disubstitué, c'est l'analogie planaire de **D1**. Dans les dérivés du phénanthro[9,10]imidazole **D5-D8**, le groupement NO₂ est lié au noyau imidazole via divers systèmes π -conjugués où des doubles liaisons ainsi que des cycles (hétéro)aromatiques sont introduits (voir Schéma III.3.1a-b).

Notre objectif est d'étudier les propriétés électroniques et optiques d'une série de chromophores **D1-D8**, en forme Y (YCTC), afin de concevoir de nouveaux composés à base d'imidazole avec des hyperpolarisabilités moléculaires plus élevées, une plus forte luminescence avec une couleur qu'on peut contrôler, ainsi que des caractéristiques de transport de charge élevées pour les dispositifs NLO et OLED.

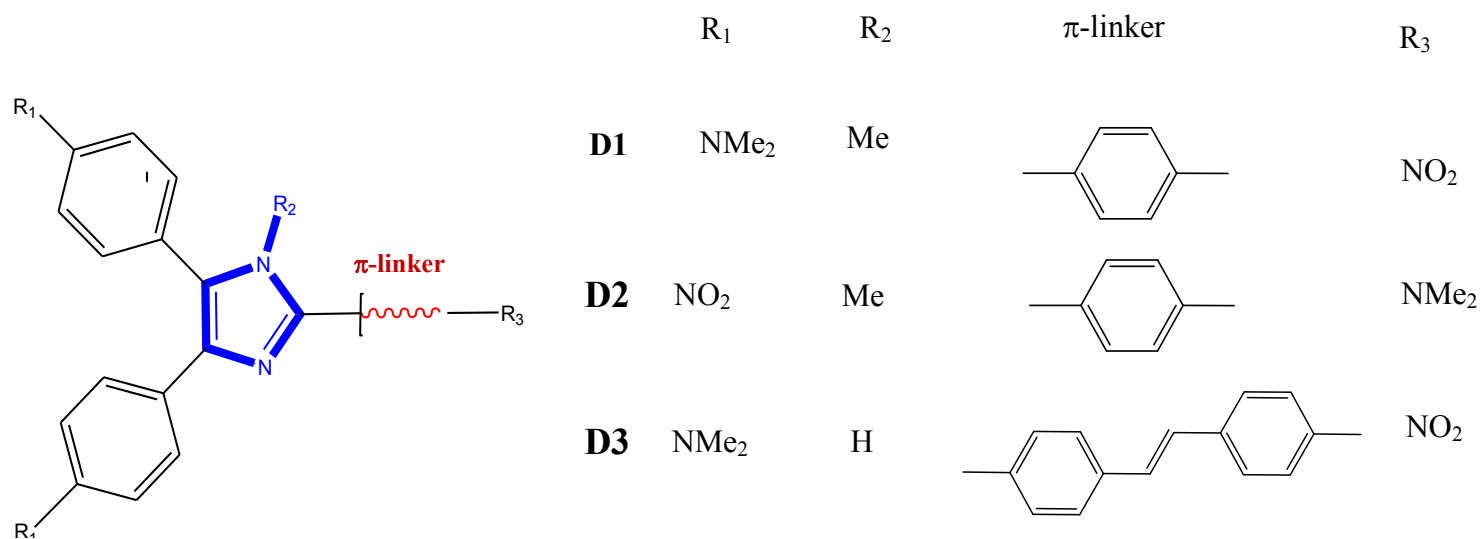


Schéma III.3.1a : Structures chimiques des chromophores D1-D3

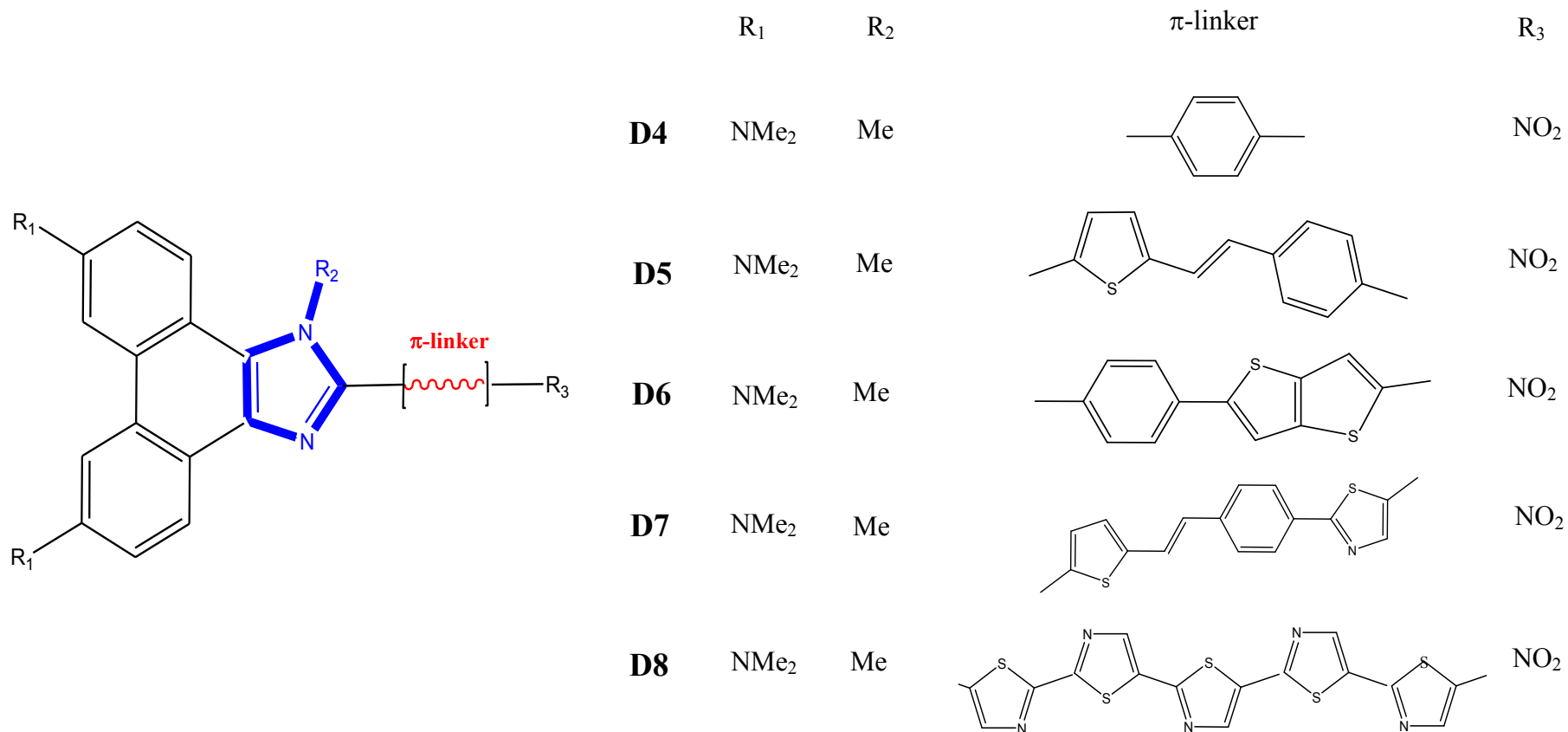


Schéma III.3.1b : Structures chimiques des chromophores D4-D8

III.3.2. Méthodologie de calculs

- Les géométries d'équilibre en phase gaz pour les chromophores **D1-D8** ont été optimisées, sans aucune contrainte sur la symétrie, en utilisant l'algorithme de *Berny* [29] et la base standard 6-31G(d,p) [30] implémentés dans le programme Gaussian 09 [31].
- Le logiciel GaussView 5 a été utilisé pour générer et visualiser les structures moléculaires.
- L'absence de fréquences imaginaires a été confirmée par le calcul de fréquences vibrationnelles.
- A l'état fondamental (S0), les géométries ont été optimisées à l'aide de la fonctionnelle CAM-B3LYP [32], utilisée avec succès pour les systèmes conjugués [33].
- Les structures géométriques des états excités singulets (S1) ont été optimisées en utilisant la méthode TD-CAM-B3LYP, qui s'avère très efficace dans la détermination des énergies de transition de transfert de charge pour les chromophores organiques conjugués [34].
- Les fonctionnelles CAM-B3LYP [32] et M06-2X [35] en combinaison avec la base 6-311++G(d,p) ont été utilisées pour calculer les propriétés ONL de second ordre des chromophores **D1-D8** en phase gaz. Ces deux fonctionnelles sont actuellement utilisées avec succès pour prédire les propriétés ONL des systèmes π -conjugués caractérisés par un effet de transfert de charge intramoléculaire élevé [36-38].
- Dans ce travail, nous avons utilisé le modèle à deux états [39,40] basé sur les propriétés d'absorption afin de relier les réponses ONL des composés étudiés à leurs propriétés optiques linéaires.
- Les spectres électroniques d'absorption et de fluorescence dans le chloroforme ont été calculés avec les méthodes TD-CAM-B3LYP et TD-M06-2X en combinaison avec la base 6-31G++(d,p). Les états optimisés S0 et S1 ont été utilisés pour le calcul des caractéristiques d'absorption et de fluorescence, respectivement ; ces deux fonctionnelles étant appropriées pour calculer les spectres d'absorption et de fluorescence des chromophores organiques conjugués [41,42]. En effet, notons par exemple que les longueurs d'onde d'absorption λ_{abs} et de fluorescence λ_{flu} calculées pour **D3** sont en bon accord avec les données expérimentales disponibles [28] (voir Tableaux III.3.4-5).

- Les effets de solvant ont été considérés à l'aide du modèle C-PCM [43], considéré comme très utile pour prédire les structures électroniques des états fondamental et excité des molécules en solution [44].
- Les énergies de réorganisation interne, qui sont des paramètres importants pour déterminer les propriétés de transport de charge, ont été calculées en phase gaz au niveau CAM-B3LYP/6-31G(d,p) [45] pour les chromophores **D1-D8**.

III.3.3. Résultats et discussion

III.3.3.1. Analyse des orbitales moléculaires frontières

Il est intéressant et utile d'examiner les FMO des molécules car l'ordre des OMs occupées et vides renseigne sur les propriétés d'excitation et de transport d'électrons/trous [46]. Par exemple, une molécule avec un faible gap HOMO-LUMO est dite molle et par conséquent facilement polarisable.

La [Figure III.3.1](#) représentant les orbitales HOMO et LUMO montre que la distribution des densités électroniques dans la HOMO est pratiquement identique dans les composés **D1-D8** ; c'est une OM π -liante et elle est principalement localisée sur les groupements électro-donneurs. Notons que le noyau imidazole se comporte comme un électro-donneur dans tous les systèmes **D1-D8**. Cependant, la LUMO se présente comme une OM π -anti-liante où la densité électronique s'étend sur le système π -conjugué et le groupement attracteur NO_2 . Cela signifie que le transfert de charge dans **D1-D8** a lieu de l'imidazole vers NO_2 , c'est-à-dire un transfert de charge intramoléculaire efficace et une bonne séparation de charge (asymétrie dans la répartition de charge). Notons que la distribution de la LUMO dans **D3-D8** est différente de celle du système de référence **D1** à cause de l'élongation du système π -conjugué.

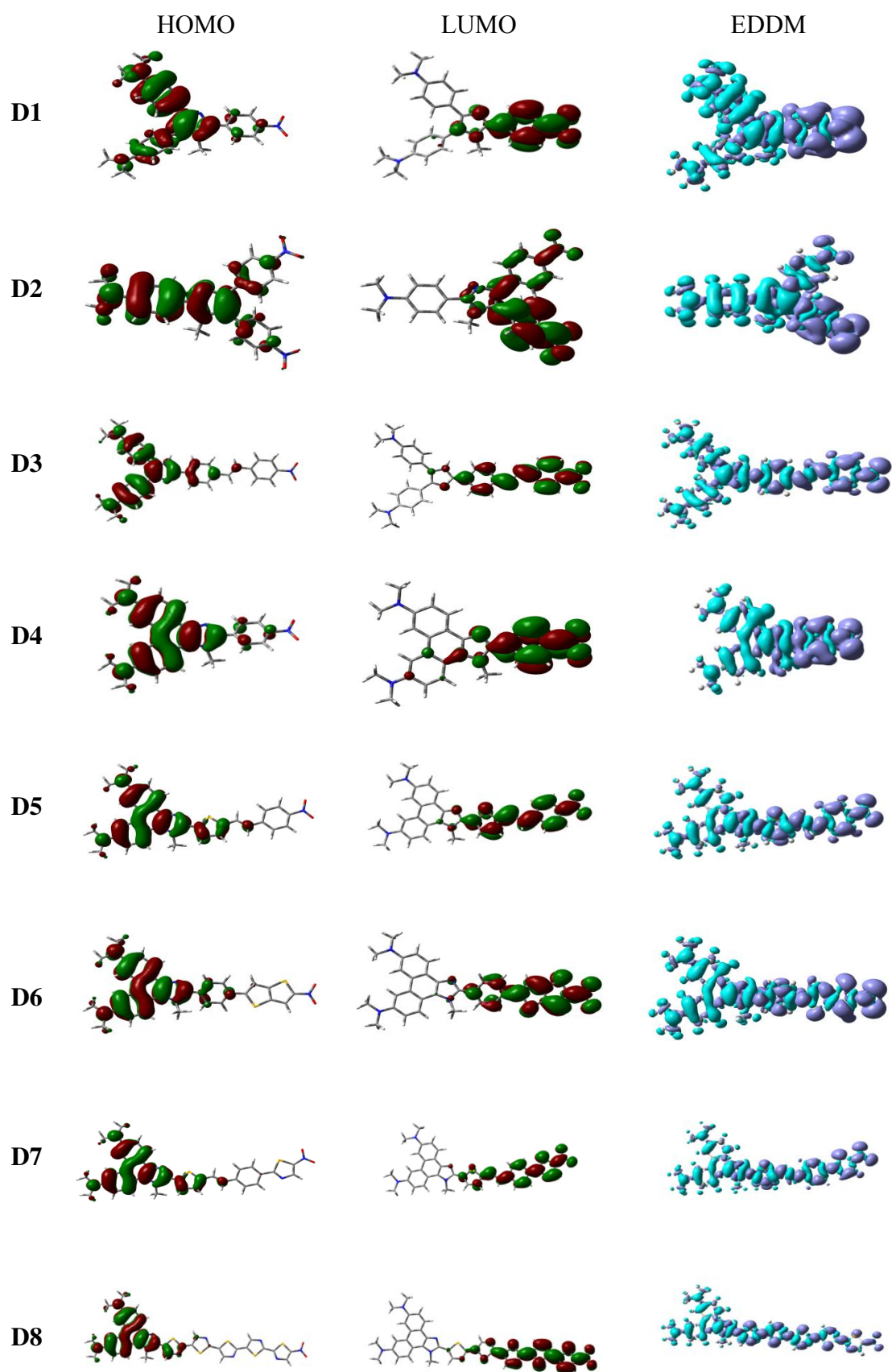


Figure III.3.1 : HOMO et LUMO de D1-D8 à l'état fondamental. Cartes EDDM de D1-D8. Les couleurs cyan et pourpre indiquent, respectivement le déficit et l'accumulation de densité

