



N° d'ordre:11/2007-M/CH

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumédiène
Faculté de CHIMIE

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de MAGISTER

EN : CHIMIE

(Spécialité : Chimie Physique et Théorique)

par

Sihem ZAATER épouse LOUGHREIT

Sujet

ETUDE QUANTIQUE DES PROPRIETES STRUCTURALES ET ELECTRIQUES DE COMPOSES AROMATIQUES
--

Soutenu le 11 mars 2007, devant le Jury suivant:

Mr Abellah DAHMANI	Professeur	U.S.T.H.B.	Président
Mr Ali RAHMOUNI	Professeur	C.U. Saïda	Directeur de Thèse
Mr Omar ZIANE	Professeur	U.S.T.H.B.	Examineur
Mlle Dalila HAMMOUTENE	Maître de Conférences	U.S.T.H.B.	Examineur
Mme Baya BOUTEMEUR	Maître de Conférences	U.S.T.H.B.	Examineur

DEDICACES

Je dédie ce travail à mes chers **parents** auxquels je témoigne ma plus profonde reconnaissance pour le sacrifice et les encouragements consentis à mon égard durant mes études et pour avoir mis tant de bonheur dans ma vie.

A mon frère unique **KARIM** et sa fiancée **NAÏMA**.

A mon mari **ZOHEIR**, pour son soutien, son aide indéfectible et ses encouragements durant ces années.

A mes enfant adorés **NADIR** et **WISSAM**.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Modélisation et de Méthodes de Calcul du Centre Universitaire Docteur Moulay Tahar de Saïda, sous la direction du professeur Ali RAHMOUNI.

Je tiens à remercier Monsieur Ali RAHMOUNI, d'avoir bien voulu diriger ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour l'intérêt qu'il m'a si généreusement fait bénéficier.

Monsieur Abdellah DAHMANI, Professeur à l'U.S.T.H.B., me fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je le prie de croire à ma respectueuse reconnaissance.

J'exprime mes vifs et chaleureux remerciements à Mademoiselle Dalila HAMMOUTENE, Maître de Conférences à l'U.S.T.H.B, d'avoir accepté de faire partie de ce jury et d'examiner ce travail de recherches pour lequel elle a montré beaucoup d'intérêt.

Je remercie également, Madame Baya BOUTEMEUR, Maître de Conférences à l'U.S.T.H.B, qui a bien voulu être membre du jury et juger ce travail.

Je remercie sincèrement Monsieur Omar ZIANE, Professeur à l'U.S.T.H.B, d'avoir accepté de faire partie de ce jury et juger le travail présenté dans ce mémoire.

Je remercie tous les enseignants qui ont contribué à ma formation.

J'associe dans mes pensées, Nabila GUECHTOULI, Kahina BELMILOUD, Manel AMRI, Souad MESSAOUDI et toutes mes amies pour leurs encouragements et je leur adresse mes sincères remerciements.

Table des matières

Liste des abréviations	1
Introduction générale	4
Bibliographie.....	8
 Chapitre I: Notions théoriques d'optique linéaire et non linéaire	
I. Définition.....	11
II. Principe de base.....	11
III. Grandeurs microscopiques.....	13
IV. Grandeurs macroscopiques.....	14
IV.1. Susceptibilité linéaire d'ordre 1, $\chi^{(1)}$	15
IV.2. Susceptibilité non linéaire d'ordre 2, $\chi^{(2)}$	15
IV.3. Susceptibilité non linéaire d'ordre 3, $\chi^{(3)}$	15
V. Relations entre susceptibilités et polarisabilités.....	16
VI. Application.....	16
Bibliographie.....	18
 Chapitre II: Méthodologie	
I. Introduction.....	20
II. Equation de Schrödinger.....	20
II.1. Méthode de Hartree-Fock (HF).....	23
II.2. Méthode de Hartree-Fock-Roothaan (HFR).....	25
II.3. Calcul SCF (Self Consistent Field).....	26
III. Méthodes rigoureuses (ab initio)	27
III.1. Choix de la base.....	27
a. Bases d'orbitales de Slater (STO).....	27
b. Bases d'orbitales gaussiennes (GTO).....	28
c. Autres bases.....	29
d. Fonctions contractées.....	30
e. Bases de Pople.....	31
f. Fonctions de polarisation.....	31
g. Fonctions diffuses.....	31

III.2. Méthodes Post – SCF.....	31
a. Interaction de configurations.....	32
b. Méthode des perturbations de Møller - Plesset	32
IV. Méthodes semi-empiriques.....	33
IV.1. Principe.....	33
IV.2. Approximation ZDO.....	34
IV.3. Approximation CNDO.....	35
IV.4. Approximation INDO.....	35
IV.5. Approximation NDDO.....	36
IV.6. Méthode MNDO.....	37
a. Intégrales biélectroniques monocentriques.....	38
b. Intégrales biélectroniques bicentriques.....	38
c. Intégrales monocentriques monoélectroniques de cœur.....	39
d. Intégrales de résonance de cœur.....	39
e. Intégrales d'attraction monoélectroniques bicentriques.....	39
f. Energie de répulsion entre cœurs.....	40
g. Grandeurs énergétiques.....	40
h. Moment dipolair.....	41
IV.7. Méthode AM1.....	43
IV.8. Méthode PM3.....	43
V. Méthodes empiriques.....	44
V.1. Méthode de Hückel.....	44
V.2. Méthode de Hückel étendue (EHT).....	44
VI. Méthode $X\alpha$ de Slater.....	45
VII. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	47
VII.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	49
a. Théorème 1.....	49
b. Théorème 2.....	50
VII.2. Méthode de Kohn-Sham.....	51
VII.3. Familles de fonctionnelles.....	52
a. Fonctionnelles LDA.....	52
b. Fonctionnelles NLD.....	54
• Fonctionnelles d'échange GGA.....	55
• Fonctionnelle de corrélation GGA.....	55

c. Fonctionnelles hybrides.....	57
VIII. Conclusion.....	58
Bibliographie.....	59

Chapitre III: Méthodes de calcul des polarisabilités

I. Introduction.....	65
II. Méthode des perturbations finies FF.....	65
II.1. Théorème de Hellmann-Feynman.....	66
III.2. Expressions analytiques des composantes du moment dipolaire μ^o et des éléments des tenseurs α , β et γ	69
III. Méthode des perturbations couplées (TDHF).....	74
III.1. Modèle théorique.....	74
III.2. Equations CPHF.....	78
III.3. Equations de normalisation.....	78
III.4. Matrice densité.....	80
III.5. Solution itérative des équations CPHF.....	82
III.6. Calcul non itératif des hyperpolarisabilités.....	83
Bibliographie.....	84

Chapitre IV: Résultats et discussion

Introduction	87
Bibliographie.....	88

Partie A

Etude des monomères

I. Introduction.....	90
II. Molécules étudiées.....	90
III. Méthodes de calcul.....	92
IV. Résultats et discussion.....	93
IV.1. Choix de la méthode.....	93
IV.2. Etude AM1 des propriétés ONL des hétérocycles.....	96
a. Structure géométrique.....	98

b. Paramètre de dureté.....	98
c. Chaleur de formation.....	98
d. Polarisations et moment dipolaire.....	99
V. Conclusion.....	100
Bibliographie.....	101

Partie B

Etude des dimères

I. Introduction.....	104
II. Molécules étudiées.....	104
III. Méthode de calcul.....	105
IV. Résultats et discussion.....	105
IV.1. Structure géométrique.....	111
IV.2. Etude de l'influence de la variation de l'angle de torsion θ sur α et γ	111
IV.3. Paramètre de dureté.....	112
IV.4. Moment dipolaire.....	112
IV.5. Comparaison entre les dimères.....	113
V. Conclusion.....	113
Bibliographie.....	115

Partie C

Etude des oligomères et des polymères

I. Introduction.....	117
II. Molécules étudiées.....	117
III. Méthode de calcul.....	118
IV. Résultats et discussion.....	118
IV.1. Structure géométrique.....	123
IV.2. Effet de l'allongement de la chaîne.....	123
IV.3. Effet de la contrainte de planéité.....	123
IV.4. Effet de la conformation.....	124
IV.5. Paramètre de dureté.....	124

IV.6. Comparaison entre les trois ligomères.....	129
V. Prédiction des propriétés ONL des polymères.....	129
VI. Comparaison entre les polarisabilités des polymères et celles des oligomères correspondants.....	131
V. Conclusion.....	133
Bibliographie.....	134
 Conclusion générale	 136
 Annexe	 137

Liste des abréviations utilisées

AM1: Austin Method 1

B3: Becke 3

BR: Barrière de Rotation

CGTO: Contracted Gaussian Type Orbital

CNDO: Complete Neglect of Differential Overlap

CPHF: Coupled Perturbed Hartree-Fock method

DFT: Density Functional Theory

DSC: Dewar-Sabelli-Klopman

DZ: Double Zêta

EHT: Extended Hückel Theory

FF: Finite Field method.

HF: Hartree-Fock

HFCO: Hartree-Fock Crystal Orbital

HFR: Hartree-Fock-Roothaan

HUZ-SV: Huzinaga-Split Valence

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital

IC: Interaction de Configurations

IR: Infra Rouge

GGA: Generalized Gradient Approximation

GS: Groupe de Symétrie

GTO: Gaussian Type Orbital

IDRI: Intensity Dependent Refractive Index

INDO: Intermediate Neglect of Differential Overlap

Laser: Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation

LDA: Local Density Approximation

LCAO: Linear Combination of Atomic Orbitals

LSD: Local Spin Density

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital

LYP: Lee-Yang-Parr

MFP : Molécule Figée Plane
MINDO: Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap
MNDO: Modified Neglect of Diatomic Differential Overlap
MNF: Molécule Non Figée
MOPAC: Molecular Orbital PACkage.
MP: Møller-Plesset method
NDDO: Neglect of Diatomic Differential Overlap
NLD: Non Local Density approximation
NZ: N-Zêta
OA: Orbitales Atomiques
OM: Orbitales Moléculaires
ONL: Optique Non Linéaire
P86: Perdew 86
PM3: Parametric Method 3
PW91: Perdew-Wang 91
RDN: Recouvrement Différentiel Nul
SCF: Self Consistent Field
SHG: Second Harmonic Generation
STO: Slater Type Orbital
SZ: Simple Zêta
TDHF: Time Dependent Hartree-Fock
TF: Thomas-Fermi
TFD: Thomas-Fermi-Dirac
THG: Third Harmonic Generation.
TZ: triple Zêta
ua: unités atomiques
ues: unités électrostatiques
UV: Ultra Violet
VWN: Vosco-Wilk-Nusair
ZDO: Zero Differential Overlap

Introduction Générale

Jusqu'au début du vingtième siècle, nous connaissions deux modes d'interaction matière-lumière: l'absorption et l'émission spontanée. Puis en 1917, Einstein a mis en évidence un troisième mode qui est l'émission stimulée. Ce principe fut tardivement mis en application et ce fut l'avènement des lasers. L'étude du phénomène d'optique non linéaire (ONL) a été rendue possible grâce à l'existence de ces sources lumineuses très intenses. Depuis leur découverte par Maiman [1], en 1960, beaucoup de progrès ont été fait tant au niveau de la compréhension des processus mis en jeu, qu'au niveau des matériaux possédant ces propriétés ONL.

La génération de seconde harmonique est le phénomène ONL qui fut observé la première fois en 1961 par Franken et al. [2]. Ils employèrent un rayonnement rouge ($\lambda = 0.68 \mu\text{m}$) d'un laser à rubis sur un cristal non centrosymétrique de quartz et recueillirent en sortie, une lumière ultraviolette de fréquence double ($\lambda = 0.34 \mu\text{m}$). Depuis, l'optique a connu des progrès décisifs et s'est ouverte à de nouveaux domaines d'applications. Ce sont les hyperpolarisabilités du premier, du second ordre et d'ordre supérieur qui sont à l'origine des propriétés ONL d'un matériau.

Les propriétés d'optique non linéaire des matériaux font l'objet d'un grand nombre de recherches tant au plan théorique qu'expérimental, en raison des innombrables applications auxquelles elles peuvent conduire en optique et en optoélectronique [3-7]. Les matériaux les plus utilisés ont d'abord été inorganiques, puis les recherches se sont concentrées sur les matériaux organiques pour les différents avantages qu'ils possèdent, citons: leur faible coût potentiel, leur facilité de synthèse, leurs bonnes stabilités thermique et chimique permettant la conception de matériaux multifonctionnels, leur faible constante diélectrique,..., etc. Cependant, des limitations restent encore à vaincre, elles sont dues à des taux d'impureté encore trop élevés. Ainsi, les pionniers des métaux organiques: A. G. MacDiarmid, A. J. Heeger et H. Shirakawa ont ouvert la voie au développement d'un type de nouveaux métaux organiques conducteurs combinant en un seul matériau les propriétés mécaniques des polymères aux propriétés électroniques des métaux [8]. L'impact scientifique de cette découverte, ainsi que ses retombées technologiques importantes dans le domaine de

l'électronique, l'électrochimie (blindage électromagnétique, réalisation de conducteurs, d'afficheurs électrochromes, de transistors organiques, batteries) ont d'ailleurs valu à ces auteurs le prix Nobel de chimie en 2000 [8]. Ainsi, toute une classe de nouveaux matériaux, à base de polypyrrole, polyaniline, polyparaphénylène et polythiophène sont synthétisés par polymérisation électrochimique ou chimique [9].

Les chromophores contenant des entités hétéroatomiques seules ou liées au benzène, vinyle,..., etc. sont meilleurs conducteurs de charges que les polyphénylènes ou les molécules conjuguées pour exalter les propriétés d'optique non linéaire [10].

Les hétérocycles conjugués constituent le noyau de base d'un grand nombre de substances naturelles et de divers composés d'intérêt biologique et pharmacologique. Ils jouent aussi un rôle important dans la synthèse organique et peuvent servir de produits de départ dans la préparation de nouveaux dérivés fonctionnels.

Parallèlement à une intense activité des expérimentateurs, les théoriciens ont tenté d'étudier les propriétés ONL de différents hétérocycles. Dans notre recherche bibliographique, nous avons constaté que parmi les principaux systèmes étudiés nous trouvons les chalcogénophènes C_4H_4X ($X = O, S, Se, Te$), l'une des séries d'hétérocycles étudiées dans notre travail, dont les polarisabilités expérimentales α du furane [11-13], thiophène [11-14] et du sélénophène [12,13] en solution sont connues à des fréquences optiques ainsi que quelques estimations théoriques des polarisabilités α des quatre hétérocycles [13,15-18]. L'effet de l'hétéroatome sur la grandeur β est inconnu car, à notre connaissance, il n'y a pas eu de travaux expérimentaux là-dessus. Quant aux prédictions théoriques, elles sont limitées à quelques calculs ab initio pour le furane [15,16,19], le thiophène [15,16,19], le sélénophène et le tellurophène [15]. Les études optiques de Kerr sur γ pour le furane, le thiophène et le sélénophène sont rapportées montrant clairement l'effet de l'atome lourd sur γ [20]. A notre connaissance, aucune étude de l'hyperpolarisabilité γ du tellurophène n'a fait l'objet d'un travail antérieur.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés dans un premier temps à l'étude de l'influence de l'hétéroatome X (**Tableau 1**) sur les propriétés électriques et d'optique non linéaire pour plusieurs séries de composés hétérocycliques à cinq et six sommets (**Figure 1**), et cela, au moyen de la méthode quantique semi-empirique AM1 [21] et des méthodes HF et DFT utilisant les bases 3-21G et 6-311++G** en vue d'une comparaison de leur polarisabilités α .

groupe \ période	IV	V	VI
2	C*	N	O
3	Si	P	S
4	Ge	As	Se
5	Sn	Sb	Te

* Le carbone n'est pas un hétéroatome

Tableau 1. Groupe et période de l'hétéroatome X.

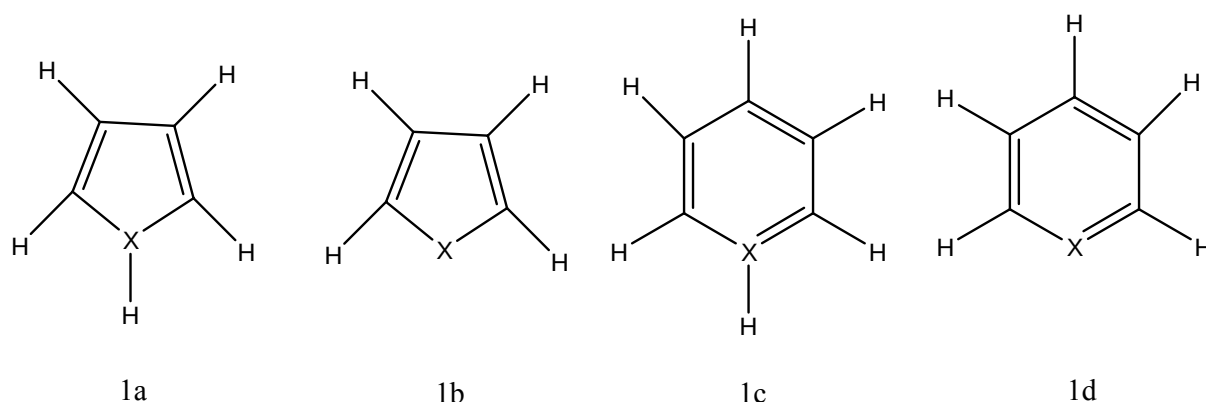


Figure 1. Hétérocycles étudiés à cinq ou six sommets.

Notre intérêt s'est ensuite porté sur l'étude des propriétés d'optique linéaire et non linéaire, l'enthalpie de formation et la barrière de rotation du bifurane, bipyrrrole et du bithiophène en calculant, au niveau théorique AM1, ces grandeurs en fonction de l'angle de rotation (θ) existant entre les plans des deux cycles.

Nous nous sommes ensuite intéressés aux oligofuranes, oligopyrroles et oligothiophènes ayant un nombre n de cellules unité allant de 2 à 8. Pour tous ces composés, sous leur forme Cis ou Trans, nous avons calculé les propriétés d'optique linéaire et non linéaire aussi bien pour les géométries complètement optimisées que pour les géométries figées planes. Le traitement des résultats obtenus pour tous ces oligomères avec le modèle théorique AM1, se présentant sous la forme d'un développement polynomial en une série de puissances en $1/n$, nous a permis de prédire les grandeurs optiques des polymères correspondants, grandeurs non produites par le logiciel utilisé (Chem3D) [22].