Les énergies des orbitales HOMO et LUMO, les gaps ΔE_{H-L} pour les composés **D1-D8** à l'état fondamental, sont calculés au niveau CAM-B3LYP/6-31G(d,p) et récapitulées dans le [Tableau III.3.1](#). Les valeurs, en eV, des énergies des orbitales HOMO et LUMO, varient dans les intervalles [-6,91, -5,94] et [-2,48, -1,52], respectivement. Nous avons constaté qu'à l'exception de **D2**, les énergies des HOMOs sont légèrement modifiées alors que les énergies des LUMO pour **D2-D8** se sont toutes stabilisées par rapport à celle de **D1**. L'impact des unités supplémentaires dans le système π -conjugué se reflète dans la stabilisation des LUMO, ce qui est responsable de l'amélioration du TCI dans ces composés. Le [Tableau III.3.1](#) montre que l'allongement du système π -conjugué dans **D7** et **D8** stabilise la LUMO de 0,53 eV et 0,87 eV, respectivement, ce qui donne un écart HOMO-LUMO plus faible que dans **D4**. Ceci peut être expliqué par la présence du groupement thiazole terminal qui agit comme un groupement accepteur auxiliaire.

Tableau III.3.1 : Energies des HOM et LUMO, et gaps HOMO-LUMO (en eV) pour D1-D8.

	HOMO	LUMO	ΔE_{H-L}
D1	-6.17	-1.52	4.66
D2	-6.91	-1.93	4.98
D3	-6.04	-1.77	4.27
D4	-6.11	-1.61	4.49
D5	-5.96	-1.82	4.14
D6	-6.01	-1.92	4.09
D7	-5.94	-2.14	3.79
D8	-6.07	-2.48	3.59

III.3.3.2. Analyse des orbitales naturelles de liaison (NBO)

La méthode NBO [47] renseigne sur les interactions entre les orbitales occupées et vides qui permettent l'analyse des interactions intra- et intermoléculaires. Elle permet aussi d'examiner les hyperconjugaisons dues au transfert d'électrons des orbitales liantes occupées (donneur) vers les orbitales antiliantes vacantes (accepteur) [48]. Dans l'analyse NBO, les valeurs élevées de $|E^{(2)}|$ sont synonymes de fortes interactions entre donneurs et accepteurs et d'une conjugaison plus étendue sur l'ensemble du système.

Les énergies de stabilisation $E^{(2)}$ calculées pour les chromophores **D1-D8** sont récapitulées dans le [Tableau III.3.2](#) ; notons qu'elles sont inversement proportionnelles au gap HOMO-LUMO, ΔE_{H-L} . En effet, la [Figure III.3.2](#) montre qu'il y existe une corrélation entre les valeurs de $E^{(2)}$ et ΔE_{H-L} pour **D1-D8**, c'est-à-dire la même tendance est observée pour les huit composés.

Dans le [Tableau III.3.2](#), sont données les charges naturelles des différents fragments dans les chromophores **D1-D8**. Les valeurs positives des groupements donneurs confirment leur pouvoir de céder des électrons, tandis que les valeurs négatives du groupement accepteur NO_2 révèlent bien sa capacité d'attirer les électrons. De plus, les charges positives obtenues pour les systèmes π -conjugués indiquent qu'ils jouent bien le rôle de ponts qui facilitent le transfert de charge des groupements donneurs vers les groupements accepteurs. Ces résultats montrent que les électrons se déplacent de façon efficace du donneur vers l'accepteur à travers le système π -conjugué, et qu'un état de séparation de charge est formé dans le chromophore.

Tableau III.3.2 : Charges naturelles des groupements donneur, système π -conjugué et accepteur, et énergies de stabilisation $E^{(2)}$ (en kcal.mol^{-1}) pour D1-D8.

	Charges naturelles NPA			$E^{(2)}$
	Donor	π -linker	Acceptor	
D1	+0,0794	+0,1874	-0,2667	229.11
D2	+0,0967	+0,4167	-0,5133	227.20
D3	+0,0599	+0,2056	-0,2655	282.41
D4	+0,0705	+0,1927	-0,2632	234.66
D5	+0,0450	+0,2212	-0,2663	280.17
D6	+0,0465	+0,2392	-0,2857	289.50
D7	+0,0209	+0,2529	-0,2738	319.45
D8	+0,0569	+0,2013	-0,2583	320.99

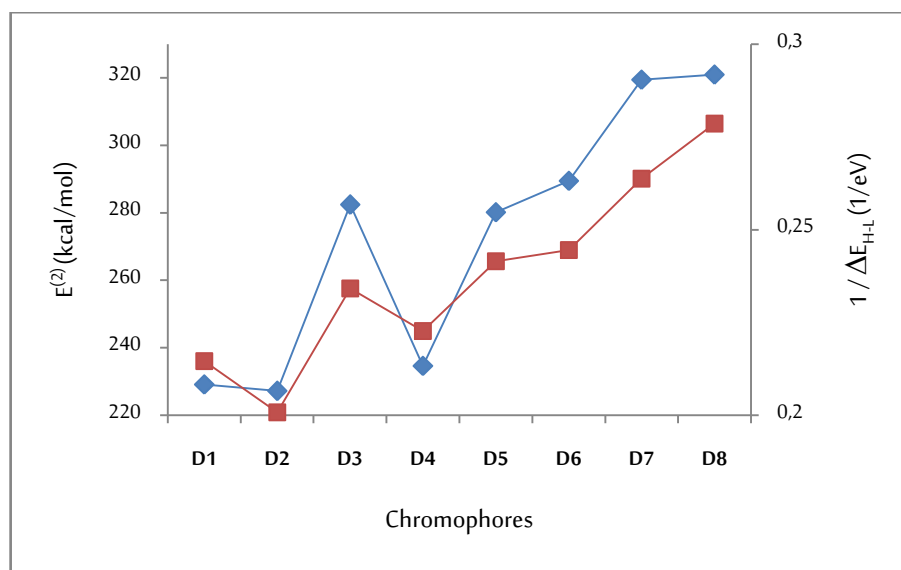


Figure III.3.2 : Corrélation entre les valeurs de $E^{(2)}$ (trait rouge) et ΔE_{H-L} (trait bleu) pour D1-D8

III.3.3.3. Propriétés optiques linéaires et non linéaires

La compréhension des propriétés optiques linéaires et non linéaires est essentielle pour la conception des matériaux utilisés dans les dispositifs d'optique non linéaire [49]. Moylan et ses collaborateurs [21,23] ont étudié expérimentalement les chromophores à transfert de charge contenant le noyau imidazole et qui sont actifs en ONL et ont montré que le chromophore **D1** (voir Schéma III.3.1) et ses dérivés sont caractérisés par des non-linéarités optiques élevées, une bonne stabilité thermique, une excellente solubilité et une bonne transparence. Les propriétés de fluorescence des dérivés de **D1** ont été étudiées expérimentalement par Bu et al. [22].

Pour étudier l'influence des systèmes π -conjugués sur les propriétés optiques linéaires et non linéaires des dérivés non planaires **D1-D3** et des dérivés planaires **D4-D8**, la polarisabilité moyenne et l'hyperpolarisabilité totale du premier ordre ont été calculées en utilisant les fonctionnelles CAM-B3LYP et M06-2X avec la base 6-311++G(d,p). Les composantes du moment dipolaire et de polarisabilité sont rassemblées dans le Tableau III.3.3 et celles d'hyperpolarisabilité de premier ordre, ainsi que les valeurs β_{tot} sont données dans le Tableau III.3.4.

La [Figure III.3.3](#) montre que les fonctionnelles CAM-B3LYP et M06-2X donnent, à l'état fondamental, des valeurs comparables de moments dipolaires et de polarisabilités. Les valeurs du moment dipolaire, calculées pour **D1-D8**, varient de 3,89 (3,92) à 5,58 (5,62) avec CAM-B3LYP (M06-2X) comme indiqué dans le [Tableau III.3.3](#). Notons que le chromophore conçu **D8** est caractérisé par la valeur la plus élevée du moment dipolaire total. Le [Tableau III.3.3](#) montre également que la composante principale, α_{xx} , et la polarisabilité moyenne, $\langle\alpha\rangle$, augmentent significativement avec la taille du système π -conjugué dans l'ordre suivant: **D2 < D1 < D4 < D3 < D6 < D5 < D7 < D8**.

D'après la littérature, les molécules avec un petit écart énergétique HOMO-LUMO présentent en général des valeurs d'hyperpolarisabilité élevées [15]. Cette tendance est bien reproduite pour tous les dérivés à l'exception de **D6**. Comme observé dans le [Tableau III.3.4](#), la valeur calculée de β_{tot} la plus élevée est obtenue pour les molécules avec les systèmes π -conjugués étendus. A partir du [Tableau III.3.4](#), la réponse ONL de **D1-D8** est caractérisée par une composante d'hyperpolarisabilité dominante, β_x . Notons aussi que β_x est la seule composante qui change de manière significative et qu'elle est nettement supérieure aux autres composantes. Cela signifie que le transfert de charge est principalement unidirectionnel suivant l'axe x. D'autre part, les dérivés A- π -IM-(π -D)₂ présentent des non-linéarités plus élevées que celle du chromophore **D2** qui diffère dans l'orientation des substituants du noyau imidazole (D- π -IM-(π -A)₂). Cela signifie que l'imidazole est plus polarisable dans la direction C4/C5→C2 [17].

Tableau III.3.3 : Valeurs des composantes du moment dipolaire, moment dipolaire total (μ_i et μ_{tot} , en a.u.), composantes de polarisabilité et polarisabilité moyenne (α_{ii} et $\langle\alpha\rangle$, en a.u.) pour D1-D8.

	CAM-B3LYP/6-311++G(d. p)								M06-2X/6-311++G(d. p)							
	μ_x	μ_y	μ_z	μ_{tot}	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	$\langle\alpha\rangle$	μ_x	μ_y	μ_z	μ_{tot}	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	$\langle\alpha\rangle$
D1	3.97	-1.48	0.01	4.24	564.45	413.15	229.21	402.27	4.00	-1.47	0.01	4.26	563.58	412.88	227.33	401.26
D2	4.81	-1.76	0.11	5.13	526.06	391.74	213.54	377.11	4.84	-1.75	0.11	5.15	524.87	388.49	212.07	375.15
D3	-4.08	1.44	-0.12	4.33	897.79	506.22	252.77	552.26	-4.12	1.43	-0.12	4.36	899.05	504.33	250.83	551.40
D4	-3.67	-1.30	0.00	3.89	620.55	428.44	194.11	414.37	-3.70	-1.29	0.00	3.92	620.03	427.12	192.55	413.23
D5	-4.08	-1.72	0.27	4.44	980.64	513.69	232.35	575.56	-4.12	-1.70	0.27	4.46	981.93	512.06	230.65	574.88
D6	4.18	-1.22	0.03	4.36	937.98	523.11	239.88	566.99	4.19	-1.19	0.04	4.37	939.19	521.80	238.28	566.42
D7	-4.19	-1.73	-0.12	4.53	1189.77	579.01	260.09	676.29	-4.20	-1.71	-0.12	4.54	1193.19	576.52	258.20	675.97
D8	5.49	-0.95	0.31	5.58	1407.39	622.89	300.91	777.06	5.53	-0.94	0.31	5.62	1408.66	621.25	299.78	776.56

Tableau III.3.4 : Valeurs des composantes d'hyperpolarisabilité de premier ordre (β_i , en a.u.), et d'hyperpolarisabilité moléculaire $\mu\beta$ (en 10^{-48} esu). La valeurs expérimentale de $\mu\beta$ (D1)= est extraite de la référence [27].

	CAM-B3LYP/6-311++G(d. p)					M06-2X/6-311++G(d. p)				
	β_x	β_y	β_z	β_{tot}	$\mu\beta$	β_x	β_y	β_z	β_{tot}	$\mu\beta$
D1	12706.87	186.45	232.229	12710.36	1101.10	13108.55	266.41	191.86	13112.66	1143.21
D2	7764.09	290.09	29.74	7769.57	809.59	7849.93	393.07	18.28	7859.79	819.99
D3	-30725.84	753.14	238.27	30735.99	2774.25	-33670.08	778.68	210.87	33679.74	3069.29
D4	-16856.33	-808.21	-429.07	16881.15	1336.31	-17501.07	-832.48	-379.11	17524.96	1447.20
D5	-35544.96	-1538.06	171.35	35578.63	3247.35	-38538.16	-1506.42	206.80	38568.15	3540.84
D6	25856.89	-380.36	-398.55	25862.76	2384.56	27771.85	-419.35	-340.01	27777.09	2572.23
D7	-49212.86	-2306.75	632.68	49270.95	4434.12	-54032.18	-2129.67	606.35	54077.54	5064.34
D8	41911.74	127.36	-89.01	41912.03	5047.73	45412.67	191.59	-90.55	45413.16	5510.60

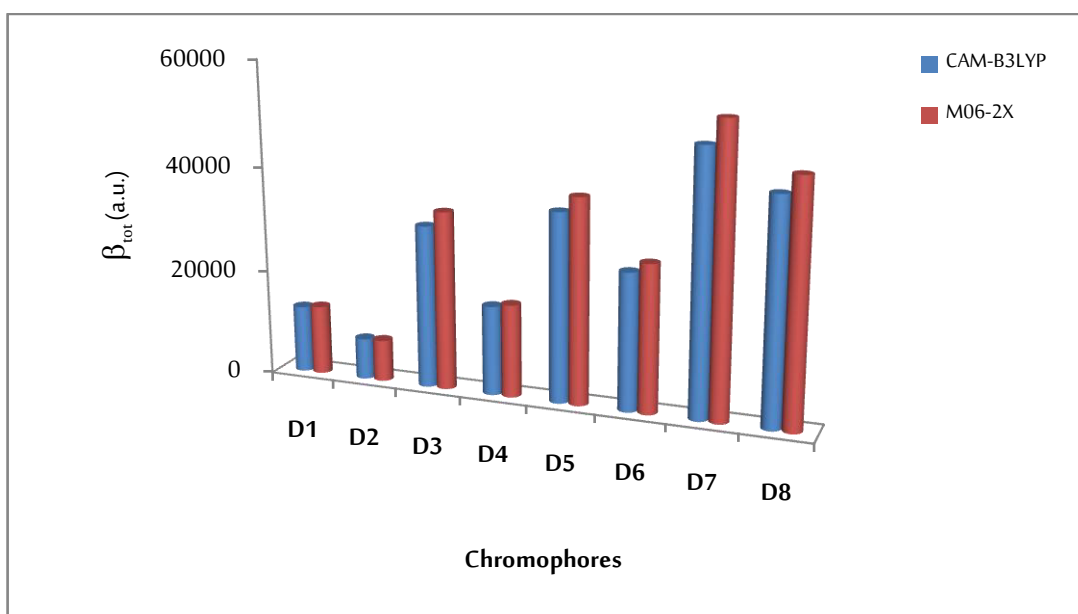


Figure III.3.3 : Comparaison entre les valeurs de $\langle \alpha \rangle$ et β_{tot} obtenues avec CAM-B3LYP et M06-2X.

III.3.3.4. Spectres d'absorption UV-Visible

A partir des géométries optimisées de l'état fondamental (S_0), les méthodes TD-DFT/CAM-B3LYP(M06-2X) ont été utilisées pour calculer les propriétés d'absorption et les caractéristiques d'excitation électronique des composés **D1-D8** dans le chloroforme. La longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{abs}), les énergies d'absorption électronique (E_{ge}), les forces d'oscillateur (f_{ge}), les moments dipolaires de transition (μ_{ge}) et les principales contributions MO aux transitions singulet-singulet, sont rassemblés dans le [Tableau III.3.5](#). Notons que les fonctionnelles CAM-BLYP et M06-2X sont avérées adéquates pour le calcul des énergies de transition électroniques [41,42]. En effet, la valeur calculée de la longueur d'onde d'absorption λ_{abs} de **D3** est en bon accord avec la valeur expérimentale, l'écart étant 38(30) nm au niveau CAM-B3LYP (M06-2X).

D'après les spectres d'absorption calculés pour **D1-D6**, les transitions électroniques type HOMO-LUMO sont principalement responsables de l'excitation $S_0 \rightarrow S_1$; tandis que pour **D7** et **D8** ces excitations sont principalement dues aux transitions HOMO \rightarrow LUMO et HOMO \rightarrow LUMO+1. Les pics d'absorption sont ainsi dus à un transfert de charge intramoléculaire.

Comme le montre le [Tableau III.3.5](#), les propriétés spectroscopiques des dérivés planaires **D4-D8** sont intéressantes dans la mesure où leurs pics d'absorption sont décalés vers le rouge par rapport aux triarylimidazoles non planaires **D1-D3**. Par exemple, lors du passage de **D1** à **D4**, il y a un déplacement bathochrome important des λ_{abs} et une augmentation de l'hyperpolarisabilité; ce qui peut être attribué à la planarisation du système π -conjugué dans **D4**. Au contraire, lors du passage de **D1** à **D2**, il y a un léger déplacement vers le bleu et l'hyperpolarisabilité est réduite (voir [Tableaux III.3.4-5](#)). Le [Tableau III.3.5](#) montre également que l'extension du système π -conjugué par addition d'unités polarisables produit un déplacement significatif vers le rouge dans les spectres d'absorption de ces molécules. On peut constater que les λ_{abs} de **D3-D8** présentent des déplacements bathochromes par rapport à leur composé parent **D1**. Les λ_{abs} TD-CAM B3LYP(M06-2X) de **D3-D8** présentent des déplacements bathochromes de 1(11), 17(20), 32(40), 5(14), 44(55) et 42(54) nm comparés au composé parent **D1**, respectivement ([Figure III.3.4](#)).

Ainsi, lorsque le système π -conjugué devient plus long, la délocalisation des électrons dans la chaîne centrale devient plus importante, le transfert de charge devient plus efficace et par conséquent des valeurs β_{tot} plus élevées. On constate également que les forces d'oscillateur et par conséquent les coefficients des pics d'absorption dans les composés **D7** et **D8** sont significativement plus grands que ceux de **D1**. Pour une transition électronique, la force d'oscillateur est proportionnelle au moment de transition [50]. En général, une plus grande force d'oscillateur correspond à un plus grand coefficient d'absorption expérimentale ou à une plus forte intensité de fluorescence. Cela indique que **D7** et **D8** présentent une intensité d'absorption plus importante que celle de **D1**, et donc l'extension du système π -conjugué augmente bien la force d'absorption.

Les propriétés optiques moléculaires (non)linéaires sont étroitement liées à celles du transfert de charge. Nous avons utilisé le modèle à deux états (TSM) proposé par Oudar et Chemla [40] pour mieux comprendre la réponse optique des composés étudiés. Selon ce modèle, la polarisabilité α_{CT} est directement proportionnelle au carré du moment dipolaire de transition et inversement proportionnelle à l'énergie d'excitation tandis que l'hyperpolarisabilité β_{CT} est directement proportionnelle au produit du moment dipolaire de transition et de la force d'oscillateur et inversement proportionnelle au cube de l'énergie de transition [51]. Les valeurs calculées de α_{CT} et β_{CT} sont données dans le [Tableau III.3.4](#).

$$\alpha_{CT} \propto \frac{\mu_{ge}^2}{E_{ge}} \quad (\text{III.3.1})$$

$$\beta_{CT} \propto \frac{\mu_{ge} \cdot f_{ge}}{E_{ge}^3} \quad (\text{III.3.2})$$

Tableau III.3.5 : Longueurs d'onde d'absorption maximale (λ_{max} , en nm), énergies de transition (E_{ge} , en eV), force d'oscillateur f_{ge} , contributions principales des OM aux transitions électroniques, moment de transition (μ_{ge} , en a.u.), α_{CT} (en a.u.) et β_{CT} (en a.u.) pour D1–D8 dans le chloroforme.

	Method	λ_{abs}	E_{ge}	f_{ge}	Major MO contributions	μ_{ge}^x	μ_{ge}^y	μ_{ge}^z	μ_{ge}	α_{CT}	β_{CT}
D1	CAM-B3LYP	401	3.091	0.592	H→L (86%), H-1→L(8%)	2.796	-0.065	0.001	2.79	2.531	0.056
	M06-2X	402	3.081	0.563	H→L (90%), H-1→L(6%)	-2.729	0.055	-0.003	2.73	2.419	0.053
D2	CAM-B3LYP	340	3.647	0.632	H→L (71%), H-1→L(19%)	2.514	-0.863	0.031	2.65	1.938	0.035
	M06-2X	338	3.663	0.601	H→L (79%), H-1→L(10%)	2.441	-0.855	0.033	2.59	1.827	0.032
D3	CAM-B3LYP ^b	405	3.059	1.498	H→L (59%), H-1→L(18%)	-4.469	0.135	-0.018	4.46	6.503	0.233
	M06-2X ^b	413	3.003	1.292	H→L (72%), H→L+1(9%)	4.189	-0.144	0.012	4.19	5.850	0.200
D4	CAM-B3LYP	421	2.948	0.708	H→L (88%), H→L+1(2%)	-3.115	-0.321	-0.003	3.13	3.327	0.087
	M06-2X	422	2.939	0.688	H→L (91%), H-1→L(4%)	-3.074	-0.318	-0.002	3.09	3.251	0.084
D5	CAM-B3LYP	436	2.846	1.564	H→L (60%), H→L+1(14%)	-4.728	-0.269	0.064	4.74	7.883	0.321
	M06-2X	442	2.807	1.387	H→L (72%), H→L+1(10%)	-4.484	-0.235	0.052	4.49	7.181	0.281
D6	CAM-B3LYP	409	3.033	1.196	H→L (65%), H→L+1(10%)	4.002	-0.285	-0.002	4.01	5.308	0.172
	M06-2X	416	2.979	0.961	H→L (78%), H→L+1(8%)	3.619	-0.244	0.001	3.63	4.428	0.132
D7	CAM-B3LYP	448	2.765	1.786	H→L (48%), H→L+1 (16%)	-5.121	-0.371	0.070	5.14	9.539	0.434
	M06-2X	457	2.712	1.487	H→L (64%), H→L+1(13%)	-4.722	-0.285	0.053	4.73	8.251	0.353
D8	CAM-B3LYP	446	2.779	1.971	H→L (29%), H→L+1 (23%)	5.377	-0.202	-0.013	5.38	10.417	0.494
	M06-2X	456	2.720	1.343	H→L (53%), H→L+1(21%)	-4.487	0.132	0.007	4.49	7.406	0.299

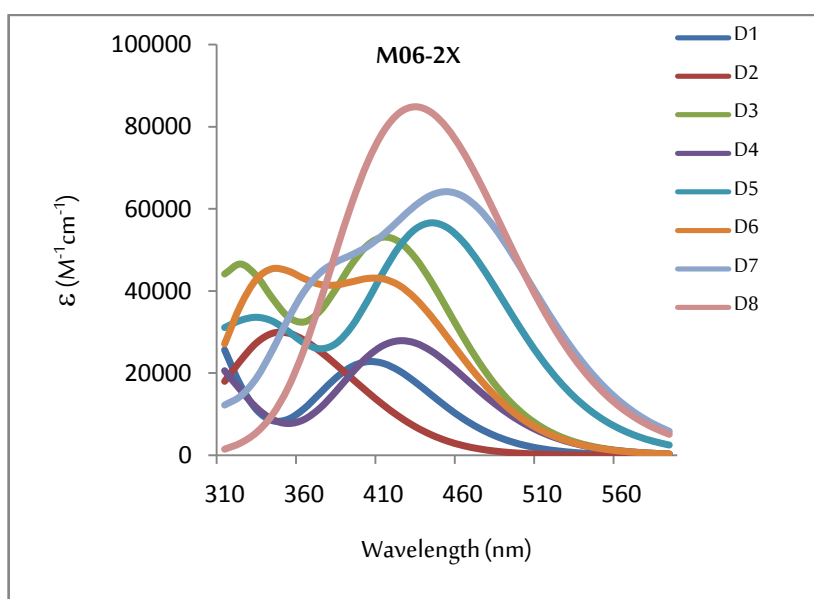
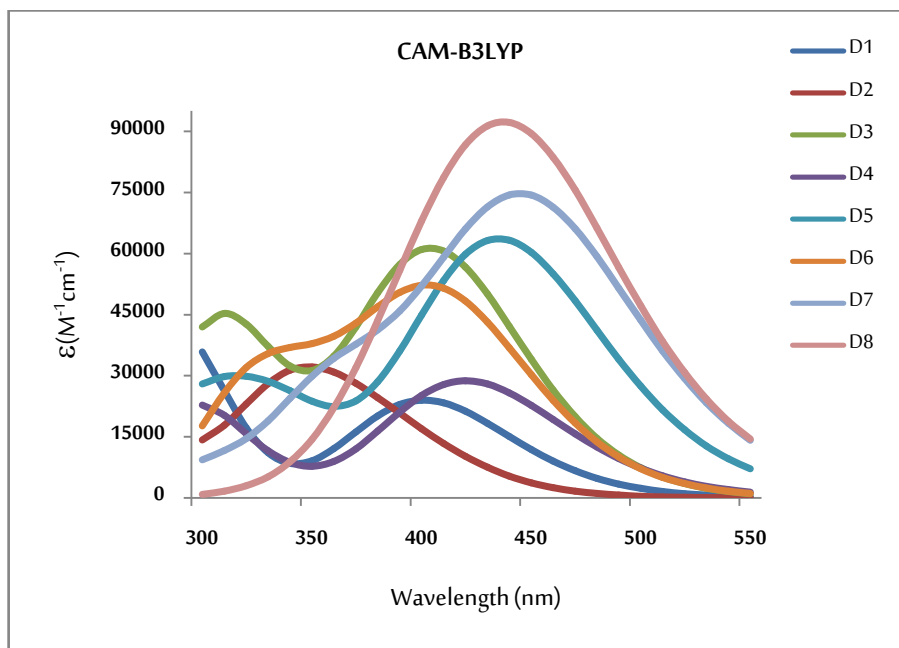


Figure III.3.4 : Spectres UV-Visible d'absorption pour D1-D8 dans le chloroforme, obtenus aux niveaux TD-CAM-B3LYP/6-31+G(d,p) et TD-M06-2X/6-31+G(d,p).