La première partie de ce travail sera consacrée à la description du phénomène d'optique linéaire et non linéaire. Dans la seconde partie, nous donnerons un bref aperçu de quelques méthodes utilisées en chimie quantique. La troisième partie sera consacrée à la description des méthodes de calcul théorique des polarisabilités moléculaires électriques telles qu'elles sont implémentées dans la chaîne de programmes MOPAC [23]. Dans la quatrième partie, nous exposerons les résultats obtenus à l'issue de ce travail puis nous tenterons de les interpréter. Les conclusions qui seront ensuite tirées nous permettront de dégager les perspectives de ce travail.

Bibliographie

- [1] T. H. Maiman, *Nature*, **187** (1960) 493
- [2] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.*, **7** (1961) 118
- [3] J. Zyss (Eds): "Molecular Nonlinear Optics: Materials, Physics and Devices", Academic Press, New York, (1993)
- [4] M. Albota, D. Beljonne, J. L. Brédas, J. E. Ehrlich, J. Y. Fu, A. A. Heikal, S. E. Hess, T. Kogej, M. D. Levin, S. R. Marder, D. McCordmaughon, J. W. Perry, H. Rockel, M. Rumi, C. Subramaniam, W. W. Webb, I. L. Wu, C. Xu, *Science*, **281** (1998) 1653
- [5] A. M. McDonagh, M. G. Humphrey, M. Samoc, B. Luther-Davies, *Organometallics*, **18** (1999) 5195
- [6] C. E. Powell, J. P. Morrall, S. A. Ward, M. P. Cifuentes, E. G. A. Notaras, M. Samoc, M. G. Humphrey, *J. Amer. Chem. Soc.*, **126** (2004) 12234
- [7] X. Zhou, J. K. Feng, A. M. Ren, *Chem. Phys. Lett.*, **403** (2005) 7
- [8] A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, H. Shirakawa, *The Nobel Prize in Chemistry 2000*, The Royal Swedish Academy of Sciences. Stockholm, Sweden, (2000)
- [9] a- D. M. Ivory, G. G. Miller, J. M. Sowa, L. W. Shacklette, R. R. Chance, R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.*, **71** (1979) 1506
b- J. F. Rabolt, T. C. Clarke, K. K. Kanazawa, J. R. Reynolds, G. B. Street, J. Chem. Soc. Chem. Comm., **347** (1980)
c- R. R. Chance, L. W. Shacklette, G. G. Miller, D. M. Ivory, J. M. Sowa, R. L. Elsenbaumer, R. H. Baughman, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **348** (1980)
d- K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, R. H. Geiss, W. D. Gill, J. F. Kwark, J. A. Logan, J. F. Rabolt, G. B. Street, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **854** (1979)
e- D. McInnes, M. A. Druy, P. J. Nigry, D. P. Nairns, A. G. MacDiarmid, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **317** (1981)
f- G. E. Wnek, J. C. W. Chien, F. E. Karasz, L. P. Lillya, *Polymer*, **20** (1979) 1441

- g- R. R. Chance, L. W. Shackelette, R. L. Elsenbaumer, G. G. Miller, D. M. Ivory, J. M. Sowa, R. H. Baughman, J. Chem. Soc. Chem. Comm., **361** (1982)
- [10] K. Mandal, T. Kar, P. K. Nandi, S. P. Bhattacharyya, Chem. Phys. Lett., **376** (2003) 116.
- [11] C. G. Le Fevre, R. J. W. Le Fevre, B. P. Rao, M. R. Smith, J. Chem. Soc. (1959) 1188
- [12] G. R. Dennis, I. R. Gentle, G. L D. Ritchie, C. G. Andrieu, J. Chem. Soc., **279** (1983) 539
- [13] M. H. Coonan, I. E. Craven, M. R. Hesling, G. L. D. Ritchie, M. A. Spackman, J. Phys. Chem. **96** (1992) 7301
- [14] M. T. Zhao, B. P. Singh, P. N. Prasad, J. Chem. Phys., **89** (1988) 5535
- [15] S. Millefiori, A. Alparone, J. Mol. Struct., **431** (1998) 59
- [16] V. Keshari, W. M. K. P. Wijekoon, P. N. Prasad, S. P. Karna, J. Phys. Chem., **99** (1995) 9045
- [17] B. Champagne, D. H. Mosley, J. M. André, J. Chem. Phys. **100** (1994) 2034
- [18] C. Adant, J. L. Bredas, M. Dupuis, J. Phys. Chem, **101** (1997) 3025
- [19] A. Hinchliffe, H. J. Soscún, J. Mol. Struct. (Theochem) **331** (1995) 109
- [20] K. Kamada, M. Ueda, T. Gakaguchi, K. Hota, T. Fukui, Chem. Phys. Lett., **263** (1996) 215
- [21] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. P. Healy, J. J. P. Stewart, J. Am. Chem. Soc., **107** (1985) 3902
- [22] Chem 3D Ultra5.0, Avril, 1999; J. J. P. Stewart, CS MOPAC Pro, (Fujitsu, Ltd.), (2001)
- [23] CS MOPAC Pro, version modifiée de MOPAC93 (J. J. P. Stewart, (Fujitsu, Tokyo, Japan), 1993) implémentée dans Chem3D

Chapitre I

Notions Théoriques d'Optique Linéaire et Non Linéaire

I. Définition

Les processus optiques non linéaires sont des manifestations de la propriété de certains matériaux d'acquies sous l'effet d'une interaction rayonnement-matière, une polarisation dépendante de façon non linéaire du champ électromagnétique appliqué. Ils sont une conséquence de l'invention du laser, qui permet la génération de champs forts. Les lasers sont des sources de lumière cohérente, caractérisés par un très haut degré de monochromaticité, une grande directionnalité et une forte intensité. Leur très grande luminance permet d'obtenir des champs élevés qui modifient la réponse électromagnétique de la lumière et qui ne peut alors plus être décrite par des relations constitutives linéaires.

II. Principe de base

Un matériau peut être essentiellement considéré comme un ensemble de particules chargées (ions et électrons). Soumises à un champ électrique, les charges tendent à se déplacer: les charges positives dans le sens du champ électrique, les charges négatives dans le sens opposé. Dans un matériau conducteur, les électrons peuvent se déplacer à travers le matériau aussi longtemps que le champ électrique est appliqué. Dans le cas d'un diélectrique, qui est d'usage beaucoup plus courant en optique, les particules chargées sont liées fortement les unes aux autres. Ainsi, en présence d'un champ électrique, les charges ont un mouvement uniquement transitoire et s'éloignent légèrement de leur position d'origine. Ces petits déplacements élémentaires (charges positives d'un côté, charges négatives d'un autre) se traduisent par l'apparition dans le matériau de moments dipolaires électriques induits. En d'autres termes, l'effet d'un champ électrique sur un diélectrique, est d'induire une polarisation. Sous l'action d'un champ électrique de forte intensité généré par un laser, les charges d'un diélectrique sont soumises à un mouvement oscillant de même fréquence, formant un ensemble de dipôles oscillants 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. Ce nouveau champ de polarisation, peut avoir plusieurs origines, dont les principales sont citées ci-dessous [1]:

- La polarisation électronique est présente quel que soit l'état du matériau, et traduit la modification de la répartition des charges internes de chaque atome. Sous l'effet du champ électrique, les barycentres du noyau et du nuage électronique se dissocient, donnant naissance à un moment dipolaire induit (**figure 1**).
- La polarisation ionique correspond au déplacement des ions dans l'édifice auquel ils appartiennent sous l'effet du champ électrique.
- La polarisation d'orientation apparaît lorsque le matériau comporte des entités polaires, dont le moment dipolaire est susceptible d'être orienté sous l'action du champ électrique.

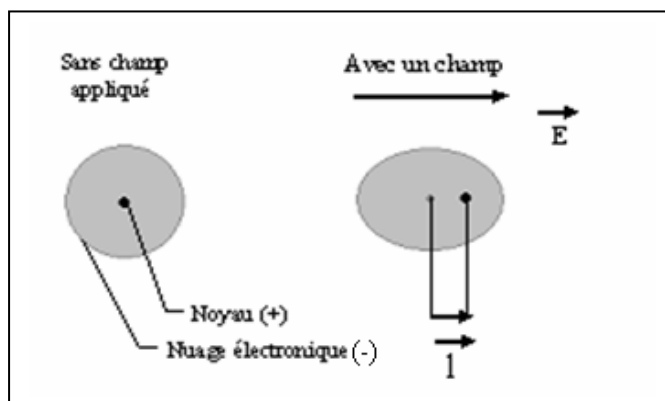


Figure.1. principe de la polarisabilité électronique.

III. Grandeurs microscopiques

Les effets optiques linéaires et non linéaires de l'état macroscopique résultent de la somme des contributions des molécules au niveau de leur dipôle μ , exprimé par la relation suivante [2,3]:

$$\mu_i = \mu_i^0 + \sum_j \alpha_{ij} \xi_j + \frac{1}{2!} \sum_{jk} \beta_{ijk} \xi_j \xi_k + \frac{1}{3!} \sum_{jkl} \gamma_{ijkl} \xi_j \xi_k \xi_l + \dots \quad (\text{I-1})$$

ou encore

$$\mu_i = \mu_i^0 + \sum_j \alpha_{ij} \xi_j + \sum_{j \leq k} \beta_{ijk} \xi_j \xi_k + \sum_{j \leq k \leq l} \gamma_{ijkl} \xi_j \xi_k \xi_l + \dots \quad (\text{I-2})$$

Ainsi, si la polarisation moléculaire de fréquence ω est induite par des champs de fréquences $\omega_1, \omega_2, \dots$, alors:

$$\begin{aligned} \mu_i = \mu_i^0 + \sum_j \alpha_{ij} (-\omega_\sigma, \omega) \xi_j + \sum_{j \leq k} \beta_{ijk} (-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2) \xi_j (\omega_1) \xi_k (\omega_2) \\ + \sum_{j \leq k \leq l} \gamma_{ijkl} (-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) \xi_j (\omega_1) \xi_k (\omega_2) \xi_l (\omega_3) + \dots \end{aligned} \quad (\text{I-3})$$

où μ^0 représente le moment dipolaire de la molécule en absence du champ externe ξ de composantes ξ_j, ξ_k, ξ_l ; les indices j, k et l représentant les axe x, y et z , α_{ij} représente la polarisabilité linéaire moléculaire; β_{ijk} et γ_{ijkl} représentent les hyperpolarisabilités du 1^{er} et du 2^{eme} ordres. Ces éléments tensoriels décrivent l'écart par rapport à la linéarité de la loi de polarisation.

Les effets optiques non linéaires sont liés à des interactions entre photons (de fréquences identiques ou différentes) pour produire de nouveaux photons dont la fréquence ω_σ est une somme des fréquences incidentes ω_i , telle que $\omega_\sigma = \sum_i \omega_i$, avec $\omega_i = \frac{2\pi}{\lambda_i}$.

A faible intensité du champ électrique externe, seul le terme α est significatif: c'est le domaine de l'optique linéaire. Avec une forte intensité du champ produit par les lasers, les termes en β et en γ ne sont plus négligeables: c'est le domaine de l'optique non linéaire.

IV. Grandeurs macroscopiques

Dans un milieu linéaire, la polarisabilité macroscopique induite par une onde optique s'exprime de façon linéaire, en fonction du champ électrique $\xi(\omega)$, par la relation (en unités SI):

$$p^l = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \xi(\omega) \quad (\text{I-4})$$

où p^l représente la polarisabilité linéaire, $\chi^{(1)}$ susceptibilité diélectrique linéaire (reliée à la constante diélectrique et à l'indice de réfraction par : $\eta^2(\omega) = \varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi \chi^2(\omega)$) et ε_0 la permittivité du vide.

En présence d'une onde plus intense, dont l'ordre de grandeur s'approche de celui du champ électrique assurant la cohésion des électrons aux noyaux des atomes, un signal non linéaire, qui n'est plus négligeable, se superpose amenant ainsi une distorsion du signal. Après excitation par un champ ξ de fréquence ω , une réponse non linéaire oscillant à ω mais aussi à $2\omega, 3\omega, \dots$, va alors apparaître: il s'agit d'un phénomène de génération d'harmoniques [4].

Un matériau non polaire, contenant un grand nombre de molécules placées dans un champ électrique, va se comporter comme une distribution volumique de dipôles induits se caractérisant par un moment dipolaire volumique P , qui s'exprime dans le modèle de Bloembergen [5], par la relation:

$$P = \varepsilon_0 \cdot \left(\sum_j \chi_{ij}^{(1)} \xi_j + \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} \xi_j \xi_k + \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)} \xi_j \xi_k \xi_l + \dots \right) \quad (\text{I-5})$$

$$P = p^l + p^{nl} \quad (\text{I-6})$$

ou P est appelée polarisation macroscopique du milieu, induite par un champ électrique ξ de composantes ξ_j, ξ_k, ξ_l , les indices j, k et l représentant les axe x, y et z .

$\chi^{(n)}$ sont les susceptibilités diélectriques complexes. Elles sont représentées par des tenseurs de rang $(n+1)$.

ε_0 est la permittivité du vide et p^{nl} la polarisabilité non linéaire.

1. Susceptibilité linéaire d'ordre 1, $\chi^{(1)}$, représente le terme dominant de P et fait référence à l'optique linéaire. Les parties, réelle et imaginaire, sont respectivement liées à l'indice de réfraction n et au coefficient d'absorption linéaire α du matériau.

2. Susceptibilité non linéaire d'ordre 2, $\chi^{(2)}$, décrit la non linéarité quadratique. C'est en 1961 que le phénomène de génération de seconde harmonique fut mis en évidence pour la première fois, par Franken et al. [6]. Bloembergen et al. [5] furent ensuite les premiers, en 1962, à développer de manière théorique ce phénomène [7].

La génération de seconde harmonique (SHG: Second Harmonic Generation), permet le doublage de fréquence ω de l'onde incidente se propageant dans le matériau non linéaire considéré. La SHG ne peut avoir lieu que dans des matériaux non centrosymétriques. Dans le cas contraire, le tenseur est nul pour tout milieu possédant la propriété de symétrie d'inversion [4].

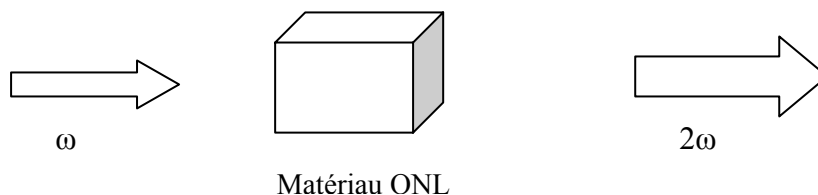


Figure.1. Principe de la génération de seconde harmonique.

3. Susceptibilité non linéaire d'ordre 3, $\chi^{(3)}$, décrit la non linéarité cubique dont la partie réelle est l'indice non linéaire et la partie imaginaire est reliée à l'absorption à deux photons [8,9]. L'onde incidente de fréquence ω induit une source de polarisation non linéaire qui irradie à trois fois la fréquence fondamentale dans les directions de réflexion et de transmission 3ω .

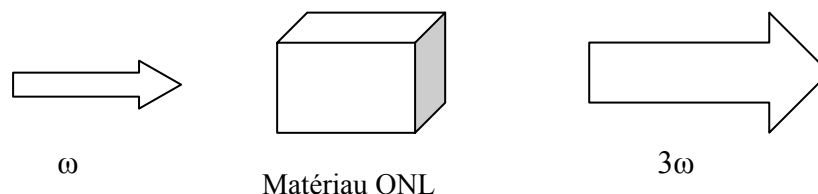


Figure.2. Principe de la génération d'harmonique d'ordre trois.

V. Relations entre susceptibilités et polarisabilités

Les susceptibilités électriques $\chi^{(n)}$ sont reliées à leurs analogues moléculaires selon les relations [10] :

$$\chi^{(1)}(-\omega, \omega) = f_{\omega} \sum \alpha(-\omega, \omega) \quad (\text{I-7})$$

$$\chi^{(2)}(-\omega; \omega_1, \omega_2) = f_{\omega} f_{\omega_1} f_{\omega_2} \sum \beta(-\omega; \omega_1, \omega_2) \quad (\text{I-8})$$

$$\chi^{(3)}(\omega; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = f_{\omega} f_{\omega_1} f_{\omega_2} f_{\omega_3} \sum \gamma(\omega; \omega_1, \omega_2, \omega_3) \quad (\text{I-9})$$

f_{ω} - facteur de champ local qui relie le champ ressenti par la molécule ($e(\omega)$) au champ appliqué ($\xi(\omega)$), comme suit: $e(\omega) = f_{\omega} \xi(\omega)$

avec $f_{\omega} = \frac{n_{\omega}^2 + 2}{3}$ (formule de Lorentz) et n_{ω} indice optique à la pulsation.

VI. Application

Parmi les nombreux effets optiques non linéaires observés, la génération de seconde harmonique est l'un des phénomènes les plus étudiés. Ses applications concrètes sont multiples. Ainsi, les lecteurs de disques optiques actuels utilisent des diodes lasers 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 est fortement tributaire de la longueur d'onde de lecture, l'utilisation d'une diode doublée en fréquence quadruplerait la capacité de stockage.

Dans le **tableau 1** nous avons regroupé quelques effets linéaires et non linéaires et certaines de leurs applications correspondantes [10, 11].

Tableau 1. Exemples de quelques effets linéaires et non linéaires et de leurs applications correspondantes.

		Effet	Application
$\chi^{(1)}$	α	• Absorption et émission linéaire • Réfraction	• Prisme • Fibre optique
$\chi^{(2)}$	β	• Génération de seconde harmonique, $(-2\omega; \omega, \omega)$ • Différence de fréquences $(-\omega_\sigma; \omega_1, -\omega_2)$ • Addition de fréquences $(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2)$ • Effet électro-optique $(-\omega; \omega, 0)$ • Rectification optique $(0; \omega, -\omega)$	• Rayonnement UV proche, Doubleurs de fréquence • Rayonnement IR, oscillations paramétriques optiques • Rayonnement UV proche, Mélangeur optique • Modulateur et commutateur électro-optique • Lecture, écriture hyperfréquence
$\chi^{(3)}$	γ	• Troisième harmonique $(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ • Seconde harmonique $(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ • Mélange à trois ondes $(\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$ • Effet Kerr électro-optique quadratique $(-\omega; \omega, 0, 0)$ • Effet Kerr $(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$	• Rayonnement UV lointain • Mesure de non linéarités moléculaires • Spectroscopie Raman cohérente • Retardeur de phase • Bistabilité optique

Dans le chapitre **III**, nous décrivons la méthode indépendante du temps, des perturbations finies (connue sous le nom de méthode FF- Finite Field) [12-14] et la méthode dépendante du temps, des perturbations couplées (connue sous le nom de méthode TDHF- Time Dependent Hartree-Fock) [15,16]. Ces méthodes ont été toutes deux utilisées par la chaîne de programme MOPAC [17,18] pour le calcul des grandeurs optiques de systèmes moléculaires.