Comme on peut le voir sur la Figure III.3.5, les valeurs de $\langle\alpha\rangle$ sont bien corrélées à la quantité α_{CT} calculée avec le modèle à deux états. **D8** a la plus grande valeur de μ_{ge} et la plus petite valeur de E_{ge} , donc sa valeur α_{CT} est la plus grande, indiquant que **D8** a les propriétés optiques linéaires les plus élevées.

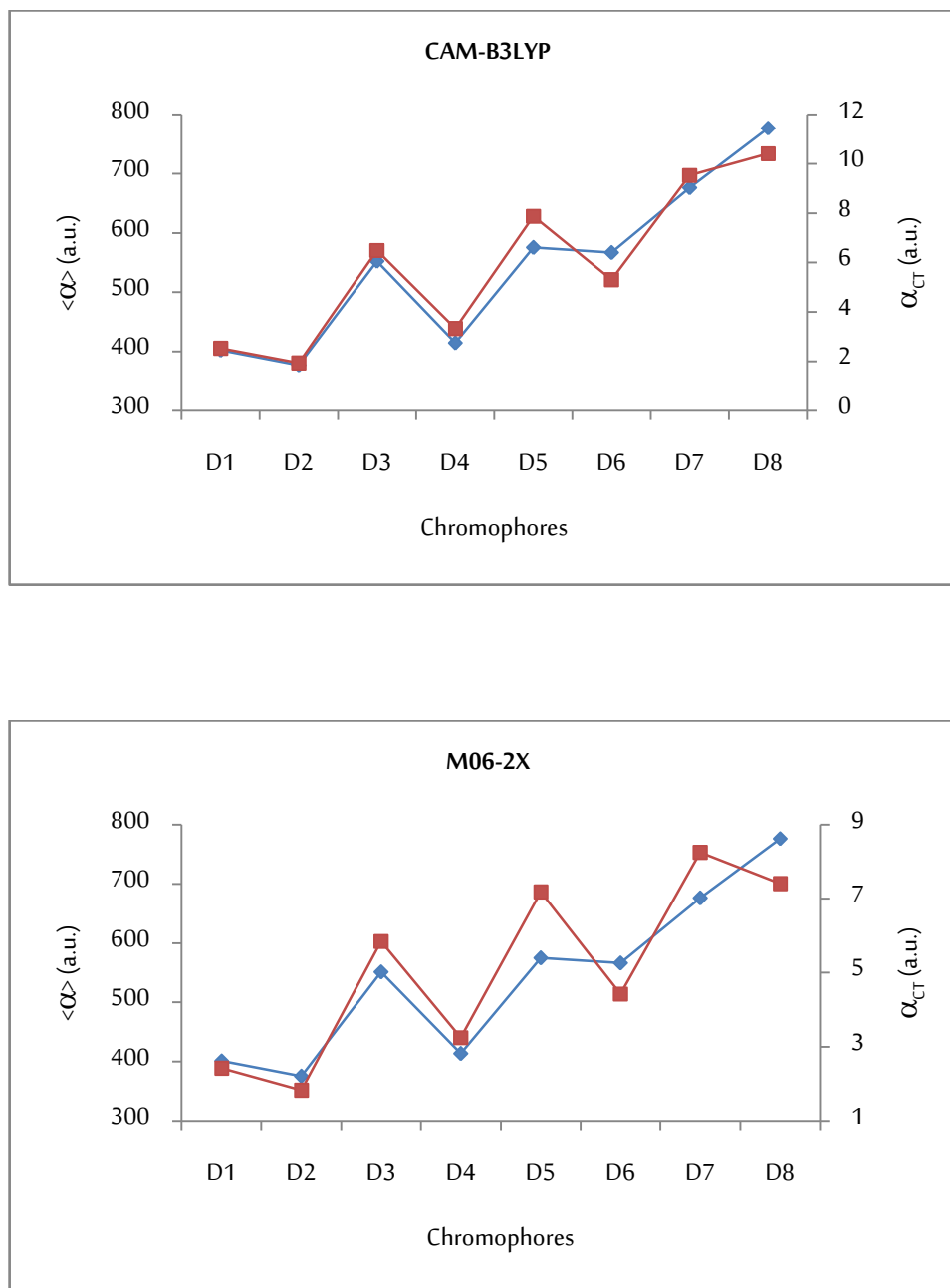


Figure III.3.5 : Corrélation des valeurs de $\langle\alpha\rangle$ (trait bleu) et celles de α_{CT} (trait rouge) pour D1-D8.

Par ailleurs, la [Figure III.3.6](#) montre que les valeurs β_{CT} reproduisent qualitativement la tendance générale des hyperpolarisabilités β_{tot} . On peut voir aussi dans le [Tableau III.3.5](#), que l'augmentation des valeurs par élongation du système conjugué, peut être attribuée à l'augmentation du produit $\mu_{ge} \cdot f_{ge}$ et à la diminution des valeurs E_{ge} . Les résultats montrent que les valeurs $\frac{\mu_{ge} \cdot f_{ge}}{E_{ge}^3}$ pour les chromophores étudiés suivent la tendance :

D2 < D1 < D4 < D6 < D3 < D5 < D7 < D8, ce qui est en accord avec les valeurs β_{tot} ([Figure III.3.6](#)). Cette cohérence implique que les états cités précédemment ([Tableau III.3.4](#)) apportent des contributions majeures aux valeurs de β . Par conséquent, la grande valeur du composé **D8** peut être principalement attribuée à l'énergie d'absorption électronique la plus faible associée à une force d'oscillateur la plus élevée et à un transfert de charge intramoléculaire efficace. Cependant, la plus petite valeur obtenue pour le composé **D2** au niveau CAM-B3LYP/M06-2X (7859,79/7769,57 u.a.) peut être rationalisée par les effets collectifs de sa plus grande énergie d'absorption électronique (3,65/3,66 eV), la force d'oscillateur presque la plus faible (0,63/ 0,60 au) et le plus petit moment dipolaire de transition (2,66/2,59 au).

Par ailleurs, afin d'étudier les transitions électroniques responsables des réponses NLO et expliquer l'origine des pics d'absorption, nous avons calculé la différence de densité électronique totale (EDD) [52] entre l'état fondamental (S0) et le premier état excité (S1), au niveau TD-CAM-B3LYP/6-31++G(d,p) dans le chloroforme. Pour visualiser le caractère de transfert de charge en fonction du système conjugué des chromophores, nous avons tracé les cartes de densité de différence électronique (EDDM) sur la [Figure III.3.1](#). La couleur cyan représente un déficit de densité électronique, tandis que la couleur violette une densité électronique accrue. Les distributions électroniques et les localisations du premier état excité singulet, visualisées à l'aide des cartes EDD, montrent que le pic d'absorption dans tous les chromophores est principalement dû aux transitions électroniques intramoléculaires du donneur vers l'accepteur. Par exemple, le transfert de charge est plus prononcé dans **D4** que dans **D1**, donnant une hyperpolarisabilité plus élevée.

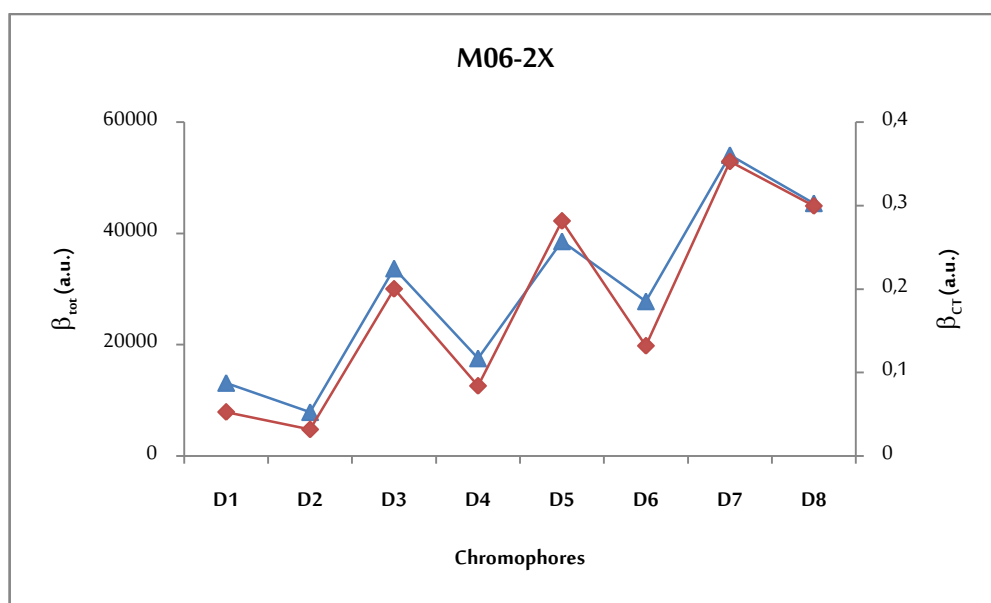
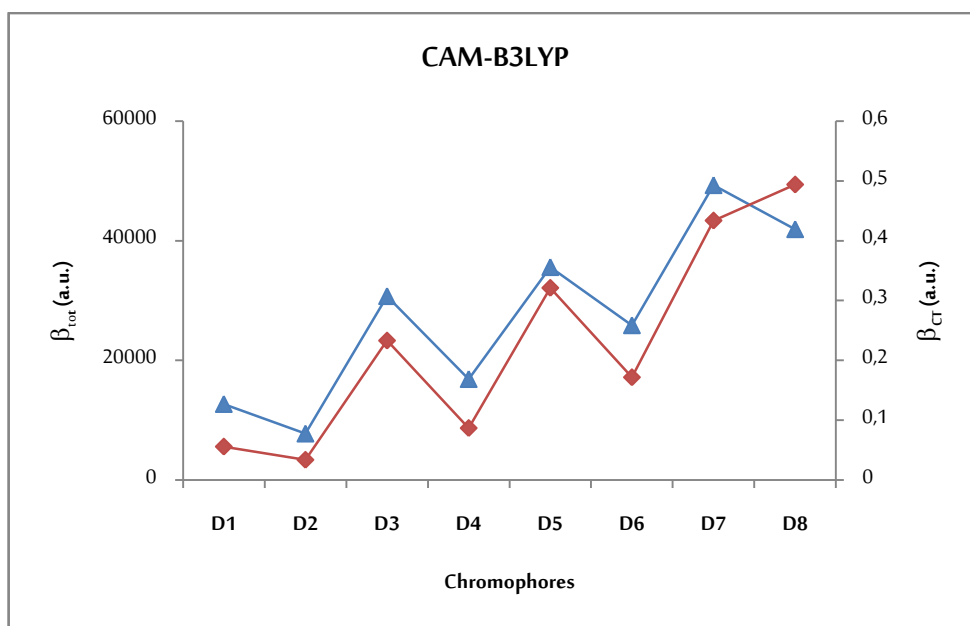


Figure III.3.6 : Corrélation des valeurs de β_{tot} (trait bleu) et celles de β_{CT} (trait rouge) pour D1-D8.

III.3.3.5. Spectres de fluorescence et déplacements de Stokes

Mécanisme de fluorescence

Conformément à la condition de Bohr, $\Delta\varepsilon=h\nu$, seules sont absorbées les radiations dont l'énergie correspond à la différence entre le niveau fondamental S_0 et un niveau excité singulet d'ordre n S_n , avec $n \geq 1$ (Figure III.3.7). Selon l'énergie du rayonnement incident, le niveau atteint est le premier niveau excité S_1 ou un niveau d'énergie supérieure. En général, l'électron de la molécule excitée occupe un des niveaux d'énergie vibrationnelle du niveau S_n . Cependant, la molécule perd rapidement (de 10^{-12} à 10^{-16} s) cette énergie vibrationnelle, par des collisions avec les molécules de solvant sans émission de lumière : ce phénomène non radiatif alors, est appelé *relaxation vibrationnelle*. De plus, pour la plupart des molécules, la différence entre les niveaux excités S_n est faible et on observe presque toujours une désexcitation rapide (10^{-12} s) des niveaux S_n jusqu'au niveau électronique excité le plus bas en énergie S_1 par un processus non radiatif appelé *conversion interne* [53].

La molécule se trouve dans l'état excité singulet S_1 de plus basse énergie. A partir de cet état S_1 , les molécules peuvent perdre leur énergie par émission de lumière ayant une longueur d'onde caractéristique de la transition électronique : $S_1 \rightarrow S_0$ (de 10^{-5} à 10^{-9} s) et que l'on appelle *fluorescence*. La fluorescence est une voie radiative des transitions électroniques.

De même que pour l'absorption, la désexcitation jusqu'au niveau électronique le plus bas résulte en état vibrationnel excité de la molécule. Le retour à l'état fondamental s'effectue ensuite par relaxation vibrationnelle. Une conséquence intéressante de ces considérations est que les spectres d'absorption et de fluorescence montrent la structure vibrationnelle de l'espèce considérée : le spectre d'absorption reflète la structure vibrationnelle de l'état excité et le spectre d'émission celle de l'état fondamental. En général, les niveaux d'énergie vibrationnelle ne sont pas trop altérés par l'excitation électronique, de sorte que les structures vibrationnelles observées dans les spectres d'absorption et d'émission sont similaires.