Bibliographie

- [1] J. P. Perez, R. Carles, R. Fleckinger, "Electromagnétisme", Masson , Paris, (1996)
- [2] G. R. J. Williams, J. Mol. Struct. (Theochem), **151** (1987) 215 ; ibid, **153** (1987) 185, 191
- [3] H. A. Kurtz, J. J. P. Stewart, K. M. Dieter, J. Comp. Chem., **11** (1990) 82
- [4] S. Sioncke, T. Verbiest, A. Persoons, Materials science and engineering, **R42** (2003) 115
- [5] N. Bloembergen, Prac. IEEE, **51** (1963) 124
- [6] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich, Phys. Rev. Lett, **7** (1961) 118
- [7] N. Bloembergen, P. S. Pershan, Phys. Rev. **128** (1962) 606
- [8] P. Audebert, K. Kamada, K. Matsunaga, K. Ohta, J. Opt. Soc. Am. B, **20** (2003) 529
- [9] G. S. He, T. C. Lin, P. N. Prasad, R. Kannan, R. A. Vaia, L. S. Tan, J. Phys. Chem. B, **106** (2002) 11081
- [10] D. J. Williams, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **23** (1984) 690
- [11] L'Echo des RECHERCHES, N° 103, (1981)
- [12] H. D. Cohen, C. C. J. Roothaan, J. Chem. Phys., **43** (1965) S34
- [13] A. Schweig, Chem. Phys. Lett., **1** (1967) 163, 195
- [14] C. H. Meyer, A. Schweig, Theor. Chem. Acta, **29** (1973) 375
- [15] H. Sekino, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **85** (1986) 976
- [16] S. P. Karna, M. Dupuis, J. Comp. Chem., **12** (1991) 487
- [17] J. J. P. Stewart, QCPE 458, MOPAC6.0, (1990)
- [18] Chem3D Ultra 5.0, Avril , (1999); J. J. P. Stewart, CS MOPAC Pro, (Fujitsu, Ltd.), (2001)

Chapitre II

Méthodologie

I. Introduction

Avec l'accroissement fulgurant des possibilités de calcul numérique, nous assistons à un perfectionnement continu des méthodes théoriques aussi bien en modélisation qu'en chimie quantique.

Dans ce chapitre, nous décrirons brièvement l'ensemble des principes de base de la chimie quantique, déjà décrits dans de nombreux ouvrages.

II. Equation de Schrödinger

En mécanique quantique, le traitement de tout système polyélectronique moléculaire, comportant n électrons et M noyaux, passe par la résolution de l'équation de Schrödinger [1] relative aux états stationnaires. Celle-ci s'écrit:

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (\text{II-1})$$

$\hat{H}$ est l'opérateur hamiltonien décrivant les interactions entre les particules constituant le système étudié. E est l'énergie totale et Ψ la fonction d'onde décrivant l'état du système.

L'opérateur hamiltonien pour un système moléculaire comprenant des électrons de coordonnées (r) et des noyaux de coordonnées (R) s'écrit (en ua):

$$\hat{H} = \hat{T}_E(r) + \hat{T}_N(R) + \hat{V}_{EE}(r) + \hat{V}_{NN}(R) + \hat{V}_{EN}(r, R) \quad (\text{II-2})$$

Dans cette expression les termes $\hat{T}_E$ et $\hat{T}_N$ sont les opérateurs énergie cinétique des électrons et des noyaux, s'exprimant tous deux sous la forme de sommes de contributions individuelles, (en ua):

$$\hat{T}_E(r) = -\sum_{i=1}^n \frac{\Delta_i}{2} \quad (\text{II-3})$$

$$\hat{T}_N(R) = -\sum_{K=1}^M \frac{\Delta_K}{2M_K} \quad (\text{II-4})$$

Δ_i est l'opérateur Laplacien relatif à l'électron i et s'écrit:

$$\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (\text{II-5})$$

Les termes $\hat{V}_{EE}$, $\hat{V}_{NN}$ et $\hat{V}_{EN}$, sont respectivement les opérateurs énergie potentielle électron-électron, noyau-noyau et électron-noyau, d'expressions (en ua):

$$\hat{V}_{EE}(r) = \sum_{i < j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II-6})$$

$$\hat{V}_{NN}(R) = \sum_{K < L}^M \frac{Z_K Z_L}{r_{KL}} \quad (\text{II-7})$$

$$\hat{V}_{EN} = - \sum_{i=1}^n \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{r_{iK}} \quad (\text{II-8})$$

Z_K et Z_L désignent les charges du $K^{\text{ème}}$ et $L^{\text{ème}}$ noyau. Les grandeurs r_{iK} , r_{ij} et r_{KL} caractérisent respectivement la distance entre l'électron i et le noyau K , la distance entre les deux électrons i et j et enfin la distance entre les noyaux K et L .

L'Hamiltonien s'écrit alors en unités atomiques:

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^n \frac{\Delta_i}{2} - \sum_K^M \frac{\Delta_K}{2M_K} + \sum_{i < j}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{K < L}^M \frac{Z_K Z_L}{r_{KL}} - \sum_{i=1}^n \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{r_{iK}} \quad (\text{II-9})$$

L'opérateur hamiltonien du système (II-9) étant fonction des coordonnées électroniques et nucléaires, la fonction d'onde totale du système $\Psi_{(r,R)}$ est également fonction des coordonnées électroniques (r) et nucléaires (R), cela rend la résolution mathématique de l'équation de Schrödinger (II-1) pour les systèmes moléculaires, très complexe, elle n'a de solutions exactes que pour des cas simples, tels que l'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes. De ce fait, la résolution de l'équation (II-1) nécessite de faire appel aux approximations suivantes:

-L'approximation non relativiste qui consiste à négliger la variation de la masse d'une particule en fonction de sa vitesse ainsi que les couplages spin-spin et spin-orbite.

-L'approximation de Born Oppenheimer [2] (approximation adiabatique) qui permet de séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux.

L'utilisation de la dernière approximation permet d'exprimer $\Psi(r, R)$ sous forme de produit de fonctions électroniques $\Psi_e(r, R)$ et nucléaires $\Psi_N(R)$. R et r désignent respectivement l'ensemble des coordonnées nucléaires et électroniques.

La résolution de l'équation (II-1) se réduit alors à la résolution de l'équation de Schrödinger électronique:

$$\hat{H}_e \Psi_e(r, R) = E_e \Psi_e(r, R) \quad (\text{II-10})$$

E_e est l'énergie électronique et $\hat{H}_e$ représente l'hamiltonien électronique dont l'expression est:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_E(r) + \hat{V}_{EN}(r, R) + \hat{V}_{EE}(r) \quad (\text{II-11})$$

et en (ua) nous obtenons:

$$\hat{H}_e = - \sum_{i=1}^n \frac{\Delta_i}{2} - \sum_{i=1}^n \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{r_{iK}} + \sum_{i<j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II-12})$$

Pour un système polyélectronique, l'équation de Schrödinger ne peut pas être résolue exactement à cause du terme de la répulsion électronique $\hat{V}_{EE}(r)$ qui dépend des coordonnées des deux électrons i et j et qui empêche la séparation des variables, ce qui nous conduit à effectuer des approximations, celles-ci portent généralement sur la simplification de l'hamiltonien $\hat{H}_e$ ou de la forme analytique de la fonction d'onde Ψ_e .

Deux catégories de méthodes quantiques sont distinguées:

- La première comprend les méthodes non empiriques (ab initio), semi-empiriques et empiriques.
- La seconde est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Dans la première catégorie, la détermination des propriétés électroniques de tout système moléculaire nécessite la connaissance de la fonction d'onde, tandis que dans la seconde, c'est plutôt la connaissance de la densité électronique qui détermine ces propriétés.

II.1. Méthode de Hartree-Fock (HF)

La méthode de Hartree-Fock [3,4,5] repose essentiellement sur le modèle à particules indépendantes, qui associe aux électrons des fonctions monoélectroniques Φ_K appelées orbitales moléculaires (OM). La fonction d'onde polyélectronique Ψ d'un système non radicalaire à nombre pair (n) d'électrons (à couches complètes), ayant $m = \frac{n}{2}$ orbitales doublement occupées, s'écrit sous la forme d'un produit antisymétrique (déterminant de Slater [6]) de spinorbitales moléculaires $\Phi_{i\alpha}$ et $\Phi_{i\beta}$ notées respectivement Φ_i et $\bar{\Phi}_i$ [7].

$$\Psi_e = \begin{vmatrix} \Phi_1 & \bar{\Phi}_1 & \Phi_2 & \bar{\Phi}_2 & \dots & \Phi_m & \bar{\Phi}_m \end{vmatrix} \quad (\text{II-13})$$

L'énergie électronique totale du système associée à cette fonction d'onde Ψ_e s'exprimera alors:

$$E_e = \frac{\langle \Psi_e | \hat{H}_e | \Psi_e \rangle}{\langle \Psi_e | \Psi_e \rangle} \quad (\text{II-14})$$

De plus si la fonction Ψ_e est normée, la relation (II-14) devient:

$$E_e = \langle \Psi_e | \hat{H}_e | \Psi_e \rangle \quad (\text{II-15})$$

$\hat{H}_e$ est l'opérateur hamiltonien donné par la relation (II-12).

En introduisant l'opérateur monoélectronique de cœur $\hat{h}^c(i)$, qui décrit le mouvement de l'électron i dans le seul champ des M noyaux et qui s'exprime par l'expression:

$$\hat{h}^c(i) = -\frac{1}{2}\Delta_i^2 - \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{r_{iK}} \quad (\text{II-16})$$

dans l'équation (II-12), nous obtenons:

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^n \hat{h}^c(i) + \sum_{i<j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II-17})$$

Le développement de la relation (II-15) nous conduit à l'expression suivante de l'énergie:

$$E_{el} = \sum_{k=1}^m \left[2h_{kk}^c + \sum_{l=1}^m (2J_{kl} - K_{kl}) \right] \quad (\text{II-18})$$

dans laquelle h_{kk}^c , J_{kl} et K_{kl} représentent respectivement les intégrales: de cœur, coulombiennes et d'échange, données par les relations ci-dessous:

$$h_{kk}^c = \left\langle \Phi_k(i) \left| \hat{h}^c(i) \right| \Phi_k(i) \right\rangle \quad (\text{II-19})$$

$$J_{kl} = \left\langle \Phi_k(i) \Phi_k(i) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \Phi_l(j) \Phi_l(j) \right\rangle \quad (\text{II-20})$$

$$K_{kl} = \left\langle \Phi_k(i) \Phi_l(i) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \Phi_k(j) \Phi_l(j) \right\rangle \quad (\text{II-21})$$

La condition d'énergie minimale du système ($\delta E = 0$ et $\delta E^2 > 0$) doit être réalisée en respectant la condition d'orthonormalisation des fonctions d'onde, en posant:

$$\langle \Phi_k / \Phi_l \rangle = \delta_{kl} = \begin{cases} 1 \text{ si } k = l \\ 0 \text{ si } k \neq l \end{cases} \quad (\text{II-22})$$

L'utilisation de la méthode des multiplicateurs de Lagrange permet la résolution de ce problème et conduit aux équations de Hartree-Fock [3,4,5]:

$$\hat{F}(i) \phi_k(i) = e_k(i) \phi_k(i) \quad (\text{II-23})$$

où $\hat{F}$ est l'opérateur monoélectronique de Fock d'expression:

$$\hat{F}(i) = \hat{h}^c(i) + \sum_{l=1}^m (2\hat{J}_l(i) - \hat{K}_l(i)) \quad (\text{II-24})$$

$\hat{h}^c(i)$ étant l'opérateur monoélectronique de cœur donné par l'expression (II-16), $\hat{J}_l(i)$ est l'opérateur monoélectronique coulombien de Hartree donné par l'expression:

$$\hat{J}_l(i)\Phi_k(i) = \left[\int \Phi_l^*(j) \frac{1}{r_{ij}} \Phi_l(j) d\tau_j \right] \Phi_k(i) \quad (\text{II-25})$$

et $\hat{K}_l(i)$ est l'opérateur d'échange de Fock-Dirac défini comme suit:

$$\hat{K}_l(i)\Phi_k(i) = \left[\int \Phi_l^*(j) \frac{1}{r_{ij}} \Phi_k(j) d\tau_j \right] \Phi_l(i) \quad (\text{II-26})$$

Notons que la fonction d'onde polyélectronique Φ est fonction propre de l'opérateur de Fock donné par la relation (II-24).

II.2. Méthode de Hartree-Fock-Roothaan (HFR)

L'approximation LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) [8], introduite par Roothaan pour simplifier les équations de Hartree-Fock, consiste à exprimer chaque orbitale moléculaire Φ_k comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (OA) φ_t , et s'exprime comme suit:

$$\Phi_k = \sum_{r=1}^N C_{rk} \varphi_r \quad (\text{II-27})$$

où N est la dimension de la base utilisée.

L'introduction de l'approximation LCAO dans les équations de HF, nous donne les équations de Hartree-Fock-Roothaan, qui s'écrivent sous la forme matricielle suivante:

$$\mathbf{F}\mathbf{C}_k = \mathbf{e}_k \mathbf{S} \mathbf{C}_k \quad (\text{II-28})$$

Le système séculaire correspondant s'écrit alors:

$$\sum_{r=1}^n C_{rk} (F_{rs} - e_k S_{rs}) = 0 \quad (\text{II-29})$$

e_k est l'énergie de l'OM Φ_k .

S est la matrice de recouvrement, ses éléments étant: $S_{rs} = \langle \varphi_r / \varphi_s \rangle$.

F est la matrice de Fock qui a pour éléments F_{rs} donnés par l'expression:

$$F_{rs} = h_{rs}^c + \sum_{t,u} P_{tu} \left[(rs/tu) - \frac{1}{2} (rt/su) \right] \quad (\text{II-30})$$

où h_{rs}^c est l'intégrale monoélectronique de cœur, P_{tu} est un élément de la matrice densité:

$$P_{tu} = 2 \sum_l^{occ} C_{tl} C_{ul} \quad (\text{II-31})$$

et (rs/tu) représentent les intégrales de répulsion électronique, données par:

$$(rs/tu) = \iint \varphi_r^*(i) \varphi_s^*(i) \frac{1}{r_{ij}} \varphi_t(j) \varphi_u(j) d\tau_i d\tau_j \quad (\text{II-32})$$

L'équation matricielle (II-28) peut être simplifiée dans le cas de fonctions de base orthogonales en une équation matricielle aux valeurs propres:

$$F C_k = e_k C_k \quad (\text{II-33})$$

Le passage de l'équation (II-28) à l'équation (II-33) se fait à l'aide d'une transformation unitaire:

$$C^\dagger S C = I \quad (\text{II-34})$$

I étant la matrice unité.

II.3. Calcul SCF (Self Consistent Field)

Bien que les équations de HFR simplifient le problème polyélectronique en une somme de problèmes monoélectroniques, leur résolution ne devient pas pour autant si facile, à cause du fait que l'opérateur de Fock dépend des solutions des équations elles-mêmes. La procédure de résolution est donc itérative et dite SCF. Ainsi, un jeu de coefficients d'essai C_{rk}^0 est choisi, permettant le calcul des éléments F_{rs} et par suite, la résolution de l'équation (II-33). Un nouveau jeu de coefficients est ainsi déterminé. Cette opération est réitérée jusqu'à ce que la self-consistence soit atteinte. C'est pour cette raison que la méthode porte le nom de champ auto-cohérent, ou Self-Consistent Field. Les critères de convergence sont fixés, généralement, sur l'énergie. Les valeurs définitives des coefficients, qui permettent la détermination des orbitales moléculaires monoélectroniques sont obtenues, ainsi que leurs valeurs propres correspondantes e_k . Nous obtenons l'énergie totale E qui s'écrit:

$$E = \sum_k^{occ} (e_k + h_{kk}^c) + \sum_{K < L}^M Z_K Z_L \quad (\text{II-35})$$

35)

III. Méthodes rigoureuses (ab initio)

Dans les méthodes de type ab initio [9], la résolution des équations HFR se fait sans aucune approximation. Les intégrales (rs/tu) sont calculées exactement sans introduction de paramètres empiriques. Cependant, bien que tous les électrons et toutes les intégrales soient pris en compte, les solutions des équations de Hartree-Fock-Roothaan ne sont pas très exactes. En effet, elles dépendent du choix de la base d'orbitales atomiques et du niveau de traitement de la corrélation électronique, laquelle n'est pas prise en compte dans un calcul de type Hartree-Fock.

III.1. Le choix de la base

Théoriquement, pour obtenir l'énergie électronique exacte du système, la meilleure représentation des fonctions monoélectroniques, doit être développée sur une base complète (infinie) de ϕ_r , dans ce cas nous aurions décrit correctement les OM. Mais dans la pratique, nous devons utiliser une base limitée d'OA. Le choix de cette base est déterminant pour obtenir des résultats ab initio fiables. Les fonctions de base doivent satisfaire trois critères essentiels:

- Elles doivent donner des résultats proches de ceux obtenus avec la vraie fonction d'onde.
- Elles doivent permettre le calcul analytique des intégrales afin de faciliter la tâche de calcul.
- Leur nombre ne doit pas être élevé pour ne pas risquer de rendre complexe le calcul des intégrales biélectroniques multicentres de type (rs/tu).

Nous distinguons deux types de bases habituellement utilisées dans un calcul ab initio:

- Celles formées par les orbitales de Slater.
- Celles formées par les orbitales gaussiennes.

a. Bases d'orbitales de Slater (STO) : Slater Type Orbital [10]

Les orbitales de Slater, ont été les premières orbitales utilisées. Elles sont obtenues à partir des orbitales hydrogénoïdes et s'expriment par la relation:

$$\Phi_{n',l,m}(r, \theta, \varphi) = N r^{n'-1} e^{-\zeta r} Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (\text{II-36})$$

R , θ et φ sont les coordonnées sphériques qui repèrent l'électron.

n' , l et m représentent respectivement le nombre quantique effectif, secondaire et magnétique.

$Y_{l,m}$ sont les harmoniques sphériques.

N est le coefficient de normalisation donné par:

$$N = \frac{(2\zeta)^{n'+\frac{1}{2}}}{\sqrt{2n'!}} \quad (\text{II-37})$$

ζ est l'exposant de l'orbitale de Slater, défini par:

$$\zeta = \frac{Z_{\text{eff}}}{n'a_0} \quad (\text{II-38})$$

Z_{eff} est la charge nucléaire effective, elle représente l'exposant de Slater, a_0 est le rayon de l'atome de Bohr et ζ est la constante d'écran calculée avec les règles empiriques de Slater.

Nous distinguons plusieurs types de bases STO :

- Les bases dans lesquelles chaque OA est représentée par une seule STO, sont minimales et dites simple Zêta (SZ). Ces bases très peu flexibles sont rarement utilisées.
- Les bases double Zêta (DZ), triple Zêta (TZ),..., dans lesquelles chaque OA est représentée respectivement par deux, trois,..., STO.
- Souvent, une combinaison de ces deux types de bases est utilisée: les orbitales de cœur sont représentées dans la base SZ tandis que les orbitales de valence sont représentées dans la base DZ.

Les bases STO, présentent un bon comportement à très courte et très longue distance du noyau. Cependant, elles compliquent le calcul des intégrales biélectroniques multicentriques. Pour contourner ce problème, Boys [11] proposa l'utilisation de fonctions gaussiennes.

b. Bases d'orbitales gaussiennes (GTO): Gaussian Type Orbital [11]

En 1950, Boys a développé les fonctions gaussiennes, d'expression générale:

$$g_A(\alpha, u, v, w) = N(\alpha, u, v, w) x_A^u y_A^v z_A^w e^{-\alpha_A^2} \quad (\text{II-39})$$

α représente l'exposant positif de la gaussienne portée par un centre A.

N est le facteur de normalisation, défini par la relation:

$$N = \sqrt{\frac{2^{2n'}(n'-1)!}{(2n'-1)!}} \sqrt{\frac{(2\zeta)^{2n'+1}}{\Pi}} \quad (\text{II-40})$$

u , v et w sont des nombres entiers positifs ou nuls dont la somme $l = u+v+w$ définit la symétrie de la GTO:

$l=0$, la gaussienne est de symétrie « s ».

$l=1$, la gaussienne est de symétrie « p ».

$l=2$, la gaussienne est de symétrie « d ».

c. Autres bases

Il existe un grand nombre de bases de fonctions gaussiennes mises au point par plusieurs auteurs tels que Huzinaga, Dunning, Pople, ..., etc [12].

Huzinaga [13], a donné une impulsion déterminante aux calculs sur des bases de gaussiennes, en considérant une STO φ_t comme une combinaison linéaire de GTO g_A telle que:

$$\varphi_t = \sum_A a_A g_A(\alpha_A) \quad (\text{II-41})$$

α_A et a_A sont respectivement les exposants et les coefficients des GTO.

Pendant longtemps, la base minimale STO-3G a été utilisée, ses OA sont des orbitales de Slater qui sont remplacées chacune par une combinaison linéaire de trois gaussiennes d'où la notation STO-3G.

Contrairement aux STO, les fonctions gaussiennes simplifient le calcul des intégrales biélectroniques. En effet, le produit de deux gaussiennes, l'une centrée sur un noyau A et l'autre centrée sur un noyau B, est une nouvelle gaussienne centrée en un point C, situé entre A et B, de coordonnées:

$$C_i = \frac{\alpha_A A_i + \alpha_B B_i}{\alpha_A + \alpha_B} \quad i = x, y \text{ ou } z \quad (\text{II-42})$$

42)

dont l'exposant α_C est donné par:

$$\alpha_C = \frac{\alpha_A \alpha_B}{\alpha_A + \alpha_B} \quad (\text{II-43})$$

Ainsi, le calcul d'une intégrale à quatre centres se réduit à celui d'une intégrale bicentrique. Le problème, est que les fonctions gaussiennes ne permettent pas une représentation correcte de la distribution électronique au voisinage et à grande distance du noyau, donc il faut plusieurs gaussiennes pour avoir la même précision qu'avec une seule orbitale de Slater, ce qui accroît rapidement la dimension de la base et entraîne l'augmentation du nombre d'intégrales à calculer et donc l'accroissement du temps de calcul. Pour remédier à ce problème, une solution judicieuse a été introduite par Dunning [14] et qui consiste à construire des fonctions contractées qui sont des combinaisons linéaires de gaussiennes primitives.

d. Fonctions contractées

Une fonction contractée CGTO (Contracted Gaussian Type Orbital) s'écrit:

$$\varphi_k = \sum_i a_{ik} g_i \quad (\text{II-44})$$

g_i étant une gaussienne primitive [15].

a_{ik} étant le coefficient de contraction de la gaussienne g_i et φ_k est la fonction contractée.

Selon le nombre de fonctions contractées qui interviennent dans la construction de la base, nous pouvons obtenir différents types de bases:

- une base minimale [16] ou simple Zêta (SZ), où chaque orbitale atomique est représentée par une seule fonction gaussienne contractée.
- une base de type N-Zêta (NZ), (N = D, T, Q) où chaque orbitale atomique est représentée par deux, trois ou quatre gaussiennes contractées [15].

- une base de type split-valence N-Zêta si chaque orbitale atomique de cœur (ou interne) et représentée par une seule fonction, les orbitales de valence (s et p de même nombre quantique) seront décrites par N fonctions gaussiennes primitives contractées.

e. Bases de Pople [17]

Dans les base de Pople, chaque orbitale atomique de cœur est représentée par une seule fonction de N gaussiennes tandis que chaque orbitale atomique de valence est représentée au total par X gaussiennes réparties sur une, deux ou trois fonctions.

f. Fonctions de polarisation [18]

C'est une extension de la base en incluant des OA de nombre quantique l plus élevé que celui qui est occupé dans l'état fondamental (p pour l'hydrogène, d pour l'oxygène,..., etc). Elles servent à décrire l'hybridation et la polarisation du nuage électronique. L'inclusion des orbitales de polarisation est représentée par une étoile (*) pour les atomes lourds et deux étoiles (**) pour tous les atomes y compris l'atome d'hydrogène.

g. Fonctions diffuses [19]

Ce sont des OA de nombre quantique n plus élevé que celui qui est occupé dans l'état fondamental de l'atome. Elles sont indispensables dans l'étude des ions négatifs et des molécules comportant des liaisons fortement ioniques. L'emploi des fonctions diffuses pour les atomes lourds est spécifié par (+) et pour tous les atomes y compris l'atome d'hydrogène par (++).

III.2. Méthodes Post – SCF

Dans le cadre du modèle de Hartree-Fock, modèle à particules indépendantes, l'énergie due à la corrélation des mouvements relatifs des électrons est ignorée, donc la résolution du système mène à une énergie HF plus élevée que l'énergie exacte. Par définition, l'énergie de corrélation [20,21] est la différence entre cette énergie exacte, fournie par l'expérience et l'énergie Hartree-Fock du système.

$$E_{corr} = E_{exact} - E_{HF} \quad (\text{II-45})$$

Il est donc nécessaire de résoudre l'équation de Schrödinger au-delà de la limite de Hartree-Fock. Cela est possible au moyen de méthodes plus élaborées et qui sont:

- La méthode d'interaction de configurations.
- La méthode des perturbations de Møller-Plesset.

a. Interaction de configuration (IC) [22,23]

Dans la méthode Hartree-Fock, une des approximations majeures est la représentation de la fonction d'onde par un seul déterminant de Slater. Les méthodes d'interaction de configurations proposent que la fonction d'onde totale électronique Ψ_{IC} de l'état fondamental ou des états excités, d'un système polyélectronique, soit une combinaison linéaire de tous les déterminants de Slater Φ_k représentant chacun une configuration possible de distribution électronique sur toutes les orbitales atomiques occupées ou virtuelles.

$$\Psi_{IC} = \sum_k C_k \phi_k \quad (\text{II-46})$$

La méthode des variations est appliquée pour calculer les coefficients C_k et l'énergie totale E . L'ensemble de tous les déterminants peut devenir vite très lourd à calculer puisqu'il s'agit de diagonaliser une matrice carrée d'ordre très élevé.

b. Méthode des perturbations de Møller - Plesset (MP) [24,25]

La théorie des perturbations Møller-Plesset est une procédure systématique pour la détermination de l'énergie de corrélation électronique. Dans cette approche, l'hamiltonien du système polyélectronique s'écrit comme étant la somme de l'hamiltonien d'ordre zéro H_0 et de l'opérateur de perturbations H_1 :

$$\hat{H}_{exact} = \hat{H}^0 + \hat{H}^1 \quad (\text{II-47})$$

avec

$$\hat{H}_{exact} = \hat{H}_{elec} = \sum_{\mu=1}^n \hat{h}^c(\mu) + \sum_{\mu < \nu}^n \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (\text{II-48})$$

et

$$\hat{H}^0 = \sum_{\mu} \hat{h}^c(\mu) + \sum_{\mu} \sum_{l=1}^m (2\hat{J}_l(\mu) - \hat{K}_l(\mu)) \quad (\text{II-49})$$

Nous aurons alors:

$$\hat{H}^1 = \sum_{\mu < \nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} - \sum_{\mu} \sum_{l=1}^m (2\hat{J}_l(\mu) - \hat{K}_l(\mu)) \quad (\text{II-50})$$

$\hat{J}_j$ et $\hat{K}_j$ sont les opérateurs de Coulomb et d'échange.

L'énergie totale E_0 de l'état fondamental est donnée par l'expression:

$$E_0 = E_0^0 + E_0^1 + E_0^2 + E_0^3 + E_0^4 + \dots \quad (\text{II-51})$$

E_0^0 étant l'énergie à l'ordre 0, donnée par:

$$E_0^0 = \sum_i^n \varepsilon_i \quad (\text{II-52})$$

ε_i est l'énergie de la spinorbitale i .

E_0^1 , E_0^2 , E_0^3 et E_0^4 sont respectivement les corrections énergétiques au premier, second, troisième et quatrième ordres, obtenues en appliquant la méthode des perturbations de Rayleigh-Schrödinger.

Le nombre des intégrales biélectroniques, ainsi que la relative difficulté de leur calcul, font des méthodes ab initio une grosse machine numérique dont l'usage est réservé, encore de nos jours, au traitement des systèmes de petites tailles. Dans sa pratique plus quotidienne, le chimiste a souvent besoin de résultats moins précis, lui permettant cependant des comparaisons à l'intérieur de familles de composés. C'est cette motivation qui a suscité la mise au point des méthodes de calcul intermédiaires entre les méthodes ab initio et celles qui s'inspirent de la méthode de Hückel [26].

IV. Méthodes semi-empiriques

IV.1. Principe

L'objectif commun des méthodes semi-empiriques est la réduction du nombre des intégrales à calculer. Elles diffèrent par les niveaux d'approximations considérées pour l'évaluation des intégrales. Elles sont toutes basées sur les approximations suivantes:

- 1) La base d'orbitales utilisée est constituée par les orbitales de Slater de la couche de valence.
- 2) Les intégrales de recouvrement sont négligées dans la résolution des équations SCF; c'est l'approximation du RDN (Recouvrement Différentiel Nul).
- 3) Toutes les intégrales biélectroniques, à trois ou quatre centres, sont supposées nulles. Certaines intégrales biélectroniques à un ou deux centres, sont également négligées; leur nombre et leur nature dépendent de la méthode utilisée.
- 4) Les termes non diagonaux de la matrice de l'hamiltonien de cœur sont estimés au moyen de relations empiriques.
- 5) La plupart des intégrales mono ou biélectroniques à un centre sont souvent estimées à partir de données tirées des spectres.

IV.2. Approximation ZDO (Zero Differential Overlap)

Le développement des méthodes semi-empiriques est basé sur les équations de Roothaan simplifiées et repose sur l'approximation ZDO ou RDN [27]. L'application plus ou moins stricte de cette approximation dans les différentes méthodes semi-empiriques, conduit à une réduction considérable du nombre d'intégrales à calculer, en particulier celui des intégrales biélectroniques dont l'évaluation requiert un temps de calcul considérable.

Dans toutes ces méthodes, seuls les électrons de valence sont traités explicitement, les électrons internes étant supposés localisés sur les noyaux.

L'approximation ZDO consiste à négliger le recouvrement différentiel entre les différentes orbitales atomiques de base; elle est exprimée par la relation suivante:

$$\varphi_r(i) \varphi_s(i) d\tau_i = \delta_{rs} \varphi_r(i) \varphi_s(i) d\tau_i \quad (\text{II-53})$$

où δ_{rs} est le symbole de Kronecker.

Selon le niveau d'application du ZDO, différentes méthodes ont pu être développées:

- ★ CNDO [28,29] (Complete Neglect of Differential Overlap).
- ★ INDO [30] (Intermediate Neglect of Differential Overlap).
- ★ NDDO [28](Neglect of Diatomic Differential Overlap).

IV.3. Approximation CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap)

Dans cette approximation, l'hypothèse du ZDO est appliquée d'une manière stricte, à toutes les intégrales biélectroniques.

$$\phi_r(i) \phi_s(i) d\tau_i = 0 \quad \forall r \neq s \quad (\text{II-54})$$

En apportant cette approximation, Pople, Santry et Segal se sont essentiellement attachés à reproduire les résultats des calculs ab initio. La méthode CNDO donne de bons résultats pour les longueurs de liaison et angles de valence. Cependant, elle donne des enthalpies de formation trop éloignées de la valeur expérimentale. Pour corriger cela, plusieurs ajustements ont été faits donnant naissance aux paramétrisations CNDO/1 [29], CNDO/2 [31], CNDO/S [32], CNDO/BW [33] et CNDO/FK [34].

IV.4. Approximation INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap)

L'approximation INDO, développée par Pople, Beveridge et Doboch [30], préserve le recouvrement différentiel monoatomique dans les intégrales monocentriques.

$$\phi_r(1) \phi_s(1) d\tau_1 = 0 \quad (\text{II-55})$$

Cette équation est non nulle si r et s appartiennent au même atome R.

L'approximation ZDO est donc appliquée à toutes les intégrales biélectroniques bi-, tri- ou tétracentriques.

Les paramétrisations MINDO/1 [35], MINDO/2 [36] et MINDO/3 [37] découlent de MINDO (Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap), une modification

de INDO, proposée par Dewar et spécialement adaptée pour reproduire des résultats expérimentaux, en particulier, les énergies de formation.

IV.5. Approximation NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap) [28]

L'approximation NDDO qui consiste à négliger toutes les intégrales dans lesquelles intervient le recouvrement différentiel de deux OA r et s centrées sur deux atomes différents, est formulée par:

$$\phi_r(i) \phi_s(i) d\tau_i = \delta_{RS} \phi_r(i) \phi_s(i) d\tau_i \quad (\text{avec } r \in R \text{ et } s \in S) \quad (\text{II-56})$$

δ_{RS} est le symbole de Kronecker tel que:

$$\delta_{RS} = \begin{cases} 0 & \text{si } R \neq S \\ 1 & \text{si } R = S. \end{cases} \quad (\text{II-57})$$

▪ Les éléments de la matrice des recouvrements s'écriront dans le cadre de l'approximation NDDO:

$$S_{rs} = \delta_{RS} \langle r/s \rangle \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \delta_{RS} = 0 & \text{si } R \neq S \\ \delta_{RS} = 1 & \text{si } R = S \end{cases} \quad (\text{II-58})$$

Ces recouvrements s'annulent lorsque les OA de base sont orthogonales entre elles. Par contre, si celles-ci sont des fonctions de Slater, les recouvrements monocentriques entre les OA ns appartenant à des couches différentes, ne sont pas nécessairement nuls. Cependant, si les atomes du système à traiter, autres que l'hydrogène, ne contribuent que par des OA de type ns, np, toutes les intégrales des recouvrements monocentriques seront nulles. Dans ces conditions, le NDDO, réduira la matrice S , des recouvrements, à la matrice unité,

$$S = I \quad (\text{II-59})$$

et l'équation de Roothaan et Haal prendra alors la forme d'une équation aux valeurs propres:

$$F C_k = e_k C_k \quad (\text{II-60})$$

▪ Les éléments de la matrice de Fock s'écrivent sous la forme suivante:

- Les éléments diagonaux:

$$F_{r(R)r(R)} = U_{rr} - \sum_{S \neq R} V_{S,rr} + \sum_{t(R)} \sum_{u(R)} P_{tu} \left[(rr/tu) - \frac{1}{2}(rt/ru) \right] + \sum_{S \neq R} \sum_{t(S)} \sum_{u(S)} P_{tu} (rr/tu) \quad (\text{II-61})$$

- Les éléments non diagonaux:

• Les éléments non diagonaux monocentriques:

$$F_{r(R)s(R)} = - \sum_{S \neq R} V_{S,rs} + \sum_{t(R)} \sum_{u(R)} P_{tu} \left[(rs/tu) - \frac{1}{2}(rt/ru) \right] + \sum_{S \neq R} \sum_{t(S)} \sum_{u(S)} P_{tu} (rs/tu) \quad (\text{II-62})$$

• Les éléments non diagonaux bicentriques:

$$F_{r(R)s(S)} = \beta_{rs} - \frac{1}{2} \sum_{t(R)} \sum_{u(S)} P_{tu} (rt/su) \quad (\text{II-63})$$

r et s désignent les OA appartenant à l'atome R.

t et u désignent les OA appartenant à l'atome S.

U_{rr} est l'intégrale monoélectronique monocentrique.

$V_{S,rs}$ est l'intégrale d'attraction monoélectronique bicentrique.

P_{tu} est l'élément de la matrice densité.

β_{rs} est l'intégrale de résonance monoélectronique bicentrique.

La première méthode basée sur l'approximation NDDO, est la méthode MNDO. L'objectif de la méthode est la meilleure reproduction possible des grandeurs moléculaires expérimentales à l'état fondamental.

IV.6. Méthode MNDO (Modified Neglect of Diatomic Differential Overlap) [38, 39]

La méthode MNDO a été développée par Dewar et Thiel en 1977, elle est basée sur les équations de l'approximation NDDO [28]. Cette méthode a été paramétrée pour reproduire les grandeurs moléculaires expérimentales de l'état fondamental. Pour cela, les différents termes intervenant dans la matrice de Fock ainsi que les énergies de répulsion entre cœurs, ont été évaluées à partir de données expérimentales ou sur la base de fonctions paramétriques.

Les différents paramètres ont été choisis pour tenter de compenser les déficiences du modèle HFR qui ne tient pas compte de la corrélation électronique et pour corriger les erreurs dues aux simplifications qu'entraîne l'approximation NDDO.

Dewar et Thiel ont d'abord déterminé les paramètres du carbone et de l'hydrogène, puis ceux de l'azote et de l'oxygène en considérant ceux du carbone et de l'hydrogène constants. La paramétrisation a ensuite été étendue, par un procédé d'extrapolation, à d'autres atomes tels que: le béryllium [40], le bore [41], le fluor [40], l'aluminium [42], le silicium [43], le phosphore [44], le soufre [45], le chlore [46], le zinc [47], le germanium [48], le brome [49], l'étain [50], l'iode [51], le mercure [52] et le plomb [53].