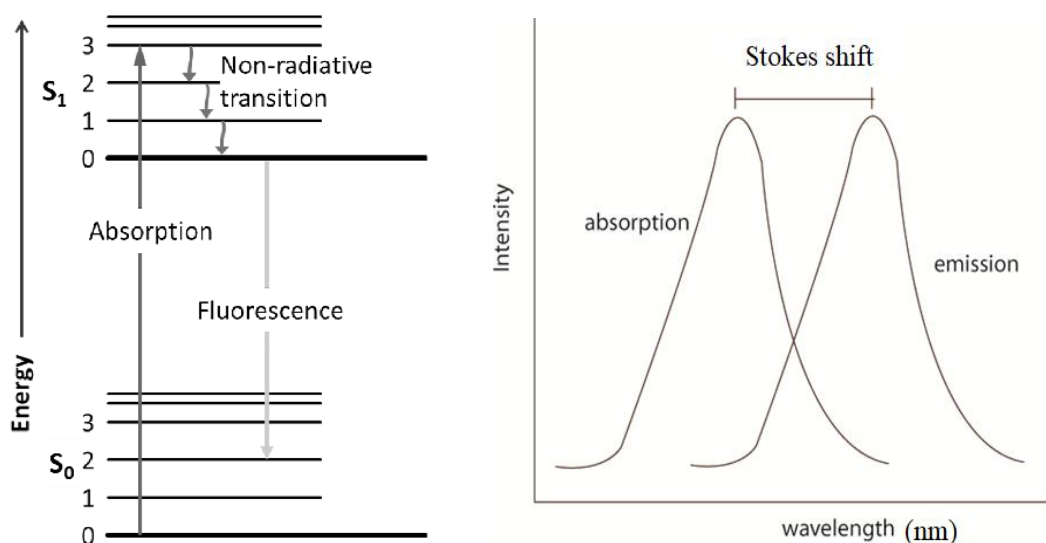


Figure III.3.7. Diagramme (simplifié) de niveaux d'énergie de Perrin-Jablonski (à gauche), déplacement de Stokes entre spectres d'absorption et d'émission de fluorescence (à droite).

De plus, le spectre d'émission des espèces fluorescentes en solution est toujours déplacé vers les longueurs d'ondes plus élevées par rapport à leur spectre d'absorption [53]. En effet, une partie de l'énergie d'excitation est rapidement dissipée par relaxation vibrationnelle. Les transitions observées correspondent alors à une différence d'énergie plus petite. Cette caractéristique porte le nom de *déplacement de Stokes*. C'est la différence entre le maximum (pic) d'absorption et celui d'émission.

L'auto-absorption ou réabsorption des photons émis est un mécanisme courant d'extinction de fluorescence qui provient du chevauchement entre les spectres d'absorption et d'émission. Le chevauchement entre les spectres d'absorption et d'émission est large, le déplacement de *Stokes* devient faible ce qui peut provoquer une réabsorption par le fluorophore lui-même. Par conséquent, l'étalement des déplacements de Stokes, qui réduit le chevauchement spectral de l'absorption et de l'émission de fluorophores, permet de minimiser l'auto-absorption des fluorophores et améliorer leur efficacité. Pour minimiser la réabsorption des photons émis, des déplacements de *Stokes*, typiquement supérieurs à 80 nm, sont souhaitables [54].

Résultats et discussion

Les spectres de fluorescence des composés **D1-D8** ont été calculés à l'aide des méthodes TD-CAM-B3LYP et TD-M06-2X, en utilisant les géométries de l'état excité singulet obtenues avec TD-CAM-B3LYP/6-31G(d,p). Les énergies de transition de fluorescence E_{flu} , les longueurs d'onde de fluorescence λ_{flu} , les principales contributions des OM ainsi que la force de l'oscillateur f pour l'état excité singulet de plus basse énergie, sont donnés dans le [Tableau III.3.6](#). *Pokladko-kowar et al.* [28] ont étudié les propriétés de fluorescence du colorant commercialisé **D3** et ses dérivés.

Les valeurs de longueur d'onde d'émission λ_{flu} calculées pour **D3**, 545(557) nm sont en bon accord avec les données expérimentales, 535 nm. Il en ressort que pour les spectres de fluorescence, l'excitation LUMO←HOMO joue un rôle dominant pour **D1-D7**, alors que le pic de fluorescence obtenu pour **D8** provient principalement des excitations LUMO←HOMO et LUMO←HOMO-1. L'étude des effets de la taille et de la nature électronique du système π -conjugué, montre que les valeurs de λ_{flu} de **D3-D8** présentent des déplacements bathochromes de 13(21), 12(11), 49(54), 38(46), 104(111) et 73(82) nm par rapport au composé parent **D1**. La couleur de la lumière émise varie du cyan (λ_{flu} =544/547 nm) à l'orange (λ_{flu} =636/647 nm). De plus, comme le montre le [Tableau III.3.6](#), les valeurs de force d'oscillateur f pour **D3-D8** sont plus élevées que celles de **D1**, indiquant leur plus forte intensité de fluorescence.

D'autre part, notons que des valeurs relativement élevées de déplacements de Stokes (>100 nm) sont obtenues pour tous les chromophores : **D1** (128/134 nm), **D2** (169/172 nm), **D3** (140/144 nm), **D4** (123/125 nm), **D5** (145/148 nm), **D6** (161/166 nm), **D7** (188/190 nm) et **D8** (159/162) nm ([Tableau III.3.6](#)). Or, comme indiqué dans la littérature [55], des déplacements de Stokes assez larges, indiquent généralement une réorganisation structurale (géométrique) importante dans l'état excité. La [Figure III.3.7](#) représente la relation entre les déplacements de Stokes et le moment dipolaire de l'état excité singulet pour **D1-D8**. L'augmentation du moment dipolaire de l'état excité, et par conséquent la distorsion géométrique, s'avèrent responsables de l'augmentation des déplacements de Stokes [56]. Le changement de géométrie de l'état excité montre que la délocalisation électronique le long du système π -conjugué est améliorée (elle devient plus fluide).

En conclusion, les résultats obtenus montrent que les fluorophores conçus **D4-D8** peuvent être considérés comme des unités intéressantes et utilisables dans les dispositifs OLED, en particulier dans les couches d'émission de la lumière. Ceci est attribué à leur forte intensité fluorescente et à leur déplacement de Stokes élevé. Ces résultats suggèrent donc que l'efficacité de luminescence des chromophores étudiés peut être augmentée par élongation du système π -conjugué.

Tableau III.3.6 : Longueurs d'onde λ_{flu} (nm) du pic de fluorescence, énergies de fluorescence E_{flu} (eV), force d'oscillateur f , contributions principales des MO aux transitions électroniques, déplacements de Stokes (SS, nm), et moment dipolaire de l'état excité (μ_E , D) pour D1–D8 dans le chloroforme.

	Method	λ_{flu}	E_{flu}	F	Major MO contributions	SS	μ_E
D1	CAM-B3LYP	532	2.333	0.843	H→L (91%), H-1→L(5%)	128	12.49
	M06-2X	536	2.314	0.815	H→L (94%), H-1→L(3%)	134	12.45
D2	CAM-B3LYP	509	2.434	0.585	H→L+1 (85%), H-1→L(10%)	169	15.01
	M06-2X	512	2.421	0.558	H→L (89%), H-1→L(8%)	172	14.92
D3	CAM-B3LYP ^c	545	2.275	1.879	H→L (73%), H→L+1(9%)	140	12.48
	M06-2X ^c	557	2.225	1.739	H→L (82%), H→L+1(6%)	144	12.43
D4	CAM-B3LYP	544	2.279	1.033	H→L (91%), H-1→L(2%)	123	11.69
	M06-2X	547	2.258	1.008	H→L (94%), H-1→L(3%)	125	11.63
D5	CAM-B3LYP	581	2.133	2.039	H→L (79%), H→L+1(7%)	145	13.25
	M06-2X	590	2.101	1.943	H→L (86%), H→L+1(5%)	148	13.14
D6	CAM-B3LYP	570	2.175	1.799	H→L (77%), H→L+1(7%)	161	12.90
	M06-2X	582	2.131	1.651	H→L (84%), H→L+1(5%)	166	12.75
D7	CAM-B3LYP	636	1.951	2.291	H→L (66%), H→L+1(14%)	188	13.31
	M06-2X	647	1.917	2.141	H→L (76%), H→L+1(10%)	190	13.14
D8	CAM-B3LYP	605	2.051	2.121	H→L (43%), H→L+1 (27%)	159	15.74
	M06-2X	618	2.007	1.849	H→L (58%), H→L+1(22%)	162	15.76

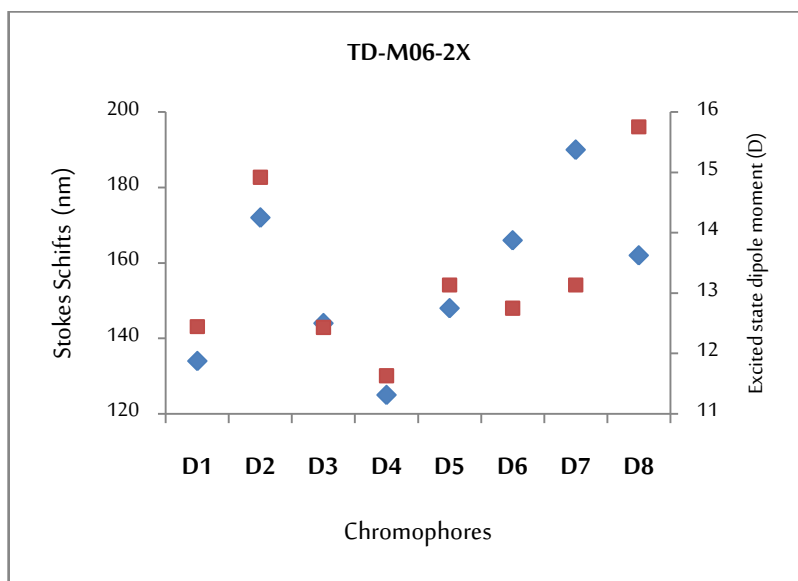
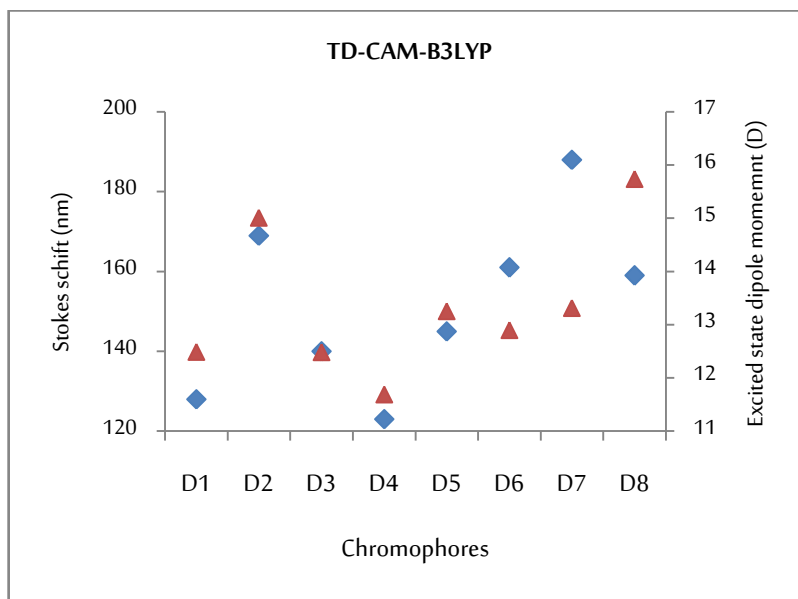


Figure III.3.8 : Corrélation entre le déplacement de Stokes (nm) (bleu) et le moment dipolaire de l'état excité μ_E (D) (rouge).

III.3.3.6. Propriétés optoélectroniques

▪ Principe de fonctionnement d'une OLED

Les OLEDs (*Organic Light-Emitting Diode*) sont des diodes électroluminescentes dont le matériau émetteur est un matériau organique (polymères, petites molécules, ...) qui, lorsqu'il est traversé par un courant électrique, émet de la lumière. Une OLED se compose d'une cathode, une couche de transport d'électrons (ETL : *Electron Transport Layer*), une couche émettrice de photons lumineux (EML : *Emission Layer*), une couche de transport de trous (HTL : *Hole Transport Layer*) et d'une anode (Figure III.3.9).

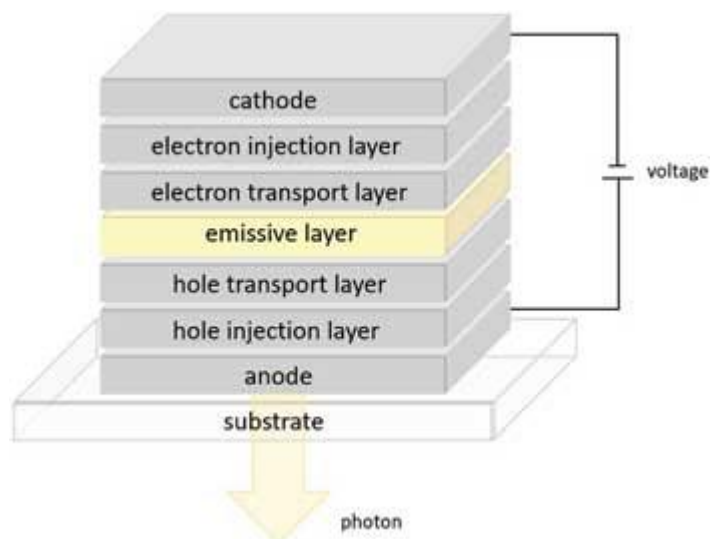


Figure III.3.9. Structure d'une OLED (empilement de cinq couches organiques)

Des électrons (charges négatives) sont envoyés via la cathode dans la couche ETL alors que l'anode crée des trous (*électrons manquants, charges positives*) au niveau de la couche HTL. Ces particules de charges opposées s'attirent par interaction de *Coulomb*, et se combinent à l'intérieur de la couche EML. Cette association conduit à la formation d'une paire neutre électron-trou appelée exciton ; la désexcitation de l'exciton génère alors des photons lumineux (Figure III.3.10).