En utilisant les notations de Dewar et Thiel, nous donnerons dans le cadre de la paramétrisation MNDO, les expressions des différents termes intervenant dans la matrice de Fock ainsi que celles des énergies électroniques E_{el} , nucléaire E_{Nuc} et totale E_{tot}^{mol} et du moment dipolaire μ .

a. Intégrales biélectroniques monocentriques

Les intégrales monocentriques biélectroniques coulombiennes g_{rs} ($g_{rs}=(rr/ss)$) et biélectroniques d'échange h_{rs} ($h_{rs}=(rs/rs)$) sont évaluées en utilisant un procédé [54] basé sur la méthode de Oleari [55], consistant à paramétrer les énergies de divers états de valence d'un atome et de ses ions, de façon à reproduire les valeurs expérimentales.

b. Intégrales biélectroniques bicentriques

Les intégrales biélectroniques bicentriques de répulsion (rs/tu) représentent l'énergie d'interaction électrostatique entre un électron décrit par une distribution de charges centrée sur l'atome R et un électron décrit par une distribution de charges centrée sur l'atome S. Ces intégrales sont égales à la somme des interactions entre tous les moments multipolaires M_{pm} associés aux deux distributions de charges. Les indices p et m définissant l'ordre et l'orientation du multipôle.

$$(rs / tu) = \sum_{l_1} \sum_{l_2} \sum_m [M_{l_1 m}^R, M_{l_2 m}^S] \quad (II-64)$$

Les interactions multipôle-multipôle sont définies par la formule semi-empirique:

$$\left[M_{l_1 m}^R, M_{l_2 m}^S \right] = \frac{e^2}{2^{l_1+l_2}} \sum_{i=1}^{2^{l_1}} \sum_{j=1}^{2^{l_2}} f_1(R_{ij}) \quad (\text{II-65})$$

R_{ij} représente la distance séparant les charges ponctuelles i et j des multipôles $M_{l_1 m}^R$ et $M_{l_2 m}^S$.

Dewar et Thiel ont évalué la fonction semi-empirique $f_1(R_{ij})$ en adoptant une relation de Dewar-Sabelli-Klopman (DSC) [56].

$$f_1(R_{ij}) = \frac{1}{\sqrt{R_{ij}^2 + (\rho_{l_1}^R \rho_{l_2}^S)^2}} \quad (\text{II-66})$$

$\rho_{l_1}^R$ et $\rho_{l_2}^S$ ($l_1, l_2 = 0, 1, 2$) étant des paramètres correspondant respectivement aux monopôle, dipôle et quadripôle associés aux distributions électroniques ns np de l'atome R. Ces paramètres sont déterminés numériquement, de manière à satisfaire les conditions aux limites pour les interactions définies par l'équation (II-65).

c. Intégrales monocentriques monoélectroniques de cœur

Dewar et Thiel [38], ont traité les intégrales monocentriques monoélectroniques de cœur Urr, comme des paramètres empiriques dépendant de la nature de l'OA r et de l'atome qui la porte. Leurs valeurs ont été déterminées de façon à reproduire les grandeurs expérimentales.

d. Intégrales de résonance de cœur

Dewar et Thiel ont utilisé une formule de type Hoffmann afin de déterminer les intégrales de résonance de cœur β_{rs} qui sont supposées être proportionnelles aux recouvrements S_{rs} :

$$\beta_{rs} = \beta_{RS}^0 S_{rs} \quad \text{où} \quad \beta_{RS}^0 = \frac{1}{2}(\beta_R^0 + \beta_S^0) \quad (\text{II-67})$$

β_R^0 et β_S^0 sont des paramètres atomiques.

Les S_{rs} sont calculées rigoureusement sur une base d'orbitales atomiques de Slater.

e. Intégrales d'attraction monoélectroniques bicentriques

Les intégrales d'attraction $V_{R,tu}$ entre un électron de l'atome S et le cœur de l'atome R sont données par la formule:

$$V_{R,tu} = -Z_R \langle t(S)u(S) / s(R)s(R) \rangle \quad (\text{II-68})$$

où $s(R)$ est l'OA de valence de type s centrée sur l'atome R et $\langle t(S)u(S)/s(R)s(R) \rangle$ est l'intégrale de répulsion biélectronique entre un électron décrit par la distribution de charges $e\varphi_t\varphi_u$ centrée sur l'atome S et un autre électron décrit par la distribution de charges $e\varphi_s\varphi_s$ centrée sur l'atome R.

f. Energie de répulsion entre cœurs

L'énergie de répulsion entre cœurs E_{RS}^C , représente l'interaction entre les distributions de charges $Z_R e\varphi_s\varphi_s$ et $Z_S e\varphi_s\varphi_s$, centrées respectivement sur les atomes R et S, et s'exprime par:

$$E_{RS}^C = Z_R Z_S \langle s(R)s(R) | s(S)s(S) \rangle + f(R_{RS}) \quad (\text{II-69})$$

$f(R_{RS})$ représente la répulsion entre les atomes neutres R et S et s'annule quand la distance internucléaire R_{RS} tend vers l'infini et s'écrit:

$$f(R_{RS}) = Z_R Z_S \langle s(R)s(R) | s(S)s(S) \rangle [\exp(-\alpha_R R_{RS}) + \exp(-\alpha_S R_{RS})] \quad (\text{II-70})$$

α_R et α_S sont des paramètres empiriquement adaptables, caractéristiques du type des atomes R et S.

Dans la méthode MNDO, les éléments de la matrice de Fock s'écrivent:

- Eléments diagonaux:

$$F_{tt} = U_{tt} - \sum_{S \neq R} Z_S (tt/ss) + \sum_V P_{VV} \left[(tt/vv) - \frac{1}{2} (tv/tv) \right] + \sum_S \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} (tt/\lambda\sigma) \quad (\text{II-71})$$

- Eléments non diagonaux pour le même atome:

$$F_{ts} = - \sum_{S \neq R} Z_S (ts/vv) + \frac{1}{2} P_{ts} [3(ts/ts) - (tt/ss)] + \sum_S \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} (ts/\lambda\sigma) \quad (\text{II-72})$$

- Eléments non diagonaux pour des atomes différents:

$$F_{ts} = \frac{1}{2}(\beta_t + \beta_s)S_{ts} - \frac{1}{2} \sum_{\lambda}^S \sum_{\sigma}^S P_{ts}(t\lambda / s\sigma) \quad (\text{II-73})$$

g. Grandeurs énergétiques

- L'énergie électronique E_{el} , d'un système à couches fermées, s'écrit:

$$E_{el} = \frac{1}{2} \sum_t \sum_u P_{tu} (F_{tu} + h_{tu}) \quad (\text{II-74})$$

- L'énergie nucléaire E_{Nuc} , somme des répulsions entre cœurs E_{RS}^c , s'exprime par:

$$E_{Nuc} = \sum_{R < S} E_{RS}^c \quad (\text{II-75})$$

- L'énergie totale E_{tot}^{mol} est la somme de l'énergie électronique et de l'énergie nucléaire:

$$E_{tot}^{mol} = E_{el} + E_{Nuc} \quad (\text{II-76})$$

-La chaleur de formation ΔH_f^{mol} , de ce système, est donnée par l'expression:

$$\Delta H_f^{mol} = E_{tot}^{mol} - \sum_R E_{el}^R + \sum_R \Delta H_f^R \quad (\text{II-77})$$

h. Moment dipolaire

Dans le cadre MNDO, le moment dipolaire s'écrit comme suit:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_{chg} + \vec{\mu}_{hyb} \quad (\text{II-78})$$

$$= e \sum_K^M \left[(Z_K - P_{KK}) \vec{R}_K - \sum_t^n \sum_u^n P_{tu} \left\langle t / \vec{\rho}_K / u \right\rangle \right] \quad (\text{II-79})$$

$\vec{\mu}_{chg}$ et $\vec{\mu}_{hyb}$ représentent respectivement une distribution de charge ponctuelle et une contribution d'hybridation.

$(Z_K - P_{KK})$ représente la charge ponctuelle nette de l'atome K, R_K est le vecteur constant repérant le noyau de l'atome K et ρ_K est le vecteur variable repérant l'électron i par rapport à l'atome K. Dewar et Thiel ont exprimé ces termes monocentriques $\langle s/\omega/P_\omega \rangle$, en fonction des exposants de Slater ξ_s et ξ_p , ce qui les rend dépendants de la paramétrisation; leur expression est donnée par la relation:

$$\langle s / \omega_K / p_\omega \rangle = c(n^*) \frac{\left[\xi_s^K \xi_p^K \right]^{\left(\frac{2n^*+1}{2} \right)}}{\left[\xi_s^K + \xi_p^K \right]^{(2n^*+2)}} \quad (\text{II-80})$$

dans laquelle $c(n^*)$ est une constante caractéristique d'une période donnée à laquelle correspond le nombre quantique principal effectif n^* .

Dans MNDO, les facteurs d'hybridation utilisés, exprimés en unités atomiques, sont calculés sur la base des formules suivantes:

- Pour les éléments de la 2^e période:

$$\langle 2s / \omega_K / 2p_\omega \rangle = 469.56193322 \frac{\left[\xi_s^K \xi_p^K \right]^{\left(\frac{5}{2} \right)}}{\left[\xi_s^K + \xi_p^K \right]^6} \quad (\text{II-81})$$

- Pour les éléments de la 3^e période:

$$\langle 3s / \omega_K / 3p_\omega \rangle = 2629.107682607 \frac{\left[\xi_s^K \xi_p^K \right]^{\left(\frac{7}{2} \right)}}{\left[\xi_s^K + \xi_p^K \right]^8} \quad (\text{II-82})$$

- Pour les éléments de la 4^e période et au-delà de la 4^e période:

$$\text{HYF}_K = 2 \cdot 2.10716 \text{ DD}(K) \quad (\text{II-83})$$

où $\text{DD}(K)$ est la séparation des charges, exprimée en (ua), elle représente un paramètre atomique, dans le modèle des charges établi par Dewar et Thiel pour le calcul des intégrales de répulsions biélectronique.

La méthode MNDO s'est avérée bien adaptée aux calculs de la plupart de grandeurs intéressant le chimiste, comme le calcul des énergies de formation ΔH_f , les géométries moléculaires, les moments dipolaires et les constantes de force. Cependant, elle décrit mal la liaison hydrogène, de même qu'elle surestime les répulsions à moyennes distances entre les atomes.

En 1983, le premier programme MOPAC a été écrit. Il contient les méthodes MINDO/3 et MNDO et permet diverses opérations telles que l'optimisation de

géométrie, la localisation de l'état de transition par l'emploi de la coordonnée de réaction, les calculs de fréquences de vibration et le calcul d'un grand nombre de grandeurs de l'état fondamental [57].

IV.7. Méthode AM1 (Austin Method 1) [58]

La méthode AM1 est venue compléter les insuffisances de la méthode MNDO. Dans le but de corriger les interactions intermoléculaires de systèmes biologiques, Dewar introduit de nouveaux paramètres, et a ainsi modifié l'expression de l'énergie de répulsion entre cœurs.

$$E_{RS}^c = Z_R Z_S < s(R)s(R) / s(S)s(S) > + f(R_{RS}) \quad (\text{II-84})$$

$f(R_{RS})$ étant évaluée à l'aide de l'expression:

$$f(R_{RS}) = f(R) + f(S) \quad (\text{II-85})$$

avec:

$$f(R) = \exp(-\alpha_R R_{RS}) + \frac{1}{R_{RS}} \sum_i K_{R_i} \exp[L_{R_i} (R_{RS} - M_{R_i})^2] \quad (\text{II-86})$$

$$f(S) = \exp(-\alpha_S R_{RS}) + \frac{1}{R_{RS}} \sum_j K_{S_j} \exp[L_{S_j} (R_{RS} - M_{S_j})^2] \quad (\text{II-87})$$

α_R , α_S , K_{R_i} , K_{S_j} , L_{R_i} , L_{S_j} , M_{R_i} , M_{S_j} sont des paramètres adaptés empiriquement. Ils caractérisent le type des atomes R et S et ce, afin de corriger les trop fortes répulsions à grande distance, intervenant dans le terme des répulsions entre cœurs, obtenues avec MNDO.

La méthode AM1 est encore beaucoup moins précise que celles de type ab initio. Il n'en demeure pas moins qu'elle donne une bonne description, du point de vue qualitatif, des propriétés des molécules organiques et des systèmes biologiques où la liaison hydrogène joue un rôle déterminant.

IV.8. Méthode PM3 (Parametric Method 3) [59]

En 1989, Stewart utilisa une nouvelle procédure d'optimisation afin de réduire les écarts entre les données expérimentales et les résultats des calculs MNDO et AM1, notamment pour les propriétés moléculaires de l'état fondamental. La méthode qui en résulta, porte le nom de PM3. Basée sur le même formalisme que celui de la méthode AM1, elle utilise un procédé d'optimisation automatique, avec un grand jeu de données moléculaires de références [60].

Cette paramétrisation [59] qui semble supérieur à MNDO et AM1 fournit pourtant, pour certains composés, tels que ceux de l'aluminium, des enthalpies de formation entachées d'une erreur supérieure à celles obtenues dans les deux premières paramétrisations. D'autre part, l'étude, non encore entreprise, des phénomènes physiques tels que les hyperpolarisabilités électriques, les fréquences de vibration, les barrières d'activation,...,ect, pourrait révéler d'autres déficiences de cette paramétrisation.

V. Méthodes empiriques

V.1. Méthode de Hückel

La méthode de Hückel [26] ou méthode des orbitales moléculaires, s'intéresse à l'étude du système π de molécules conjuguées. C'est une technique simple, pratique et facile à réaliser numériquement pour donner une estimation qualitative des propriétés chimiques de composés organiques conjugués [61].

V.2. Méthode de Hückel étendue (EHT)

La méthode de Hückel étendue (EHT: Extended Hückel Theory), a été proposée en 1963 par Hoffmann [62] et constitue une extension de la méthode de Hückel. Elle tient compte de tous les électrons de valence des systèmes moléculaires. Les équations obtenues coïncident avec celles de Hartree-Fock, toutefois les éléments matriciels ne sont pas calculés exactement, mais sont remplacés par des paramètres empiriques ou approchés par des relations. Ainsi les éléments diagonaux H_{tt} sont posés égaux aux potentiels d'ionisation des électrons de valence (avec un signe contraire).

$$H_{tt} = -I_t \quad (11-88)$$

I_t est le potentiel d'ionisation de l'OA φ_t .

La relation la plus utilisée pour le calcul des éléments non diagonaux H_{ts} , est la formule de Wolfsberg-Helmholtz:

$$H_{ts} = \frac{1}{2} K S_{ts} (H_{tt} + H_{ss}) \quad (\text{II-89})$$

$K = 1,75$.

Les intégrales de recouvrements S_{ts} sont calculées rigoureusement en utilisant des orbitales de Slater.

La méthode EHT est une méthode simple, qui permet de traiter, à des coûts limités, des systèmes moléculaires de grandes tailles tels que les complexes des éléments de transition [63] et les solides métalliques [64].

VI. Méthode $X\alpha$ de Slater

L'approximation $X\alpha$ de Slater [65] consiste à simplifier les équations de HF en remplaçant l'opérateur d'échange non local de l'équation (II-26) par un opérateur moyen local.

En reprenant les relations (II-24, II-25, II-26), les équations de HF (II-23), nous obtenons:

$$\hat{h}(1)\Psi_i(1) + \left[\sum_{j=1}^n \int \frac{\Psi_j^*(2)\Psi_j(2)}{r_{12}} d\tau_2 \right] \Psi_i(1) - \sum_{j=1}^n \delta(m_s^i m_s^j) \left[\int \frac{\Psi_j^*(2)\Psi_i(2)}{r_{12}} d\tau_2 \right] \Psi_j(1) = \varepsilon_i \Psi_i(1) \quad (\text{II-90})$$

$\delta(m_s^i m_s^j)$ est le symbole de Kronecker et m_s est le nombre quantique magnétique.

Avec:

$$\hat{h}(1) = -\frac{1}{2} \Delta_1 - \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{1k}} \quad (\text{II-91})$$

Il apparaît clairement qu'à cause du terme d'échange (dernier terme à gauche de l'égalité (II-90)), ces équations ne peuvent pas se mettre sous la forme d'une équation monoélectronique. En multipliant et en divisant le terme d'échange par $\Psi_i^*(1)\Psi_i(1)$, l'équation (II-90) peut alors se mettre sous la forme plus exploitable:

$$\hat{h}(1)\Psi_i(1) + \left[\sum_{j=1}^n \int \frac{\Psi_j^*(2)\Psi_j(2)}{r_{12}} d\tau_2 \right] \Psi_i(1) + \left[\int \varphi_{xi}(1,2) \frac{1}{r_{12}} d\tau_2 \right] \Psi_i(1) = \varepsilon_i \Psi_i(1) \quad (\text{II-92})$$

Dans cette équation, le terme $\varphi_{xi}(1,2)$ représente la densité de charge d'échange:

$$\varphi_{xi}(1,2) = -\sum_{j=1}^n \delta(m_S^i m_S^j) \frac{\Psi_i^*(1) \Psi_j^*(2) \Psi_i(1) \Psi_j(2)}{\Psi_i^*(1) \Psi_i(1)} \quad (\text{II-93})$$

La distribution de charge $\varphi_{xi}(1,2)$ étant différente pour chaque Ψ_i , pour simplifier la résolution de l'équation (II-92), Slater attribue une valeur moyenne, la même pour tous les Ψ_i , de cette distribution d'échange:

$$\bar{\varphi}_x(1,2) = P_i \varphi_{xi}(1,2) \quad (\text{II-94})$$

avec

$$P_i = \frac{\Psi_i^*(1) \Psi_i(1)}{\sum_{i=1}^n \Psi_i^*(1) \Psi_i(1)} \quad (\text{II-95})$$

P_i étant la probabilité de trouver un électron à la position 1 dans l'orbitale Ψ_i .

Slater définit ainsi un potentiel d'échange moyen (le même pour tous les électrons):

$$\bar{V}_x(1) = \int \frac{\bar{\varphi}_x(1,2)}{r_{12}} d\tau_2 = -\frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \int \Psi_i^*(1) \Psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_i(1) \Psi_j(2) d\tau_2}{\sum_{i=1}^n \Psi_i^*(1) \Psi_i(1)} \quad (\text{II-96})$$

En se plaçant dans le cadre d'un gaz d'électrons homogène, Slater aboutit à une expression simplifiée de ce potentiel d'échange:

$$\bar{V}_x^{Slater}(1) = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} (\varphi(1))^{1/3} \quad (\text{II-97})$$

Plus tard, Gaspar [66] puis Kohn et Sham [67], en partant de l'expression de l'énergie totale (au lieu de l'équation de Schrödinger monoélectronique), aboutissent par application du principe variationnel à une expression du potentiel d'échange moyen, identique à celle de Slater à un facteur 2/3 près. L'utilisation du potentiel d'échange de Gaspar et Kohn-Sham fournit de meilleurs résultats pour l'énergie totale et la fonction d'onde Ψ_i , que celle du potentiel d'échange de Slater. De ce fait, Slater a ajusté dans l'expression du potentiel d'échange un paramètre α , qui donne son nom à la méthode $X\alpha$:

$$V_{x\alpha}(1) = -\frac{3}{2} \alpha \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} (\varphi(1))^{1/3} \quad (\text{II-98})$$

avec:

$$\left\{ \begin{array}{ll} \alpha = 1 & \text{Slater} \end{array} \right.$$

$$\alpha = 2/3 \quad \text{Gaspar, Kohn et Sham} \quad (\text{II-99})$$

L'équation $X\alpha$ de Slater a pour expression:

$$\left[\hat{h}(1) + \int \frac{\varphi(2)}{r_{12}} d\tau_2 \bar{V}_{x\alpha}(1) \right] \Psi_i^{x\alpha}(i) = \varepsilon_i^{x\alpha} \Psi_i^{x\alpha}(i) \quad (\text{II-100})$$

L'approximation $X\alpha$ permet de réduire les coûts de calcul par rapport à la méthode HF, surtout pour les grands systèmes.

Les méthodes basées sur le modèle Hartree-Fock-Roothaan ne prennent pas en considération la corrélation pour les électrons de spins anti-parallèles et le terme d'échange non local n'a pas de sens physique. Les méthodes de type post-HF permettent d'introduire la corrélation électronique alors que la méthode $X\alpha$ utilise un terme d'échange local. Cependant, aucune de ces méthodes n'apporte de solutions complètes simultanément aux deux défauts. Seule, la théorie de la fonctionnelle de la densité permet de palier à ces deux insuffisances.

VII. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

L'alternative de la DFT (Density Functional Theory) repose sur la description d'un système non pas à l'aide de la fonction d'onde, mais plutôt par la densité électronique $\rho(r)$. La fonction d'onde d'un système à N électrons dépend de $3N$ coordonnées (trois par électron). La densité électronique s'obtient en intégrant le carré de la fonction d'onde sur le spin ainsi que sur les coordonnées d'espace de $N-1$ électrons, elle dépend donc de trois coordonnées indépendamment du nombre d'électrons:

$$\rho(r) = N \int |\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 dr_1 dr_2 \dots dr_N \quad (\text{II-101})$$

En particulier, l'énergie électronique totale d'un système peut être écrite sous la forme d'une somme de fonctionnelles:

$$E = E[\rho] + E_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (\text{II-102})$$

où

$T[\rho]$ est la fonctionnelle énergie cinétique.

$E_{Ne}[\rho]$ est la fonctionnelle énergie d'attraction électron-noyau:

$$E_{Ne}[\rho] = \int V(r)\rho(r) dr \quad (\text{II-103})$$

$V_{ee}[\rho]$ est la fonctionnelle énergie de répulsion électron-électron, qui est décomposée en deux fonctionnelles:

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II-104})$$

$J[\rho]$ est la fonctionnelle coulombienne des interactions classiques électron-électron telle que:

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \rho(r_1)\rho(r_2) \frac{1}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (\text{II-105})$$

$E_{xc}[\rho]$ est la fonctionnelle d'échange et de corrélation qui contient les interactions électron-électron non classiques, cette dernière s'écrit généralement comme la somme d'une fonctionnelle d'échange $E_x[\rho]$ est d'une fonctionnelle de corrélation $E_c[\rho]$:

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (\text{II-106})$$

Les premiers travaux sur la DFT remontent à 1927, Thomas et Fermi [68, 69] eurent l'idée de traiter les électrons d'un système comme un gaz homogène d'électrons libres non interagissant, conduisant à une forme analytique de l'énergie:

$$E_{TF}[\rho(r)] = C_F \int \rho^{5/3}(r) dr - Z \int \frac{\rho(r)}{r} dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (\text{II-107})$$

-Le premier terme représente la fonctionnelle énergie cinétique déduite par Thomas et Fermi.

-Le deuxième terme donne la fonctionnelle énergie d'attraction électron-noyau.

-Le dernier terme est l'intégrale coulombienne correspondant à la fonctionnelle énergie de répulsion électronique.

La densité électronique est obtenue par la minimisation de $E_{TF}[\rho(r)]$, sous la contrainte:

$$N = \int \rho(r) d(r) \quad (\text{II-108})$$

N est le nombre total d'électrons.

Toujours à partir du modèle d'un gaz d'électrons libres, Dirac [70] y a ajouté, en 1930, une fonctionnelle d'échange, calculée analytiquement, donnant lieu au modèle Thomas-Fermi-Dirac (TFD).

Ces deux modèles (TF, TFD) ne peuvent pas reproduire la structure électronique en couche et en sous couche des atomes et restent incapables de traiter la liaison chimique.

En s'appuyant sur les travaux de Wigner [71], en 1935, Weiszacker [72] a suggéré l'ajout d'un terme non local dépendant directement du gradient de la densité électronique à la fonctionnelle énergie cinétique, corrigeant ainsi l'énergie cinétique dans les modèles (TF, TFD). Cette nouvelle fonctionnelle de Weiszacker décrit correctement la liaison chimique mais ne permet pas de bien décrire les ions chargés négativement du fait de l'absence de la corrélation électronique.

Ce n'est que vers 1964 que fut réellement développée la théorie moderne de la fonctionnelle de la densité, grâce aux deux théorèmes énoncés par Hohenberg et Kohn [73].

Etablis pour l'état fondamental non dégénéré, les deux théorèmes furent étendus aux états fondamentaux dégénérés et aux états excités.

VII.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

a. Théorème 1

Si nous faisons l'hypothèse que toute densité $\rho(r)$ est construite à partir d'une fonction Ψ représentant l'état fondamental dans le potentiel $v(r)$, alors, si Ψ_1 est l'état fondamental dans le potentiel $v_1(r)$ et Ψ_2 l'état fondamental dans le potentiel $v_2(r)$, alors:

$$\rho_1(r) = \rho_2(r) \Rightarrow v_2 = v_1 + \text{constante} \quad (\text{II-109})$$

Autrement dit, Hohenberg et Kohn montrent que $v(r)$ est une fonctionnelle unique de $\rho(r)$. Hohenberg et Kohn montrent que l'énergie associée à un état fondamental non dégénéré est une fonctionnelle de la densité électronique $E[\rho(r)]$ donnée par:

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ne}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (\text{II-110})$$

Où $T[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique, $V_{ne}[\rho(r)]$ est l'énergie potentielle d'attraction entre les noyaux et les électrons et $V_{ee}[\rho(r)]$ est l'énergie potentielle de répulsion électronique.

$$E[\rho(r)] = \int \rho(r)V(r)dr + F_{HK}[\rho(r)] \quad (\text{II-111})$$

où $V_{ne}[\rho(r)] = \int \rho(r)V(r)dr \quad (\text{II-112})$

$F_{HK}[\rho(r)]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, définie indépendamment du potentiel extérieur.

$$F_{HK}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (\text{II-113})$$

où

$$V_{ee}[\rho(r)] = J[\rho(r)] + \text{terme non classique} \quad (\text{II-114})$$

$J[\rho(r)]$ est l'énergie coulombienne classique de répulsion électronique:

$$J[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{II-115})$$

Le terme non classique représente, d'une part, l'énergie d'échange et de corrélation et d'autre part la différence entre les énergies cinétiques des systèmes avec et sans interactions.

Tout le problème de la DFT, revient à calculer la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$, car en connaissant cette fonctionnelle, nous pourrions résoudre l'équation de Schrödinger non pas d'une façon approximative, mais d'une façon exacte. Cependant, il faut pouvoir calculer la densité électronique du système moléculaire, en ne connaissant que son nombre d'électrons N et la position des noyaux, donc $v(r)$: ce qui est l'objet du second théorème de Hohenberg et Kohn.

b. Théorème 2

Le second théorème justifie l'introduction du principe variationnel sur l'énergie. La densité électronique exacte associée à un potentiel extérieur $v(r)$ est celle qui minimise cette énergie.

La densité électronique de l'état fondamental doit satisfaire le principe variationnel:

$$\partial \{E[\rho(r)] - \mu (\int \rho(r)dr - N)\} = 0 \quad (\text{II-116})$$

qui donne les équations d'Euler Lagrange:

$$\mu = \frac{\partial E[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = v(r) + \frac{\partial F_{HK}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II-117})$$

où μ est le multiplicateur de Lagrange.

Les fonctionnelles $T[\rho(r)]$ et $V_{ee}[\rho(r)]$, contenues dans $F_{HK}[\rho(r)]$, n'étant pas connues explicitement, l'énergie F ne peut donc être calculée de façon exacte.

L'équation (II-117) est l'équation de base de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Elle montre que l'énergie totale $E[\rho(r)]$ est déterminée par la minimisation de $F_{HK}[\rho(r)]$ par rapport à la densité.

VII.2. Méthode de Kohn-Sham

Kohn et Sham [67] proposent des orbitales dans l'expression de la fonctionnelle énergie de Hohenberg et Kohn, afin de calculer l'énergie cinétique de manière rigoureuse.

La formule exacte de l'énergie cinétique de l'état fondamental est donnée par:

$$T_s[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N n_i \left\langle \Psi_i \left| -\frac{1}{2} \Delta \right| \Psi_i \right\rangle \quad (\text{II-118})$$

Ψ_i et n_i sont respectivement les spinorbitales et leur nombre d'occupation. D'après le principe de Pauli: $0 \leq n_i \leq 1$.

La densité électronique est donnée par:

$$\rho(r) = \sum_i^N n_i \sum_s |\Psi_i(r, s)|^2 \quad (\text{II-119})$$

En remplaçant n_i par 1 dans (II-118) et (II-119), Kohn et Sham ont défini l'énergie cinétique et la densité électronique d'un système de N électrons sans interactions par:

$$T_s[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N \left\langle \Psi_i \left| -\frac{1}{2} \Delta \right| \Psi_i \right\rangle \quad (\text{II-120})$$

$$\rho(r) = \sum_i^N |\Psi_i(r, s)|^2 \quad (\text{II-121})$$

L'idée originale de Kohn et Sham se résume à réécrire la fonctionnelle universelle de la densité donnée par l'expression (II-113) en fonction de $T_s[\rho(r)]$ comme suit:

$$F_{KS}[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \quad (\text{II-122})$$

avec:

$$E_{XC}[\rho(r)] = [T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]] + [V_{ee}[\rho(r)] - J[\rho(r)]] \quad (\text{II-123})$$

La dérivée de la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho(r)]$ donne le potentiel d'échange et de corrélation $\nu_{XC}(r)$:

$$\nu_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II-124})$$

Les calculs aboutissent à un système à N équations monoélectroniques dites équations de Kohn et Sham. Elles s'expriment par:

$$\hat{h}_{eff}^{KS} \Psi_i = \left[-\frac{1}{2} \Delta + \nu_{eff}(r) \right] \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i, \quad i=1, \dots, N \quad (\text{II-125})$$

$\hat{h}_{eff}^{KS}$ est l'opérateur monoélectronique de Kohn et Sham, et s'écrit comme suit:

$$\hat{h}_{eff}^{KS} = -\frac{1}{2} \Delta + \nu_{eff}(r) \quad (\text{II-126})$$

$\nu_{eff}(r)$ est l'opérateur potentiel local donné par:

$$\nu_{eff}(r) = \nu(r) + \frac{\delta J[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II-127})$$

La résolution des équations de Kohn et Sham se fait de façon itérative, et permet de trouver la densité électronique exacte, à condition que la fonctionnelle d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho(r)]$ soit déterminée exactement. En effet, il n'existe pas de forme analytique pour cette fonctionnelle, ce qui impose l'utilisation des approximations où les fonctionnelles utilisées sont déduites à partir de données expérimentales. On distingue trois familles de fonctionnelles: LDA, NLD et hybrides.

VII.3. Familles de fonctionnelles

a. Fonctionnelles LDA (Local Density Approximation)

L'approximation locale est la plus largement utilisée, elle a été proposée en 1965 par Kohn et Sham. Elle est basée sur le comportement d'un gaz d'électrons homogène. Dans ce cadre, la fonctionnelle d'échange et de corrélation s'écrit sous la forme suivante:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r)] dr \quad (\text{II-128})$$

où $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par électron.

Les équations de Kohn et Sham s'écrivent sous la forme:

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta + v(r) + \frac{\delta J[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + v_{xc}^{LDA}(r) \right] \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (\text{II-129})$$

Kohn et Sham ont réalisé que l'approximation $X\alpha$ était équivalente à leur approximation (LDA) quand la corrélation de l'équation (II-128) est négligée.

$\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ peut être séparée en deux contributions, l'une due à l'échange et l'autre due à la corrélation:

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (\text{II-130})$$

La partie d'échange $\varepsilon_x[\rho(r)]$ est donnée par Dirac [70]. Pour la partie due à la corrélation $\varepsilon_c[\rho(r)]$, il n'en existe pas de forme analytique, sa détermination se fait au moyen d'une forme approchée.

La paramétrisation proposée par Vosco-Wilk-Nusair [74] (VWN) est une paramétrisation à partir des calculs de type Monte-Carlo de Ceperley et Alder [75] sur un gaz uniforme d'électrons, représentant la limite de l'approximation locale. Dans le cas d'un système réel où la densité n'est pas uniforme et pour une variation très lente de la densité électronique, l'énergie d'échange-corrélation peut être obtenue en appliquant les résultats d'un gaz homogène à des portions infinitésimales de la distribution électronique non uniforme. Dans le cas général n'impliquant pas la condition de couches fermées, l'approximation LSD (Local Spin Density), permet d'introduire la densité de spin en partitionnant la densité totale en une contribution de spin α et une contribution de spin β .

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)] = \int [\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)] \varepsilon_{xc}[\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)] dr \quad (\text{II-131})$$

L'énergie d'échange-corrélation est formée de deux contributions, l'une définit le terme d'échange et l'autre celui de corrélation:

$$E_{xc}^{LSD}[\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r)] = E_x^{LSD}[\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r)] + E_c^{LSD}[\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r)] \quad (\text{II-132})$$

L'énergie d'échange s'écrit:

$$E_X^{LSD} = -2^{1/3} C_X \int ([\rho^\alpha(r)]^{4/3} + [\rho^\beta(r)]^{4/3}) dr \quad (\text{II-133})$$

avec:
$$C_X = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{III-134})$$

L'énergie de corrélation est exprimée par la relation suivante:

$$E_C^{LSD} = \int \rho(r) \varepsilon_c [\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r)] dr \quad (\text{II-135})$$

$\varepsilon_c [\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r)]$ représente l'énergie de corrélation par particule, cependant sa forme explicite n'est pas connue analytiquement.

Avec l'approximation LDA, les énergies de liaison sont surestimées [76], par contre les longueurs de liaison et les fréquences vibrationnelles sont mieux reproduites.

Les méthodes locales sont à priori mieux adaptées pour traiter les systèmes dans lesquels la densité électronique varie peu dans l'espace.

b. Fonctionnelles NLD (Non Local Density Approximation)

L'approximation de la densité non locale est utilisée lorsque la variation de la densité électronique devient non négligeable. Bien que nous ne puissions pas donner une forme analytique exacte à la fonctionnelle d'échange-corrélation, rien n'empêche de la faire développer suivant une série qui fait apparaître des corrections dépendant des gradients successifs de la densité [77].

-Approximations du gradient généralisé

L'approximation du gradient généralisé (GGA) inclut les fonctionnelles d'échange GGA et les fonctionnelles de corrélation GGA. Ces fonctionnelles peuvent être écrites sous la forme:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_A, \rho_B] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla \rho_\alpha, \nabla \rho_\beta) d\vec{r} \quad (\text{II-136})$$

La fonctionnelles f dépendent non seulement de la densité ρ_α et ρ_β mais aussi de leurs gradients $\nabla\rho_\alpha$ et $\nabla\rho_\beta$.

La fonctionnelles d'échange et de corrélation peut être divisée en deux termes, lesquels seront résolus individuellement:

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (\text{II-137})$$

Plusieurs fonctionnelles d'échange et de corrélation ont été développées. Les plus utilisées sont:

- **Fonctionnelles d'échange GGA**

Plusieurs chercheurs ont signalé que la source majeure d'erreurs dans l'approximation de la densité locale est l'énergie d'échange. Cette énergie est définie dans l'approximation du gradient généralisé par:

$$E_X^{GGA} = E_X^{LDA} - \sum_{\sigma} \int F(S_{\sigma}) \rho_{\sigma}^{4/3}(r) dr \quad (\text{II-138})$$

Perdew a proposé en 1985 un modèle pour l'énergie d'échange qui a seulement 1% d'erreur, ce modèle a été simplifié par Perdew et Wang en 1986 [78], et ils ont proposé une formule simple pour la fonction F et sont arrivés à:

$$E_X^{PW86} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3} F(S) dr \quad (\text{II-139})$$

avec: $F[S] = (1 + aS^2 + bS^4 + cS^6)^{1/5} \quad (\text{II-140})$

$$S = \frac{|\nabla\rho|}{2K_f\rho} \quad (\text{III-141})$$

$$K_f = (3\pi^2\rho)^{1/3} \quad (\text{II-142})$$

a, b et c sont des constantes ajustées dont les valeurs sont respectivement 1.296, 14 et 0.2.

En 1988, Becke [79] a aussi proposé une autre formule de F, elle s'écrit:

$$F^{B88} = \frac{bS_{\sigma}^2}{1 + 6bS_{\sigma} \sinh^{-1} S_{\sigma}} \quad (\text{II-143})$$

où σ dénote les électrons α et β , et b est une constante égale à 0.0042 u.a.

- **Fonctionnelles de corrélation GGA**

La fonctionnelle de corrélation la plus populaire est celle de Lee, Yang et Parr [80] qui a pour forme:

$$E_C^{LYP} = -a \int \frac{\rho}{1+d\rho^{-1/3}} dr - ab \int \omega \rho^2 \left[C_F \rho^{8/3} + |\nabla \rho|^2 \left(\frac{5}{12} - \delta \frac{7}{12} \right) \right] - \frac{11}{24} \rho^2 |\nabla \rho|^2 dr \quad (\text{II-144})$$

où

$$\omega = \frac{\exp(-c\rho^{-1/3})}{1+d\rho^{-1/3}} \rho^{-11/3} \quad (\text{II-145})$$

$$\delta = C_F \rho^{-1/3} + \frac{d\rho^{-1/3}}{1+d\rho^{-1/3}} \quad (\text{II-146})$$

$$C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \quad (\text{II-147})$$

et $a = 0.04918$, $b = 0.132$, $c = 0.2533$ et $d = 0.349$.