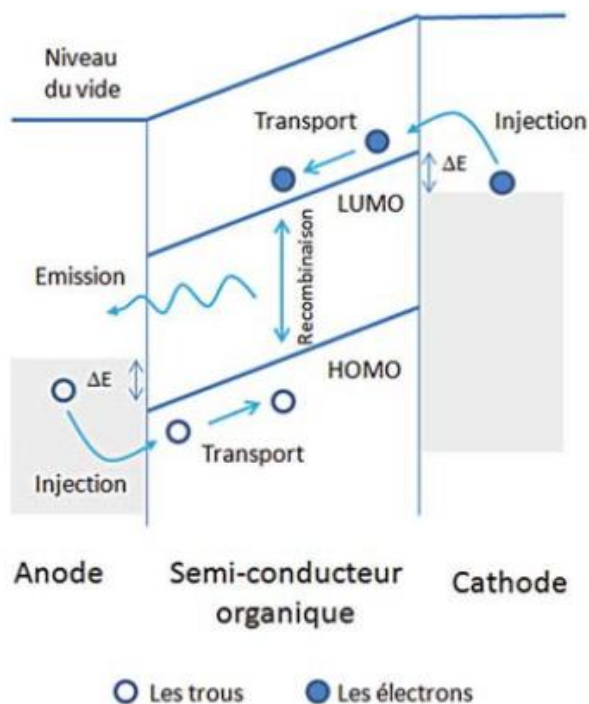


Figure III.3.10. Principe de fonctionnement d'une OLED

Les matériaux organiques utilisés varient, pour développer des OLED à haut rendement, une attention particulière doit être portée à la conception des matériaux qui forment les couches ETL et HTL avec une mobilité de trous/électrons adéquate. Par ailleurs, l'incorporation d'un fluorophore performant dans les couches EML améliore les propriétés d'émission des OLED [57].

L'efficacité et la performance d'une OLED sont principalement déterminées par les propriétés d'injection et de transport de charge ainsi que l'équilibre entre les porteurs de charge [57]. Le transport intermoléculaire des porteurs de charge peut être considéré comme un processus de saut de charges, décrit par un transfert d'électrons ou de trous d'une molécule chargée à une molécule neutre adjacente. Ce processus est représenté par une réaction d'auto-échange comme suit :



où M^\pm désigne la molécule à l'état ionique (cation ou anion) et M^0 est la molécule voisine à l'état neutre. Le taux de transport de charge K_{CT} pour cette réaction d'auto-échange est calculé par l'équation suivante (III.3.4), selon la théorie de *Marcus* [58].

$$K_{CT} = \frac{4\pi^2}{h} \frac{1}{(4\pi\lambda k_B T)^{1/2}} t^2 \exp\left(-\frac{\lambda}{4k_B T}\right) \quad (\text{III.3.4})$$

T est la température, h et k_B sont respectivement les constantes de *Planck* et de *Boltzmann*, et t le terme de couplage électronique entre deux molécules adjacentes, souvent appelé intégrale de transfert de charge. λ représente l'énergie de réorganisation interne du trou/électron et fait référence au changement d'énergie libre du système. Elle est induite par la relaxation structurale (géométrique) qui accompagne le transfert de charge après gain ou perte d'électrons.

Comme le montre l'équation (III.3.4), l'énergie de réorganisation λ et l'intégrale de transfert de charge t sont les deux paramètres qui dominent le taux de transport de charge K_{CT} . Cependant, la plage de transfert de charge intermoléculaire dans un cristal est plutôt étroite et la valeur est alors très limitée. Par conséquent, K_{CT} est régi par le terme dans l'exponentielle de l'équation (III.3.4), et λ est généralement le facteur le plus important et couramment utilisé [59]. Par ailleurs, selon l'équation (III.3.4), pour un transfert de charge efficace entre molécules voisines, l'énergie de réorganisation doit être suffisamment faible pour avoir une grande mobilité des trous/électrons. Elle peut être approximée par les équations suivantes [60] :

$$\begin{cases} \lambda_h = [E^+(M^0) - E^+(M^+)] + [E^0(M^+) - E^0(M^0)] \\ \lambda_e = [E^-(M^0) - E^-(M^-)] + [E^0(M^-) - E^0(M^0)] \end{cases} \quad (\text{III.3.5})$$

où $E^0(M^0)$, $E^+(M^+)$ et $E^-(M^-)$ sont respectivement les énergies des structures optimisées de la molécule neutre, du cation et de l'anion. $E^0(M^+)/E^0(M^-)$ est l'énergie neutre pour la structure optimisée du cation/anion, et $E^+(M^0)/E^-(M^0)$ est l'énergie cationique/anionique pour la structure neutre optimisée (Figure III.3.11).

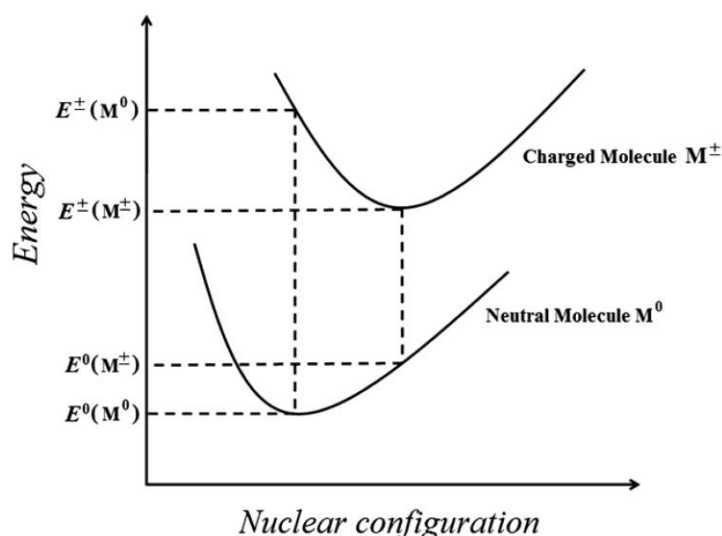


Figure III.3.11. Représentation schématique de l'énergie de réorganisation interne λ pour le processus de transport de trou/électron

Par ailleurs, le potentiel d'ionisation (IP) et l'affinité électronique (EA) sont les propriétés les plus importantes pour calculer les barrières d'injection de charge. Ils sont tous deux étroitement liés aux énergies des orbitales frontières HOMO et LUMO, respectivement (Figure III.3.12). Le travail d'extraction Φ d'un métal est l'énergie nécessaire pour arracher un électron du métal. Il correspond à l'écart énergétique entre le niveau de Fermi et le niveau du vide.

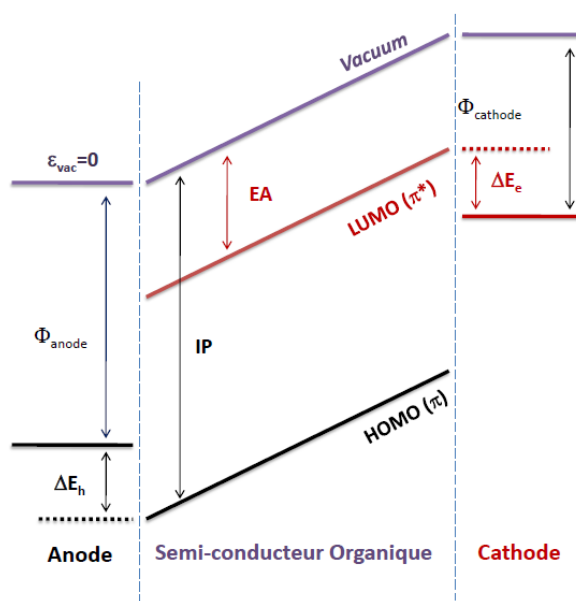


Figure III.3.12. Barrières énergétiques d'injection de trous et d'électrons dans les OLEDs.

Donc d'après la [Figure III.3.12](#), une faible valeur du potentiel d'ionisation, et donc une faible barrière énergétique d'injection des trous, indique la facilité avec laquelle s'effectue l'injection des trous (ΔE_h). Une valeur élevée de l'affinité électronique, et donc une faible barrière énergétique d'injection d'électrons, indique la facilité avec laquelle s'effectue l'injection des électrons (ΔE_e) [11].

▪ *Résultats et discussion*

Les énergies de réorganisation de l'électron (λ_e) et du trou (λ_h) pour les molécules **D1-D8** sont calculées avec la méthode CAM-B3LYP/6-31G(d,p). L'énergie de réorganisation des trous (λ_h) et celle des électrons (λ_e) ont été utilisées pour évaluer les capacités de transport de charge des colorants **D1-D8**. Les résultats obtenus et donnés dans le [Tableau III.3.7](#) montrent que les valeurs de λ_e pour **D1-D8** (0,465-0,625 eV) sont inférieures à celle du tris(8-hydroxyquinolino)aluminium (III) (Alq3) ($\lambda_e=0,702$ eV), qui est un matériau typique de transport d'électrons (ETM) [59]. Cela implique que les composés **D1-D8** sont des ETM meilleurs que le composé Alq3.

D'autre part, les valeurs de λ_h calculées pour **D1-D8** (0,378-0,536 eV) sont inférieures à celles de N,N'-diphényl-N,N'-bis(3 méthylphényl)-(1,1'-biphényl)- 4,4'-diamine (TPD) ($\lambda_h=0,578$ eV), qui est un matériau typique de transport de trous (HTM) [61]. Cela indique que **D1-D8** devraient être des HTM meilleurs que TPD.

Le [Tableau III.3.7](#) montre également que les valeurs de λ_e sont généralement plus grandes que les celles de λ_h pour tous les composés étudiés, indiquant que ces colorants sont plus transporteurs de trous que d'électrons. Parmi les composés étudiés, **D2** a une faible capacité de transport de trous puisqu'il est caractérisé par la valeur λ_h la plus élevée, tandis que **D1** a une faible capacité de transport d'électrons puisqu'il est caractérisé par la valeur de λ_e la plus élevée. Les valeurs de λ_h pour **D5** et **D6** étant presque identiques, leurs capacités de transport de trous sont comparables.

Nous avons constaté également que les différences d'énergie de réorganisation ($\Delta\lambda$) entre λ_h et λ_e pour les **D2** et **D7** conçus (0,06 et 0,07 eV, respectivement) sont plus faibles que celles pour **D1**, **D4**, **D5**, **D6** et **D8** (0,11 eV ; 0,23 eV ; 0,15 eV et 0,19 eV respectivement). Cela indique que, comparés aux autres composés, **D2** et **D7** sont plutôt caractérisés par un équilibre de transport de charge. Cette propriété les rend efficaces comme couches émettrices actives dans les OLED.

En fin de compte, les résultats résumés dans le [Tableau III.3.7](#) montrent que la taille du système π -conjugué a un effet significatif sur l'énergie de réorganisation des électrons et des trous. En effet, tous les composés étudiés **D1-D8** présentent un caractère π qui s'étend sur l'ensemble de la molécule entraînant une forte délocalisation électronique, responsable de l'efficacité de transfert de charge. Les séquences suivantes sont obtenues :

D2 < D1 < D3 < D7 ~ D4 < D6 < D5 < D8 (pour le transport de trous)

D1 < D4 < D2 < D6 < D8 < D5 < D3 < D7 (pour le transport d'électrons)

Par conséquent, **D7** serait le meilleur matériau de transport d'électrons ; alors que **D8** serait le meilleur matériau de transport de trous.

Tableau III.3.7 : Energies de réorganisation moléculaires de trous λ_h , d'électrons λ_e , et $\Delta\lambda$, potentiel d'ionisation adiabatique AIP, affinité électronique adiabatique EA et dureté absolue (en eV) pour **D1-D8**, Alq3 et TPD obtenus au niveau CAM-B3LYP/6-31G(d,p)

	λ_h	λ_e	$\Delta\lambda$	AIP	EA	η
D1	0.517	0.625	0.108	5.880	0.737	2.572
D2	0.536	0.593	0.057	6.639	1.175	2.732
D3	0.474	0.526	0.052	5.726	1.101	2.313
D4	0.391	0.618	0.227	5.874	0.862	2.506
D5	0.383	0.528	0.145	5.694	1.208	2.243
D6	0.385	0.578	0.193	5.757	1.314	2.222
D7	0.391	0.465	0.074	5.659	1.524	2.068
D8	0.378	0.566	0.188	5.819	2.014	1.903
Alq3	0.769	0.702	0.067	6.343	2.945	1.699
TPD	0.578	0.879	-	5.871	0.259	3.065

Les valeurs des paramètres IP et EA adiabatiques sont calculées en utilisant les expressions suivantes :

$$\begin{cases} IP_a = E^+(M^+) - E^0(M^0) \\ EA_a = E^0(M^0) - E^-(M^-) \end{cases} \quad (\text{III.3.6})$$

Pour **D1-D8**, les IP et EA adiabatiques calculés sont donnés dans le [Tableau III.3.7](#). Pour la création d'un trou dans **D7**, une valeur de IP inférieure est recommandée, tandis qu'une EA élevée révèle une plus grande capacité d'injection de charges dans **D8** [62,63].

▪ *Stabilité électronique*

La stabilité électronique est un critère important pour évaluer la qualité des dispositifs de transport de charges et des matériaux luminescents, et constitue un indice important pour leur utilisation. Pour estimer la stabilité des matériaux de transport de charge (CTM) [6], la dureté chimique absolue (η), définie comme la résistance du système chimique à l'échange des charges électroniques avec l'environnement [64], peut être utilisée. La dureté absolue, η , est exprimée dans le contexte de la DFT conceptuelle par l'équation suivante [65] :

$$\eta = \frac{IP_a - EA_a}{2} \quad (\text{III.3.7})$$

Les valeurs de η , pour les composés étudiés, ont été calculées et présentées dans le [Tableau III.3.7](#). Notons que les valeurs des dérivés **D1-D2**, **D4-D8** sont presque égales à celles du composé **D3**, par conséquent les composés conçus sont aussi électroniquement stables que le colorant commercialisé **D3** et peuvent être considérés comme des matériaux prometteurs pour le transport des charges. Cela signifie également que la stabilité électronique de ces molécules n'est pas fortement affectée par les différents systèmes π -conjugués.