Perdew et Wang [81] ont proposé une autre fonctionnelle de corrélation PW91 à partir de la fonctionnelle VWN, exprimée par:

$$E_C^{PW91} = \int \rho [\varepsilon_C(r_s) + H_1(t, r_s) + H_0(t, r_s)] \quad (\text{II-148})$$

$\varepsilon_C(r_s)$ est la densité d'énergie de corrélation VWN.

$$\text{et: } \frac{4}{3} \pi r_s^3 = \frac{1}{\rho} \quad (\text{II-149})$$

$$t = \frac{|\nabla \rho|}{2g\rho K_s} \quad (\text{II-150})$$

$$g = \frac{[(1+\xi)^{2/3} + (1-\xi)^{2/3}]}{2} \quad (\text{II-151})$$

$$K_s = \left(\frac{4k_F}{\pi} \right)^{1/2} \quad (\text{II-152})$$

$$H_0 = g^3 \frac{\beta^2}{2\alpha} \text{Ln} \left[1 + \frac{2\alpha}{\beta} \times \frac{t^2 + At^4}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \quad (\text{II-153})$$

$$H_1 = \nu g^3 t^3 [C_C(r_s) - C_C(0) - 3C_X/7] \exp \left[-100g^4 \frac{k_s^2}{k_F^2} t^2 \right] \quad (\text{II-154})$$

$$A = \frac{2\alpha}{\beta} \times \frac{1}{\exp(-2\alpha\varepsilon_C(r_s)/g^3\beta^2 - 1)} \quad (\text{II-155})$$

avec $\alpha = 0.09$, $\beta = \nu C_C(0)$, $\nu = (16/\pi)(3\pi^2)^{1/3}$, $C_C(0) = 0.004235$ et $C_X = -0.001667$.

Perdew (1986) a proposé une fonctionnelle de corrélation qui est très utilisée, elle est nommée P86 [82].

c. Fonctionnelles hybrides

Les fonctionnelles (DFT/HF) hybrides, représentent l'hybridation entre la fonctionnelle de la densité d'échange-corrélation de l'approximation du gradient généralisé et le terme d'échange de Hartree-Fock.

Becke (1993) a hybridé sa fonctionnelle d'échange (B88) [79] et celle de corrélation de Perdew et Wang (PW91) [81], dans sa version B3 [83], laquelle est une généralisation de la méthode half-half (moitié-moitié), qui se réfère à l'approximation de la connexion adiabatique. Cette dernière permet de relier le système interagissant ($\lambda=1$) avec le système non interagissant ($\lambda=0$). L'expression de l'énergie d'échange et de corrélation est donné par:

$$E_{XC} \approx \frac{1}{2} E_{XC}^{\lambda=0} + \frac{1}{2} E_{XC}^{\lambda=1} \quad (\text{II-156})$$

Le premier terme pour ($\lambda=0$) représente l'énergie d'échange donnée par la méthode de Hartree-Fock, qui a même signification que le premier terme donné dans l'expression suivante de la méthode half-half, proposée par Becke:

$$E_{XC}^{HH} = \frac{1}{2} E_X^{exacte} + \frac{1}{2} (E_X^{LSD} + E_{XC}^{LSD}) \quad (\text{II-157})$$

Le deuxième terme pour ($\lambda=1$) est donné par l'approximation LSD dans la méthode du « half-half ».

L'expression finale de la méthode B3 est:

$$E_{XC}^{B3} = E_{XC}^{LSD} + a (E_{XC}^{\lambda=0} - E_X^{LSD}) + b E_X^B + c E_C^{PW91} \quad (\text{II-158})$$

a, b et c sont des paramètres ajustables qui ont pour valeurs:

$$a = 0.20, b = 0.72, c = 0.81.$$

En remplaçant dans l'expression E_{XC}^{B3} la fonctionnelle de corrélation PW91 [81] par la fonctionnelle de Lee, Yang et Parr (LYP) [80], Stephens et ses collaborateurs (1994) ont abouti à une autre fonctionnelle qui est très utilisée: c'est la fonctionnelle hybride B3LYP. Elle est donnée par:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-a) E_X^{LSD} + a E_{XC}^{\lambda=0} + b E_X^{B88} + c E_C^{LYP} + (1-c) E_C^{LSD} \quad (\text{II-159})$$

a, b et c sont les mêmes paramètres de la fonctionnelle de Becke (B3).

La fonctionnelle B3LYP est utilisée dans les versions 94 [84], 98 [85] et 2003 [86] du programme de calculs Gaussian.

VIII. Conclusion

L'exposé sur les méthodes de calcul de la chimie quantique, nous ramène à faire la conclusion suivante:

L'application des méthodes *ab initio* reste réservée au traitement des systèmes de petites tailles à cause de la complexité des calculs des intégrales qui demandent un temps de calcul et une capacité de mémoire importants.

Après avoir développé la théorie de HF et ses limites, nous avons énuméré les solutions partielles afin de corriger ses défauts. Ces solutions sont apportées d'une part par les méthodes d'interaction de configuration, et d'autre part, par les méthodes de type $X\alpha$. Mais aucune des deux n'apporte des solutions complètes aux deux défauts simultanément. C'est dans cet esprit que la théorie de la fonctionnelle de la densité fut développée.

Les calculs fondés sur la DFT sont plus rapides, ils varient en n^3 , alors que ceux des méthodes HF varient en n^4 (n - étant le nombre d'orbitales pris en compte). Avec ce gain de temps significatif, les méthodes basées sur la DFT, sont très attrayantes. Elles connaissent un grand succès pour l'étude des propriétés chimiques aussi bien en phase gazeuse que condensée.

Les méthodes Hartree-Fock et les méthodes basées sur la DFT sont quantitatives. Par ailleurs, compte tenu des nombreuses approximations et utilisations des paramètres issus des données expérimentales, les méthodes semi-empiriques sont des méthodes approchées. Cependant, elles restent un outil de choix pour une étude qualitative et représente une bonne alternative pour l'étude des grands systèmes.

Il reste aux théoriciens de faire le bon choix entre toutes ces méthodes pour obtenir les meilleurs résultats possibles.

Bibliographie

- [1] E. Schrödinger, *Ann. Physik*, **79** (1926) 361
- [2] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, **84** (1927) 457
- [3] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **24** (1928) 89
- [4] V. Fock, *Z. Physik*, **61** (1930) 126
- [5] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **35** (1930) 210
- [6] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **35** (1930) 509 ; *ibid*, **34** (1929) 1293
- [7] J. A. Pople, D. L. Beveridge, “Approximate Molecular Orbital Theory”,
Mc Graw-Hill (Ed.), New York, (1970), 12, 31
- [8] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **23** (1951) 69
- [9] L. C. Allen, A. M. Karro, *Rev. Mod. Phys.*, **32** (1960) 275
- [10] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **36** (1930) 57; **42** (1930) 33
- [11] S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc.*, **A200** (1950) 542
- [12] J. R. Lalanne, “Structure Electronique et Liaison Chimique”, Masson, Paris,
(1992)
- [13] S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.*, **67** (1977) 5973
- [14] T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.*, **53** (1970) 2823
- [15] B. Roos, P. Siegbahn, *Theor. Chem. Acta*, **17** (1970) 199
- [16] W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **51** (1969) 2657
- [17] J. A. Pople, “Modern Theoretical Chemistry”, H. F. Schaefer (Ed.), New York,
Plenum Press, **4** (1977)
- [18] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Mol. Phys.*, **27** (1974) 209
- [19] T. Clark, I. Clark, I. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. V. R. Schleyer,
J. Comp. Chem., **4** (1983) 294
- [20] S. Wilson, “Electron Correlation in Molecules”, Clarendon Press, Oxford, (1984)
- [21] P. O. Löwding, *Rev. Mod. Phys.*, **35** (1963) 496; *ibid*, *Adv. Chem.*, **14** (1969) 283
- [22] I. Shavitt, “Methods of electronic structure theory”, H. F. Shaefer (Ed.), Plenum
Press, New York, (1977)

- [23] A. Julg, “Chimie Quantique Structurale et Eléments de Spectroscopie Théorique”, OPU, Alger, (1978)
- [24] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, **46** (1934) 618
- [25] J. A. Pople, J. S. Binkley, R. Segar, *Int. J. Quant. Chem. Symp.*, **10** (1976) 1
- [26] E. Hückel, *Z. Physik*, **70** (1931) 204; *ibid*, **72** (1931) 320; *ibid*, **76** (1932) 628; *ibid*, **82** (1933) 632
- [27] R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, **20** (1952) 239
- [28] J. A. Pople, D. P. Santry, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **43** (1965) S129
- [29] J. A. Pople, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **43** (1965) S136
- [30] J. A. Pople, D. L. Beveridge, P. A. Dobosh, *J. Chem. Phys.*, **47** (1967) 2026
- [31] J. A. Pople, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **44** (1966) 3289
- [32] J. Del Bene, H. H. Jaffe, *J. Chem. Phys.*, **48** (1968) 1807
- [33] K. B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **90** (1968) 59
- [34] H. Fisher, H. Kolmar, *Theo. Chem. Acta.*, **13** (1969) 213
- [35] N. C. Baird, M. J. Dewar, *J. Chem. Phys.*, **50** (1969) 0262
- [36] M. J. S. Dewar, E. Haselbach, *J. Am. Chem. Soc.*, **92** (1970) 590
- [37] R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.*, **97** (1975) 1285, 1294, 1302, 1307
- [38] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977) 4899
- [39] M. J. S. Dewar, *Theor. Chem. Acta.*, **46** (1977) 89
- [40] M. J. S. Dewar, H. S. Rzepa, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 777
- [41] M. J. S. Dewar, M. L. McKee, *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977) 5231
- [42] L. P. Daris, R. M. Guidry, J. R. Williams, M. J. S. Dewar, H. S. Rzepa, *J. Comp. Chem.*, **2** (1981) 433
- [43] M. J. S. Dewar, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, J. E. Friedheim, G. L. Grady, *Organometallics*, **5** (1986) 375
- [44] M. J. S. Dewar, M. L. Mackee, H. S. Rzepa, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 3607
- [45] M. J. S. Dewar, C. H. Reynolds, *J. Comp. Chem.*, **7** (1986) 140
- [46] M. J. S. Dewar, H. S. Rzepa, *J. Comp. Chem.*, **4** (1983) 158
- [47] M. J. S. Dewar, K. M. Merz, *Organometallics*, **5** (1986) 1494
- [48] M. J. S. Dewar, G. L. Grady, E. F. Healy, *Organometallics*, **6** (1987) 186

- [49] M. J. S. Dewar, E. F. Healy, *J. Comp. Chem.*, **4** (1983) 542
- [50] M. J. S. Dewar, G. L. Grady, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **106** (1984) 6771
- [51] M. J. S. Dewar, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.*, **5** (1984) 358
- [52] M. J. S. Dewar, G. L. Grady, K. L. Merz, J. J. P. Stewart, *Organometallics*, **4** (1985) 1964
- [53] M. J. S. Dewar, M. K. Holloway, G. L. Grady, J. J. P. Stewart, *Organometallics*, **4** (1985) 1973
- [54] M. J. S. Dewar, D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.*, **94** (1962) 5296
- [55] L. Oleari, L. DiSipio, G. DeMichelis, *Mol. Phys.*, **10** (1966) 97
- [56] a- M. J. S. Dewar, N. L. Hojvat-Sabelli, *J. Chem. Phys.*, **34** (1961) 1232 ;
Proc. R. Soc., (London), Ser.A, **264** (1961) 431 ;
b- M. J. S. Dewar, N. L. Sabelli, *Chem. Phys.*, **66** (1962) 2310
c- G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.*, **86** (1964) 4550
- [57] J. J. P. Stewart, *Quant. Chem. Prog. Exch.*, **455** (1983)
- [58] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985)
- [59] J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.*, **19** (1989) 209; *ibid* **10** (1986) 221
- [60] J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.*, **12** (1991) 320
- [61] B. Vidal, "Chimie quantique de l'atome à la théorie de Hückel", Masson, Paris (1993)
- [62] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, **39** (1963) 1397
- [63] R. Hoffmann, *Science*, **211** (1981)
- [64] M. H. Whangbo, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 6093; E. Canadell, O. Eisenstein, *Inorg. Chem.*, **22** (1985) 385
- [65] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **81** (1951) 385
- [66] R. Gâspar, *Acta. Phys. Acad. Sci. Hung.*, **3** (1954) 268
- [67] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A*, **140** (1965) 1133
- [68] L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **23** (1927) 542
- [69] E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei.*, **6** (1926) 602
- [70] P. A. M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **26** (1930) 376
- [71] E. Wigner, *Phys. Rev.*, **40** (1932) 749

- [72] C. F. Von Weiszacker, Z. Physik, **96** (1936) 431
- [73] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev., **136** (1964) 864
- [74] S. J. Vosko, L. Wilk, Nusair, Can. J. Phys., **58** (1980) 1200
- [75] D. M. Ceperly, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett., **45** (1980) 566
- [76] Ziegler, T. Chem. Rev., **91** (1991) 651
- [77] W. Koch, M. C. Holthausen, “Chemist’s Guid to Density Functional Theory”, Wiley-VCH, New York, (2001)
- [78] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. B, **33** (1986) 8800
- [79] A. D. Becke, Phys. Rev. B, **38** (1988) 3098
- [80] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B, **37** (1988) 785
- [81] J. P. Perdew, Y. Wang, “Electronic structure of solid”, P. Ziesche, H. Eschrig (Ed.), Academie Verlag, Berlin, (1991)
- [82] J. P. Perdew, Phys. B, **33** (1986) 8822
- [83] A. D. Becke, J. Chem. Phys., **98** (1992) 1372
- [84] Gaussian 94, Version 4.0 Revision E.1, Gaussian, Inc., Pittusburgh PA, (1995)
- [85] Gaussian 98, Revision A.9, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Startmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morocuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. L. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (1998)
- [86] Gaussian 03, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M.

Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (2003)

Chapitre III

Méthodes de Calcul des Polarisabilités

Moléculaires

I. Introduction

Les polarisabilités α_{ij} et les hyperpolarisabilités β_{ijk} et γ_{ijkl} peuvent être calculées en utilisant aussi bien la théorie des perturbations finies FF (Finite Field method) que la théorie des perturbations couplées CPHF (Coupled Perturbed Hartree-Fock method). Ces deux techniques basées sur la méthode de Hartree-Fock-Roothaan, conduisent à des résultats équivalents et peuvent être utilisées aussi bien en méthodes semi-empiriques qu'en méthodes ab initio.

II. Méthode des perturbations finies FF

Cette méthode a été introduite initialement par Cohen et Roothaan [1] et Schweig [2,3] qui l'ont développée pour le calcul des polarisabilités des atomes à couches fermées et a été reprise ensuite par Pople et al. [4]. Actuellement, elle est souvent utilisée pour le calcul des polarisabilités et des hyperpolarisabilités.

Cette méthode consiste à faire le calcul de l'énergie en donnant une valeur numérique au champ électrique appliqué; les polarisabilités et les hyperpolarisabilités sont alors obtenues par dérivation numérique.

Comme Bishop et Solunac [5] l'ont récemment montré, des problèmes de convergence peuvent survenir lors du calcul Hartree-Fock perturbé par un champ électrique. Ceux-ci proviennent du fait que l'opérateur de perturbation, $-r\xi$, n'est pas borné. La méthode variationnelle peut ne pas donner un minimum d'énergie stable, cette méthode ne doit son succès qu'au fait que le calcul variationnel effectué en pratique, n'est jamais complet. Afin de contourner cette difficulté, une modification a été introduite dans cette méthode. Le champ électrique homogène est simulé par un ensemble de charges ponctuelles disposées autour de la molécule; le calcul Hartree-Fock, sans perturbation du système, est alors effectué; les polarisabilités et les hyperpolarisabilités sont ensuite déduites par dérivation de l'énergie totale. Cette technique qui fût utilisée, pour la première fois d'une part, par McLean et Yoshimine [6] en méthode ab initio, et d'autre part, par Dewar et Stewart [7] en méthode semi-empirique MNDO, risque de présenter l'inconvénient suivant: le champ électrique simulé par les charges ponctuelles, n'est ni constant, ni homogène sur l'ensemble de la molécule. L'approximation dipolaire est

alors mise à défaut et nécessite de tenir compte des termes d'ordre supérieur (quadripolaires, octopolaires,..., etc) dans le développement de l'énergie.

Finalement, un champ électrique externe homogène et constant, a été explicitement réintroduit dans l'expression de l'hamiltonien monoélectronique de cœur, du système perturbé, et les équations de Roothaan sont alors résolues en donnant une valeur numérique au champ électrique appliqué.

Pour le calcul des tenseurs de polarisabilité α et des hyperpolarisabilités β et γ , deux approches sont possibles: soit par dérivation du moment dipolaire, soit par dérivation de l'énergie totale du système perturbé, par rapport au champ électrique externe appliqué. Nous rappelons qu'il y a équivalence entre ces deux procédés si le théorème de Hellmann-Feynman [8] est vérifié.

II.1. Théorème de Hellmann-Feynman

Le théorème de Hellmann-Feynman établit que les énergies électroniques et les fonctions d'onde exactes d'un atome ou d'une molécule, obéissent à la relation [9]:

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \langle \Phi | \frac{\partial H}{\partial \lambda_i} | \Phi \rangle \quad (\text{III-1})$$

λ_i , étant des paramètres qui n'affectent habituellement que la partie monoélectronique de l'hamiltonien du système, peuvent être les charges nucléaires, les distances internucléaires ou alors les champs électrique ou magnétique externes appliqués.