III.3.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié une série de chromophores à base d'imidazole, **D1-D8**, considérés comme matériaux organiques intéressants pour les dispositifs NLO et OLED. Des calculs DFT et TD-DFT ont été effectués pour rationaliser les propriétés linéaires et non linéaires, les propriétés électroniques, les propriétés de fluorescence et de transport de charge de la série **D**. Les résultats obtenus montrent que les fonctionnelles CAM-B3LYP et M06-2X donnent des valeurs comparables concernant les propriétés optiques linéaires et non linéaires. Notre étude montre que la planéité du chromophore, l'extension de la conjugaison et la modification de la nature électronique du système π -conjugué par ajout d'unités facilement polarisables, font augmenter la non-linéarité et produisent un déplacement bathochrome significatif des pics d'absorption. Les valeurs de α_{CT} et β_{CT} , estimées à l'aide du modèle à deux états, sont bien corrélées aux valeurs de $\langle\alpha\rangle$ et β_{tot} , respectivement. En outre, **D7** et **D8** avec des valeurs d'hyperpolarisabilité et des coefficients d'absorption plus élevés, peuvent être utilisés dans la conception de dispositifs NLO.

A partir des spectres de fluorescence calculés pour les composés **D1-D8**, des valeurs élevées de déplacement de Stokes (> 100 nm) sont obtenues pour tous les chromophores, indiquant une réorganisation structurale considérable à l'état excité et une forte intensité de fluorescence est donc prédite. En particulier, dans la série **D**, les fluorophores conçus **D4-D8** peuvent être considérés comme des blocs importants, utilisés dans la conception des dispositifs OLED tels que les couches d'émission de lumière. Les faibles valeurs des énergies de réorganisation révèlent que les composés **D1-D8**, en particulier **D8**, peuvent être considérés comme des matériaux efficaces de transport de trous. Les valeurs de dureté calculées montrent que les dérivés conçus présentent une résistance à l'échange de charge comparable à celle du colorant commercial **D3**. La présente contribution peut aider les expérimentateurs à synthétiser de nouveaux chromophores à base d'imidazole avec des propriétés NLO, fluorescentes et OLED prometteuses.



Références bibliographiques

1. Bredas JL, Adant C, Tackx P, et al (1994) *Third-Order Nonlinear Optical Response in Organic Materials: Theoretical and Experimental Aspects*. Chem Rev 94:243–278. <https://doi.org/10.1021/cr00025a008>
2. Liu J, et al (2015) *Physical attachment of NLO chromophores to polymers for great improvement of long-term stability*. Mater Lett 142:87–89. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.11.146>
3. Thakare SS, Sreenath MC, Chitrabalam S, et al (2017) *Non-linear optical study of BODIPY-benzimidazole conjugate by solvatochromic, Z-scan and theoretical methods*. Opt Mater 64:453–460. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.01.020>
4. Reineke S, Lindner F, Schwartz G, et al (2009) *White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency*. Nature 459:234–238. <https://doi.org/10.1038/nature08003>
5. Jungsuttiwong S, Tarsang R, Sudyoasuk T, et al (2013) *Theoretical study on novel double donor-based dyes used in high efficient dye-sensitized solar cells: The application of TDDFT study to the electron injection process*. Org Electron 14:711–722. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2012.12.018>
6. Sun Z-Z, Xu Y-L, Zhu R, Liu H-Y (2018) *How to stabilize the HOMO levels and to improve the charge transport properties of hole-transporting materials? Probing the effects of molecular symmetry*. Org Electron 63:86–92. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2018.09.013>
7. Coropceanu V, Cornil J, Demetrio A. da Silva Filho, et al (2007) *Charge Transport in Organic Semiconductors*. Chem Rev 107:926–952. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr050140x>
8. Ostroverkhova O (2016) *Organic Optoelectronic Materials: Mechanisms and Applications*. Chem Rev 116:13279–13412. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.chemrev.6b00127>
9. Janjua MRSA (2012) *Quantum Mechanical Design of Efficient Second-Order Nonlinear Optical Materials Based on Heteroaromatic Imido-Substituted Hexamolybdates: First Theoretical Framework of POM-Based Heterocyclic Aromatic Rings*. Inorg Chem 51:11306–11314. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ic3002652>
10. Chai W, Jin R (2016) *Theoretical investigations into optical and charge transfer properties of donor-acceptor 1,8-naphthalimide derivatives as possible organic light-emitting materials*. J Mol Struct 1103:177–182. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.09.023>
11. Reeta Felscia U, Rajkumar BJM, Briget Mary M (2018) *Charge transport properties of pyrene and its derivatives: optoelectronic and nonlinear optical applications*. J Mater Sci 53:15213–15225. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2690-9>
12. Klikar M, Solanke P, Tydlitát J, Bureš F (2016) *Alphabet-Inspired Design of (Hetero)Aromatic Push–Pull Chromophores*. Chem Rec 16:1886–1905. <https://doi.org/10.1002/tcr.201600032>
13. Jin L, Shi S, Zhao C, et al (2021) *Y-shaped organic dyes with D2– π –A configuration as efficient co-sensitizers for ruthenium-based dye sensitized solar cells*. J Power Sources 481:228952. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228952>

14. Kara Zaitri L, Mekelleche SM (2020) *Nonlinear optical activity of imino-dyes with furan, thiophene or thiazole moieties as π -conjugated bridge: a computational investigation*. Mol Phys 118:e1761471. <https://doi.org/10.1080/00268976.2020.1761471>
15. Khan MU, Khalid M, Ibrahim M, et al (2018) *First Theoretical Framework of Triphenylamine-Dicyanovinylene-Based Nonlinear Optical Dyes: Structural Modification of π -Linkers*. J Phys Chem C 122:4009–4018. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.jpcc.7b12293>
16. Kara Zaitri L, Mekelleche SM (2020) *Computational study of linear and nonlinear optical properties of substituted thiophene imino dyes using long-range corrected hybrid DFT methods*. Mol Phys 118:1618508. <https://doi.org/10.1080/00268976.2019.1618508>
17. Kulhánek J, Bureš F (2012) *Imidazole as a parent π -conjugated backbone in charge-transfer chromophores*. Beilstein J Org Chem 8:25–49. <https://doi.org/10.3762/bjoc.8.4>
18. Wu W, et al (2003) *Design and syntheses of efficient and thermally stable diamino chromophores for NLO application*. Arkivoc 2003:59–69. <https://doi.org/10.3998/ark.5550190.0004.208>
19. Hloušková Z, Bureš F (2017) *Synthesis and properties of push-pull imidazole derivatives with application as photoredox catalysts*. Arkivoc 2017:330–342. <https://doi.org/10.24820/ark.5550190.p010.071>
20. Kulhánek J, Bureš F, Mikysek T, et al (2011) *Imidazole as a central π -linkage in Y-shaped push-pull chromophores*. Dyes Pigments 90:48–55. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2010.11.004>
21. Miller RD, Lee VY, Moylan CR (1994) *Substituted Azole Derivatives as Nonlinear Optical Chromophores*. Chem Mat 6:1023–1032. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cm00043a026>
22. Wu W, Zhang Z, Zhang X (2005) *Design and syntheses of highly efficient and thermally-stable imidazole chromophores bearing diamino groups for nonlinear optics*. J Nonlinear Opt Phys Mater 14:61–65. <https://doi.org/10.1142/S0218863505002499>
23. Moylan CR, Miller RD, Twieg RJ, et al (1993) *Synthesis and nonlinear optical properties of donor-acceptor substituted triaryl azole derivatives*. Chem Mater 5: 1499–1508. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cm00034a021>
24. Guo J-G, et al (2011) *New fluorene derivatives based on 3,9-dihydrofluoreno[3,2-d]imidazole (FI): Characterization and influence of substituents on photoluminescence*. J Photochem Photobiol Chem 219:42–49. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2011.01.014>
25. Parr RG, Yang W (1989) *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. New York: Oxford University Press.
26. Runge E, Gross EKV (1984) *Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems*. Phys Rev Lett 52:997–1000. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.52.997>
27. Santos J, Mintz EA, Zehnder O, et al (2001) *New class of imidazoles incorporated with thiophenevinyl conjugation pathway for robust nonlinear optical chromophores*. Tetrahedron Lett 42:805–808. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)02143-2](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)02143-2)
28. Pokladko-Kowar M, et al (2016) *Optoelectronic features of Y-shaped push-pull molecules based on imidazole*. Opt Quantum Electron 48:82. <https://doi.org/10.1007/s11082-015-0263-6>

29. Schlegel HB (1982) *Optimization of equilibrium geometries and transition structures*. J Comput Chem 3:214–218. <https://doi.org/10.1002/jcc.540030212>
30. Hariharan PC, Pople JA (1974) *Accuracy of AH n equilibrium geometries by single determinant molecular orbital theory*. Mol Phys 27:209–214. <https://doi.org/10.1080/00268977400100171>
31. Gaussian 09, Revision A. 02 (2009), Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson GA, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian HP, Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G., Clemente F, Sonnenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery JA, Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin KN, Staroverov VN, Keith T, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam JM, Klene M, Knox JE, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Martin RL, Morokuma K, Zakrzewski VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich S, Daniels AD, Farkas O, Foresman JB, Ortiz JV, Cioslowski J, Fox DJ, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
32. Yanai T, Tew DP, Handy NC (2004) *A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP)*. Chem Phys Lett 393:51–57. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.06.011>
33. Rostov IV, Amos RD, Kobayashi R, et al (2010) *Studies of the Ground and Excited-State Surfaces of the Retinal Chromophore using CAM-B3LYP*. J Phys Chem B 114: 5547-5555. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp911329g>
34. Pedone A (2013) *Role of Solvent on Charge Transfer in 7-Aminocoumarin Dyes: New Hints from TD-CAM-B3LYP and State Specific PCM Calculations*. J Chem Theory Comput 9: 4087-4096. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ct4004349>
35. Zhao Y, Truhlar DG (2011) *Applications and validations of the Minnesota density functionals*. Chem Phys Lett 502:1–13. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.11.060>
36. Tonnelé C, Champagne B, Muccioli L, Castet F (2018) *Second-order nonlinear optical properties of Stenhouse photoswitches: insights from density functional theory*. Phys Chem Chem Phys 20:27658–27667. <https://doi.org/10.1039/C8CP05843A>
37. Liu Y, et al (2020) *High first-hyperpolarizabilities of thiobarbituric acid derivative-based donor- π -acceptor nonlinear optical-phores: Multiple theoretical investigations of substituents and conjugated bridges effect*. Int J Quantum Chem 120:e26176. <https://doi.org/10.1002/qua.26176>
38. Wei J, Song P, Ma F, et al (2020) *Tunable linear and nonlinear optical properties of chromophores containing 3,7-(di)vinylquinoxalinone core by modification of receptors moieties*. Opt Mater 99:109580. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109580>
39. Lu D, Chen G, Perry JW, Goddard WA (1994) *Valence-Bond Charge-Transfer Model for Nonlinear Optical Properties of Charge-Transfer Organic Molecules*. J Am Chem Soc 116:10679–10685. <https://doi.org/10.1021/ja00102a037>
40. Oudar JL, Chemla DS (1977) *Hyperpolarizabilities of the nitroanilines and their relations to the excited state dipole moment*. J Chem Phys 66:2664–2668. <https://doi.org/10.1063/1.434213>
41. Avci D, (2016) *Solvatochromic effect on UV–vis absorption and fluorescence emission spectra, second- and third-order nonlinear optical properties of dicyanovinyl-substituted thienylpyrroles: DFT and TDDFT study*. J Mol Liq 220:495–503. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.05.023>

42. Cheng X (2016) *TD-M06-2X insights into the absorption and emission spectra of dichlorvos and its molecularly imprinted recognition by methacrylic acid*. J Mol Model 22:282. <https://doi.org/10.1007/s00894-016-3151-5>
43. Tomasi J, Mennucci B, Cammi R (2005) *Quantum Mechanical Continuum Solvation Models*. Chem Rev 105:2999–3094. <https://doi.org/10.1021/cr9904009>
44. Miertuš S, Scrocco E, Tomasi J (1981) *Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects*. Chem Phys 55:117–129. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(81\)85090-2](https://doi.org/10.1016/0301-0104(81)85090-2)
45. Marcano E, Squitieri E, Murgich J, Sosćun H (2015) *Theoretical investigation of the static (hyper)polarizabilities and reorganization energy of 4,5-dicyanoimidazole chromophore and derivatives containing benzene rings and a saturated bridge*. Comput Theor Chem 1057:60–66. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2015.01.013>
46. De Oliveira MA, Duarte HA, Pernaut J-M, De Almeida WB (2000) *Energy Gaps of α,α' -Substituted Oligothiophenes from Semiempirical, Ab Initio, and Density Functional Methods*. J Phys Chem A 104: 8256-8262. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp001252p>
47. Reed AE, Weinhold F (1988) *Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint*. Chem Rev 88: 899-926. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr00088a005>
48. Weinhold F, Landis C (2005) *Valency and bonding: a natural bond orbital donor-acceptor perspective*. Cambridge University Press, Cambridge 1-760.
49. Prasad PN, Williams DJ (1991) *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers*, John Wiley & Sons, New York.
50. Schleyer PVR, Alliger NL, Clark T, Gasteiger J, Kollman PA, Schaefer III HF, Schreiners PR (1998) *Encyclopedia of computational chemistry*, Wiley Chichester, United Kingdom.
51. Janjua MRSA, Liu C-G, Guan W, et al (2009) *Prediction of Remarkably Large Second-Order Nonlinear Optical Properties of Organoimido-Substituted Hexamolybdates*. J Phys Chem A 113:3576-3587. <https://doi.org/10.1021/jp808707q>
52. Steiner E (1982) *Density-difference maps in quantum chemistry*. Theor Chim Acta 60:561-572. <https://doi.org/10.1007/BF00549611>
53. Lakowicz JR (2013) *Principles of fluorescence spectroscopy*. Springer science & business media.
54. Araneda JF, Piers WE, Heyne B, et al (2011) *High Stokes Shift Anilido-Pyridine Boron Difluoride Dyes*. Angew Chem Int Ed 50:12214–12217. <https://doi.org/10.1002/anie.201105228>
55. Kumar D, Thomas KRJ (2011) *Optical properties of pyrene and anthracene containing imidazoles: Experimental and theoretical investigations*. J Photochem Photobiol Chem 218:162–173. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.12.018>
56. Gawale Y, Sekar N (2018) *Investigating the excited state optical properties and origin of large stokes shift in Benz[c,d]indole N-Heteroarene BF2 dyes with ab initio tools*. J Photochem Photobiol B 178:472–480. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2017.12.006>

57. Marcus RA (1964) *Chemical and Electrochemical Electron-Transfer Theory*. *Annu Rev Phys Chem* 15:155–196. <https://doi.org/10.1146/annurev.pc.15.100164.001103>
58. Marcus RA (1993) *Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment*. *Rev Mod Phys* 65:599–610. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.65.599>
59. Lin BC, Cheng CP, You Z-Q, Hsu C-P (2005) *Charge Transport Properties of Tris(8-hydroxyquinolato)aluminum(III) : Why It Is an Electron Transporter*. *J Am Chem Soc* 127:66–67. <https://doi.org/10.1021/ja045087t>
60. Stark MS (1997) *Epoxidation of Alkenes by Peroxyl Radicals in the Gas Phase: Structure–Activity Relationships*. *J Phys Chem A* 101:8296–8301. <https://doi.org/10.1021/jp972054+>
61. He Y, Hu Y, Chen X, et al (2013) *Abnormal Temperature-Dependent Electron Transport in Hole Transport Material N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine (TPD)*. *J Phys Chem C* 117: 9143-9147. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp401914n>
62. Shang X, Wan N, Han D, Zhang G (2014) *A theoretical study on the injection, transport, absorption and phosphorescence properties of heteroleptic iridium(III) complexes with different ancillary ligands*. *Photochem Photobiol Sci* 13:574–582. <https://doi.org/10.1039/C3PP50394A>
63. Louis E, San-Fabián E, Díaz-García MA, et al (2017) *Are Electron Affinity and Ionization Potential Intrinsic Parameters to Predict the Electron or Hole Acceptor Character of Amorphous Molecular Materials?* *J Phys Chem Lett* 8:2445–2449. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b00681>
64. Pearson RG (1985) *Absolute electronegativity and absolute hardness of Lewis acids and bases*. *J Am Chem Soc* 107: 6801-6806. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja00310a009>
65. Parr RG, Pearson RG (1983) *Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity*. *J Am Chem Soc* 105: 7512-7516. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja00364a005>

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons étudié la relation entre la structure moléculaire et les propriétés ONL de plusieurs séries de composés organiques de type *push-pull* en vue de rationaliser les données expérimentales disponibles et de concevoir de nouveaux composés plus performants.

Dans la première application, nous avons étudié les structures géométriques, les propriétés optiques linéaires et non-linéaires d'une série de chromophores à base d'imine (page 91) en utilisant des méthodes DFT corrigées à longue portée LC-DFT. Les NLO-phores étudiés contiennent le groupement imine comme π -linker reliant le groupement électro-donneur (PhNMe₂) et le groupement électro-attracteur R lié au cycle thiophène (R= SO₂Me, SO₂Ph, NO₂, Tricynanovinyle TCV). Les géométries optimisées par la méthode DFT/CAM-B3LYP/6-31G(d,p) indiquent que les configurations *s-trans* sont plus stables que les configurations *s-cis*. Les hyperpolarisabilités de premier ordre β_{tot} calculées sont en bon accord avec l'ordre expérimental **A**(R=SO₂Me) < **B**(R=SO₂Ph) < **C**(R=NO₂) de l'activité ONL exprimée par $\mu\beta$ (l'hyperpolarisabilité moléculaire). Ces résultats ont été consolidés par les valeurs des gaps $|\varepsilon_{\text{HOMO}}-\varepsilon_{\text{LUMO}}|$, des duretés chimiques η , des longueurs d'onde d'absorption maximale λ_{max} et des énergies totales de stabilisation du second ordre $E_{\text{tot}}^{(2)}$. D'autre part, comparé aux composés déjà commercialisés **A-C**, le composé **D** (R=TCV) présente le plus petit gap $|\varepsilon_{\text{HOMO}}-\varepsilon_{\text{LUMO}}|$, la dureté chimique η la plus faible, la longueur d'onde λ_{max} la plus longue ainsi que la plus grande énergie de stabilisation totale $E_{\text{tot}}^{(2)}$. Les résultats obtenus ont été justifiés par le transfert considérable de charge intramoléculaire dans le composé **D** en raison du pouvoir électro-attracteur remarquable du groupement TCV, et de l'effet synergique de la longue chaîne π -conjuguée. L'hyperpolarisabilité très élevée du composé conçu **D** suggère la possibilité de son utilisation potentielle dans les dispositifs ONL.

Dans la deuxième application, nous avons calculé les propriétés électroniques, optiques linéaires et non linéaires d'une série de chromophores **1-4** à base d'imine (page113), contenant un hétérocycle dans leur système π -conjugué. Les hyperpolarisabilités moléculaires, $\mu\beta$, calculées aux niveaux CAM-B3LYP, ω B97XD et LC- ω PBE//CAM-B3LYP/6-31G(d,p) augmentent selon l'ordre : **1** < **2** < **3** < **4** en parfait accord avec les résultats expérimentaux pour les composés **1-3**. Notons que la valeur expérimentale de

l'hyperpolarisabilité moléculaire $\mu\beta$ n'est pas disponible pour le composé **4** conçu. Les résultats obtenus montrent que le remplacement du furane directement lié au groupement accepteur par le thiophène fait augmenter la réponse ONL ($\mu\beta(\mathbf{1}) < \mu\beta(\mathbf{2})$). De plus, on peut encore améliorer la réponse ONL en insérant le thiophène du côté du donneur au lieu de l'accepteur ($\mu\beta(\mathbf{2}) < \mu\beta(\mathbf{3})$). D'autre part, nos résultats montrent qu'en remplaçant le thiophène dans le composé **2** par le thiazole (hétérocycle moins délocalisé) dans le composé **4** fait augmenter l'hyperpolarisabilité ($\mu\beta(\mathbf{2}) < \mu\beta(\mathbf{4})$). Comparé aux dérivés synthétisés **1-3**, le composé conçu **4** contenant le thiazole dans son système π -conjugué, présente une hyperpolarisabilité plus élevée. Par conséquent, comparé au furane ou thiophène, le thiazole sera l'hétérocycle le plus efficace dans le transfert de charge intramoléculaire, s'il est convenablement inséré dans le système π -conjugué. En conclusion, la nature électronique et la position des hétérocycles à cinq chaînons, jouent un rôle crucial dans la détermination de la réponse ONL des chromophores étudiés. Les résultats obtenus montrent également que, après excitation électronique, des changements structuraux importants se produisent dans les composés étudiés. Ces changements concernent principalement la chaîne conjuguée (de transfert de charge) où toutes les liaisons CC et CN se sont raccourcies ou allongées pendant l'excitation, conduisant à des changements importants des moments dipolaires. Les propriétés des états excités calculées pour les composés **1-4** montrent que le modèle à deux niveaux, basé sur la variation du moment dipolaire entre l'état fondamental et l'état excité $|\Delta\mu_{EG}|$, permet d'expliquer et de reproduire l'ordre $\mathbf{1} < \mathbf{2} < \mathbf{3} < \mathbf{4}$ prévu pour $\mu\beta$. Par conséquent, le composé conçu **4** serait un candidat ONL très prometteur.

Dans la troisième application, nous avons étudié une série de chromophores à base d'imidazole en forme de Y et à transfert de charge, **D1-D8**, (page 139-140) considérés comme des matériaux organiques intéressants pour les dispositifs NLO et OLED (diodes électro-luminescentes organiques). Des calculs DFT et TD-DFT ont été effectués pour une compréhension approfondie des propriétés linéaires et non linéaires, des propriétés électroniques, des propriétés de fluorescence et de transport de charge de la série **D**.

Les résultats obtenus montrent que les fonctionnelles CAM-B3LYP et M06-2X donnent des valeurs comparables concernant les propriétés optiques linéaires et non linéaires.

Notre étude montre également que la planéité du chromophore, l'extension de la conjugaison et la modification de la nature électronique du système π -conjugué par ajout d'unités facilement polarisables, font augmenter la non-linéarité et produisent un déplacement bathochrome significatif des longueurs d'absorption maximale. Les valeurs de α_{CT} et β_{CT} , estimées à l'aide du modèle à deux états, sont bien corrélées aux valeurs de $\langle\alpha\rangle$ et β_{tot} , respectivement. En outre, les composés conçus **D7** et **D8** avec des valeurs d'hyperpolarisabilité et de coefficient d'absorption plus élevées, sont considérés comme de bons candidats dans la conception de dispositifs NLO. A partir des spectres de fluorescence calculés des composés **D1-D8**, des valeurs élevées de déplacement de Stokes sont obtenues pour tous les chromophores (> 100 nm), indiquant une réorganisation structurale étendue dans l'état excité et une forte intensité de fluorescence est prédite. En particulier, les fluorophores conçus **D4-D8** peuvent être utilisés comme des blocs de construction des couches d'émission de lumière dans les dispositifs OLED. Les faibles valeurs des énergies de réorganisation révèlent que les composés **D1-D8**, en particulier **D8**, peuvent être considérés comme des matériaux efficaces de transport de trous. Les valeurs de dureté calculées montrent que les dérivés conçus présentent une résistance à l'échange de charge comparable à celle du chromophore commercial **D3**. En conclusion, la présente contribution peut aider les expérimentateurs pour la synthèse de nouveaux chromophores à base d'imidazole avec des propriétés NLO, fluorescentes et OLED attrayantes.

Comme perspectives possibles à ce travail, nous envisageons d'étudier :

- les propriétés optiques non-linéaires (quadratiques, cubiques,...) pour les systèmes organométalliques.
- les propriétés optiques non-linéaires des systèmes bidimensionnels
- les propriétés optiques non-linéaires de matériaux à base d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAC).



ملخص

يتمثل العمل المنجز في هذه الأطروحة في الدراسة النظرية للهياكل الهندسية و الخصائص البصرية الخطية واللاخطية لثلاث سلاسل من الكروموفورات من نوع دفع- سحب المتميزة بنقل الشحنة داخل الجزيء، وذلك باستخدام طرق نظرية وظيفية الكثافة الإلكترونية المنفذة في برنامج غوسيان 09. لقد تم حساب العزم ثنائي القطب، الإستقطابية، أطوال موجات الإمتصاص الضوئي القصوى و الخصائص الضوئية اللاخطية من الدرجة الأولى و مقارنة النتائج المتحصل عليها مع المعطيات التجريبية المتوفرة. كما تم حساب خصائص الحالات المثارة باستخدام طرق وظيفية الكثافة الإلكترونية المتعلقة بالزمن و تحليلها باستخدام نموذج المستويين

- السلسلة 1: دراسة تأثير مجموعة سحب الإلكترونات على الخصائص الضوئية اللاخطية
- السلسلة 2: دراسة تأثير طبيعة وموقع الحلقة غير المتجانسة في السلسلة المترافقة على الخصائص الضوئية اللاخطية
- السلسلة 3: دراسة تأثير الطول والطبيعة الإلكترونية للسلسلة المترافقة على الخصائص الضوئية اللاخطية

تسمح القيم العالية لقابلية الاستقطاب من الدرجة الأولى التي تم الحصول للمركبات المصممة بإمكانية استخدامها في تطبيقات الضوء اللاخطي

الكلمات المفتاحية: البصريات غير الخطية. قابلية الاستقطاب المفرط ، المركبات العضوية من صنف دفع - سحب،

DFT ، TD-DFT

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les structures géométriques, les propriétés optiques linéaires et non linéaires de trois séries de chromophores de type *push-pull* et à transfert de charge intramoléculaire, en utilisant les méthodes LC-DFT et *meta*-GGA implémentées dans le programme Gaussian 09. Les moments dipolaires, les polarisabilités, les gaps HOMO-LUMO, les longueurs d'onde d'absorption maximale et les hyper-polarisabilités du premier ordre ont été calculés et comparés avec les données expérimentales disponibles. Les propriétés des états excités ont été calculées en utilisant les méthodes TD-DFT et analysées avec le modèle à deux états (TSM).

- *Série 1:* Etude de l'effet du groupement électro-attracteur sur les propriétés ONL.
- *Série 2:* Etude de l'effet de la nature et de la position de l'hétérocycle dans le système π -conjugué sur les propriétés ONL.
- *Série 3:* Etude de l'effet de la longueur et de la nature électronique de la chaîne conjuguée sur les propriétés ONL.

Les valeurs élevées des hyperpolarisabilités obtenues pour les composés conçus permettent de les proposer comme candidats prometteurs dans les dispositifs ONL à base de matériaux organiques de type *push-pull*.

Mots-clés : Optique non linéaire ; hyper-polarisabilité, composés *push-pull*, DFT, TD-DFT

Abstract

In this work, we studied the geometric structures, linear and nonlinear optical properties of three series of *push-pull* and intramolecular charge transfer chromophores, using LC-DFT and *meta*-GGA methods implemented in Gaussian 09. Dipole moments, polarizabilities, HOMO-LUMO gaps, maximum absorption wavelengths and first order hyperpolarizabilities were calculated and compared with the available experimental data. The properties of the excited states were calculated using TD-DFT methods and analyzed with the two-state model (TSM).

- *Series 1:* Study of the effect of the electron-withdrawing group on the ONL properties.
- *Series 2:* Study of the effect of the nature and the position of the heterocycle in the π -conjugate system on the ONL properties.
- *Series 3 :* Study of the effect of the length and the electronic nature of the conjugate chain on the ONL properties.

The high hyperpolarizability values obtained for the designed compounds allow proposing them as promising candidates in ONL devices based on *push-pull* organic materials.

Keywords: Nonlinear optics; hyper-polarizability, *push-pull* compounds, DFT, TD-DFT