Lorsque nous appliquons ce théorème à l'énergie totale $E(\vec{\xi})$, d'un système soumis à un champ électrique externe homogène et constant, nous obtenons, en remplaçant l'hamiltonien polyélectronique du système, $H(\vec{\xi})$ [10] par son expression:

$$H(\vec{\xi}) = H^0 - \vec{\mu} \cdot \vec{\xi} = H^0 - \sum_i \mu_i \xi_i \quad (\text{III-2})$$

d'où :

$$\frac{\partial E(\vec{\xi})}{\partial \xi_i} = \frac{\partial}{\partial \xi_i} \sum_j \langle \Phi | -\mu_j \xi_j | \Phi \rangle = -\mu_i \quad (\text{III-3})$$

Parmi tous les cas possibles qui pourraient se présenter, nous citons ceux pour lesquels:

- Φ est une fonction d'onde exacte; dans ces conditions, le théorème de Hellmann-Feynman se démontre rapidement [11], en dérivant par rapport à la composante ξ_i du champ électrique, l'énergie totale du système perturbé, exprimée par:

$$E(\vec{\xi}) = \langle \Phi | H(\vec{\xi}) | \Phi \rangle \quad (\text{III-4})$$

ce qui nous amène à écrire:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E(\vec{\xi})}{\partial \xi_i} &= \langle \Phi | \frac{\partial H(\vec{\xi})}{\partial \xi_i} | \Phi \rangle + \langle \frac{\partial \Phi}{\partial \xi_i} | H(\vec{\xi}) | \Phi \rangle + \langle \Phi | H(\vec{\xi}) | \frac{\partial \Phi}{\partial \xi_i} \rangle \\ &= \langle \Phi | \frac{\partial H(\vec{\xi})}{\partial \xi_i} | \Phi \rangle + E(\vec{\xi}) \langle \frac{\partial \Phi}{\partial \xi_i} | \Phi \rangle + E(\vec{\xi}) \langle \Phi | \frac{\partial \Phi}{\partial \xi_i} \rangle \\ &= \langle \Phi | \frac{\partial H(\vec{\xi})}{\partial \xi_i} | \Phi \rangle + E(\vec{\xi}) \frac{\partial}{\partial \xi_i} \langle \Phi | \Phi \rangle \end{aligned} \quad (\text{III-5})$$

Φ étant normée, l'équation (III-5) devient:

$$\frac{\partial E(\vec{\xi})}{\partial \xi_i} = \langle \Phi | \frac{\partial H(\vec{\xi})}{\partial \xi_i} | \Phi \rangle \quad (\text{III-6})$$

- Φ est une fonction d'onde approchée de type Hartree-Fock (HF) telle que:

$$\Phi = \Phi(a_p(\vec{\xi})) \quad (\text{III-7})$$

où $a_p(\vec{\xi})$ sont des paramètres dépendant du champ électrique $\vec{\xi}$ et E_{HF} est l'énergie totale correspondante, telle que:

$$E_{\text{HF}} = E(a_p, \vec{\xi}) = \langle \Phi(a_p) | H(\vec{\xi}) | \Phi(a_p) \rangle \quad (\text{III-8})$$

et dont la dérivée par rapport à ξ_i s'exprime par:

$$\frac{\partial E_{HF}}{\partial \xi_i} = \left. \frac{\partial E(a_p, \vec{\xi})}{\partial \xi_i} \right|_{a_p} + \sum_p \frac{\partial E(a_p, \vec{\xi})}{\partial a_p} \cdot \frac{\partial a_p}{\partial \xi_i} \quad (\text{III-9})$$

Le développement du premier terme de cette équation, pour lequel les paramètres a_p sont maintenus constants, nous conduira alors à la relation:

$$\left. \frac{\partial E(a_p, \vec{\xi})}{\partial \xi_i} \right|_{a_p} = \langle \Phi(a_p) / \frac{\partial H(\vec{\xi})}{\partial \xi_i} / \Phi(a_p) \rangle = -\mu_i \quad (\text{III-10})$$

Le théorème de Hellmann-Feynman n'est donc vérifié, que si le second terme de l'équation (III-9) est nul:

$$\sum_p \frac{\partial E(a_p, \vec{\xi})}{\partial a_p} \cdot \frac{\partial a_p}{\partial \xi_i} = 0 \quad (\text{III-11})$$

ou encore, si les paramètres a_p , définissant la fonction d'onde Φ , obéissent à l'une des deux conditions suivantes:

$$\frac{\partial E(a_p, \vec{\xi})}{\partial a_p} = 0 \quad (\text{III-12})$$

$$\frac{\partial a_p}{\partial \xi_i} = 0 \quad (\text{III-13})$$

Quand ces paramètres sont les coefficients LCAO, c'est la première condition qui est satisfaite puisque l'énergie Hartree-Fock est obtenue par un procédé de minimisation. Quand il s'agit d'autres paramètres (exposants de Slater, coefficients de contraction,...) c'est la deuxième condition qui est satisfaite car, dans cette approche, les fonctions d'onde de base sont indépendantes du champ électrique.

L'applicabilité du théorème de Hellmann-Feynman aux fonctions d'onde Hartree-Fock, a été aussi démontrée par Stanton [9] en utilisant, pour cela, le théorème de Brillouin [12,13].

II.2. Expressions analytiques des composantes du moment dipolaire

μ^o et des éléments des tenseurs α , β et γ

En choisissant la méthode des perturbations finies combinée avec la méthode des différences finies [14], les composantes des tenseurs μ^o , α , β et γ peuvent être obtenues par dérivation, par rapport au champ électrique appliqué, de l'énergie totale du système perturbé ou de son moment dipolaire [15,16]; les dérivées intervenant dans les relations donnant ces grandeurs sont effectuées en pratique en utilisant l'opérateur $D(h)$, des différences finies centrées. Cet opérateur, appelé aussi, opérateur de différence divisée symétrique et qui est défini comme suit:

$$\frac{df(x)}{dx} = D(h)f(x) = \frac{f(x+h) - f(x-h)}{2h} \quad (\text{III-14})$$

est, en fait, plus efficace que l'opérateur $D'(h)$:

$$\frac{df(x)}{dx} = D'(h)f(x) = \frac{f(x+h) - f(x)}{h} \quad (\text{III-15})$$

formellement plus proche de la définition classique de la dérivée d'une fonction:

$$\frac{df(x)}{dx} = \lim_{h \rightarrow \infty} \frac{f(x+h) - f(x)}{h} \quad (\text{III-16})$$

En effet, comparativement aux méthodes des différences finies à droite et à gauche, la méthode des différences finies centrées présente l'avantage d'accélérer le processus de convergence vers la valeur exacte et d'éviter, à cette dernière, la

contamination, par des termes d'ordres directement supérieurs qui sont de ce fait, éliminés [17].

Pour la détermination des composantes des tenseurs μ° , α , β et γ , le moment dipolaire du système perturbé ainsi que son énergie totale sont calculés selon les expressions (III-17) et (III-18) tronquées respectivement au delà des termes en ξ^3 , ξ^4 et cela, pour différentes intensités du champ $\vec{\xi}(a\xi_i)$ et $\vec{\xi}(a\xi_i, a'\xi_j)$ avec $(a, a' = \pm 1, \pm 2)$.

$$\mu_i(\vec{\xi}) = \mu_i^0 + \sum_j \alpha_{ij} \xi_j + \frac{1}{2!} \sum_{jk} \beta_{ijk} \xi_j \xi_k + \frac{1}{3!} \sum_{jkl} \gamma_{ijkl} \xi_j \xi_k \xi_l + \dots \quad (\text{III-17})$$

$$E(\vec{\xi}) = E^0 - \sum_i \mu_i^0 \xi_i - \frac{1}{2!} \sum_{ij} \alpha_{ij} \xi_i \xi_j - \frac{1}{3!} \sum_{ijk} \beta_{ijk} \xi_i \xi_j \xi_k - \frac{1}{4!} \sum_{ijkl} \gamma_{ijkl} \xi_i \xi_j \xi_k \xi_l - \dots \quad (\text{III-18})$$

E^0 étant l'énergie totale du système non perturbé.

Une combinaison linéaire adéquate des équations correspondantes obtenues, nous permet d'écrire l'expression analytique de chacune des composantes de ces tenseurs.

La composante μ° du moment dipolaire permanent d'expression:

$$\mu_i^0 = \frac{2}{3} [\mu_i(\xi_i) + \mu_i(-\xi_i)] - \frac{1}{6} [\mu_i(2\xi_i) + \mu_i(-2\xi_i)] \quad (\text{III-19})$$

calculée avec la méthode des différences finies centrées, s'obtient aussi à partir de l'énergie totale du système :

$$\mu_i^0 = \frac{1}{\xi_i} \left[-\frac{2}{3} [E(\xi_i) - E(-\xi_i)] + \frac{1}{12} [E(2\xi_i) - E(-2\xi_i)] \right] \quad (\text{III-20})$$

Les composantes α_{ii} et α_{ij} du tenseur α se calculent comme la dérivée première, par rapport au champ, du moment dipolaire total, à l'aide des relations suivantes :

$$\alpha_{ii} = \frac{1}{\xi_i} \left[\frac{2}{3} [\mu_i(\xi_i) - \mu_i(-\xi_i)] - \frac{1}{12} [\mu_i(2\xi_i) - \mu_i(-2\xi_i)] \right] \quad (\text{III-21})$$

$$\alpha_{ij} = \frac{1}{\xi_j} \left[\frac{2}{3} [\mu_i(\xi_j) - \mu_i(-\xi_j)] - \frac{1}{12} [\mu_i(2\xi_j) - \mu_i(-2\xi_j)] \right] \quad (\text{III-22})$$

L'obtention de α_{ii} et α_{ij} à partir de l'énergie, nécessite le calcul de la dérivée seconde de cette même énergie, par rapport au champ; celles-ci s'écrivent alors :

$$\alpha_{ii} = \frac{1}{\xi_i^2} \left[\frac{5}{2} E^0 - \frac{4}{3} [E(\xi_i) + E(-\xi_i)] + \frac{1}{12} [E(2\xi_i) + E(-2\xi_i)] \right] \quad (\text{III-23})$$

$$\alpha_{ij} = \frac{1}{\xi_i \xi_j} \left[\frac{1}{48} [E(2\xi_i, 2\xi_j) - E(2\xi_i, -2\xi_j) - E(-2\xi_i, 2\xi_j) + E(-2\xi_i, -2\xi_j)] \right. \\ \left. - \frac{1}{3} [E(\xi_i, \xi_j) - E(\xi_i, -\xi_j) - E(-\xi_i, \xi_j) + E(-\xi_i, -\xi_j)] \right] \quad (\text{III-24})$$

De même, les composantes β_{iii} et β_{ijj} du tenseur β sont obtenues soit comme la dérivée seconde du moment dipolaire,

$$\beta_{iii} = \frac{1}{\xi_i^2} \left[\frac{1}{3} [\mu_i(2\xi_i) + \mu_i(-2\xi_i) - \mu_i(\xi_i) - \mu_i(-\xi_i)] \right] \quad (\text{III-25})$$

$$\beta_{ijj} = \frac{1}{\xi_j^2} \left[\frac{1}{3} [\mu_i(2\xi_j) + \mu_i(-2\xi_j) - \mu_i(\xi_j) - \mu_i(-\xi_j)] \right] \quad (\text{III-26})$$

soit comme la dérivée troisième de l'énergie:

$$\beta_{iii} = \frac{1}{\xi_i^3} \left[[E(\xi_i) - E(-\xi_i)] - \frac{1}{2} [E(2\xi_i) - E(-2\xi_i)] \right] \quad (\text{III-27})$$

$$\beta_{ijj} = \frac{1}{\xi_i \xi_j^2} \left[\frac{1}{2} [E(-\xi_i, -\xi_j) - E(\xi_i, \xi_j) + E(-\xi_i, \xi_j) - E(\xi_i, -\xi_j)] \right. \\ \left. + [E(\xi_i) - E(-\xi_i)] \right] \quad (\text{III-28})$$

Finalement, les composantes γ_{iii} et γ_{ijj} sont obtenues comme la dérivée troisième du moment dipolaire:

$$\gamma_{iii} = \frac{1}{\xi_i^3} \left[\frac{1}{2} [\mu_i(2\xi_i) - \mu_i(-2\xi_i)] - [\mu_i(\xi_i) - \mu_i(-\xi_i)] \right] \quad (\text{III-29})$$

$$\gamma_{ijj} = \frac{1}{\xi_i \xi_j^2} \left[\frac{1}{2} [\mu_i(\xi_i, \xi_j) - \mu_i(-\xi_i, \xi_j) + \mu_i(\xi_i, -\xi_j) - \mu_i(-\xi_i, -\xi_j)] \right. \\ \left. - [\mu_i(\xi_i) - \mu_i(-\xi_i)] \right] \quad (\text{III-30})$$

ou en dérivant quatre fois l'énergie totale:

$$\gamma_{iii} = \frac{1}{\xi_i^4} [4[E(\xi_i) + E(-\xi_i)] - [E(2\xi_i) + E(-2\xi_i)] - 6E^0] \quad (\text{III-31})$$

$$\gamma_{ijj} = \frac{1}{\xi_i^2 \xi_j^2} \left[-4E^0 - [E(\xi_i, \xi_j) + E(-\xi_i, -\xi_j) + E(\xi_i, -\xi_j) + E(-\xi_i, \xi_j)] \right. \\ \left. + 2[E(\xi_i) + E(-\xi_i)] + 2[E(\xi_j) + E(-\xi_j)] \right] \quad (\text{III-32})$$

Il est important de signaler que les expressions (III-21), (III-22), (III-29) et (III-30) des composantes des tenseurs α et γ sont identiques à celles que nous obtenons lorsque le développement en série de Taylor du moment dipolaire total est tronqué au-delà du terme en ξ^4 .

Les grandeurs moyennes relatives au moment dipolaire μ° et aux tenseurs α , β et γ , sont données respectivement par les expressions suivantes [18]:

$$\mu^0 = \|\vec{\mu}\| = \left[\sum_i \mu_i^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{(III-33)}$$

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3} \sum_i \alpha_{ii} \quad \text{(III-34)}$$

$$\langle \beta \rangle = \frac{\sum_i \mu_i^0 \beta_i}{\|\vec{\mu}\|} \quad \text{(III-35)}$$

où

$$\beta_i = \frac{3}{5} \sum_j \beta_{ijj} \quad \text{(III-36)}$$

$$\langle \gamma \rangle = \frac{1}{5} \left[\sum_i \gamma_{iiii} + 2 \sum_{i < j} \gamma_{ijjj} \right] \quad \text{(III-37)}$$

III. Méthode des perturbations couplées (TDHF)

La méthode des perturbations couplées dépendantes du temps (CPHF) [19], plus connue sous le nom de TDHF (Time Dependent Hartree-Fock), fut introduite dans le cadre Hartree-Fock, par Sekino et Bartlett [20]. Dans leurs travaux, ces auteurs ont résolu les équations CPHF, de manière itérative, à chacun des ordres de la perturbation.

Pour la détermination des grandeurs d'optique non linéaire, l'utilisation du théorème $(2n+1)$ [21] de la théorie des perturbations réduit considérablement le temps calcul. Il stipule que la connaissance de la fonction d'onde à un ordre n donné, permet le calcul de l'énergie à l'ordre $(2n+1)$ [22-24]. Ce théorème fut déjà utilisé par Lazzeretti et Zanasi [25] puis par Hurst et al. [26]. Klingbeil et al. [21] se servirent du théorème $(2n+1)$ pour le calcul des hyperpolarisabilités dynamiques de second ordre (γ_{THG} et γ_{IDRI}) de systèmes atomiques. Cependant, leurs expressions n'étaient nullement applicables aux systèmes moléculaires.

Dans cette partie, nous donnerons selon une approche similaire à celle de Klingbeil et al. [21], les expressions permettant le calcul itératif satisfaisant le théorème $(2n+1)$, des grandeurs optiques statiques et dynamiques, telles qu'elles sont implémentées dans Chem3D [27], le programme de calculs utilisé.

III.1. Modèle théorique

Considérons l'interaction d'une molécule à couches fermées contenant N électrons, avec un champ électrique externe composé d'un champ optique monochromatique oscillant et d'un champ électrique statique ξ [28].

La perturbation due à ce champ électrique externe sera exprimée par la relation:

$$\lambda = \xi \left(e^{+i\omega t} + e^{-i\omega t} + 1 \right) \quad (\text{III-38})$$

Ecrivons la partie exponentielle de ce champ électrique sous la forme condensée:

$$e^{\pm i\omega t} = \xi \left(e^{+i\omega t} + e^{-i\omega t} \right) \quad (\text{III-39})$$

Cette perturbation apparaîtra alors, comme suit, dans la matrice hamiltonienne de cœur:

$$H^1(r, t) = \mu \cdot \xi(e^{\pm i \omega t} + 1) \quad (\text{III-40})$$

où μ est l'opérateur du moment dipolaire défini par la relation:

$$\mu = - \sum_j^N (e \cdot r_j) \quad (\text{III-41})$$

D'où l'expression de l'équation de Schrödinger (en unités atomiques) dépendante du temps:

$$\left[H^0(r) + H^1(r, t) - i \frac{\partial}{\partial t} \right] \Psi(r, t) = 0 \quad (\text{III-42})$$

où

$$H^0(r) = \sum_j \left(-\frac{1}{2} \nabla_j^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{jA}} + \sum_{j < k} \frac{1}{r_{jk}} \right) \quad (\text{III-43})$$

Pour la résolution de l'équation (III-42), $\Psi(r, t)$ s'écrit sous la forme d'un produit antisymétrisé de N-spinorbitales dépendantes du temps (déterminant de Slater). L'application du principe variationnel aux équations TDHF correspondant à l'équation (III-42), s'exprimera alors sous la forme matricielle suivante:

$$FC - i \frac{\partial}{\partial t} SC = SC \varepsilon \quad (\text{III-44})$$

avec $\frac{\partial}{\partial t} C^+ SC = 0 \quad (\text{III-45})$

où C est la matrice des coefficients dépendant du temps des N orbitales spatiales Φ , construites à l'aide des fonctions de base χ comme suit:

$$\phi = \chi C \quad (\text{III-46})$$

S étant la matrice de recouvrement donnée par la relation:

$$S_{st}(1) = \langle \chi_s(1) | \chi_t(1) \rangle \quad (\text{III-47})$$

F est la matrice de Fock exprimée par:

$$F = H + D [2J - K] \quad (\text{III-48})$$

et ε étant la matrice des multiplicateurs de Lagrange.

Dans l'équation (III-48), H est la matrice des intégrales monoélectroniques, D est la matrice densité, J et K sont respectivement les matrices biélectroniques coulombienne et d'échange. La matrice densité D est définie par la relation:

$$D = C n C^+ \quad (\text{III-49})$$

où n est la matrice diagonale des nombres d'occupation des orbitales ($n = 2$ pour toutes les orbitales occupées et $n = 0$ pour les orbitales virtuelles).

Les matrices des intégrales monoélectroniques (H) et bi-électroniques (J et K) sont définies en fonction de la base des orbitales atomiques (indépendantes du temps) par les relations:

$$H_{st}(1) = \left(\chi_s(1) \left| -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \right| \chi_t(1) \right) \quad (\text{III-50})$$

$$J_{stuv}(1,2) = \left(\chi_s(1) \chi_t(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_u(2) \chi_v(2) \right) \quad (\text{III-51})$$

$$K_{stuv}(1,2) = \left(\chi_s(1) \chi_u(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_t(2) \chi_v(2) \right) \quad (\text{III-52})$$

Comme ces orbitales atomiques de la base χ sont aussi indépendantes du champ électrique externe, nous pouvons alors écrire:

$$S \equiv S^0 \quad (\text{III-53})$$

$$J \equiv J^0 \quad (\text{III-54})$$

$$K \equiv K^0 \quad (\text{III-55})$$

où l'indice 0 indique la matrice non perturbée.

Le développement des matrices F , C , ε et D en termes des perturbations externes λ^a , λ^b , λ^c , ... et en utilisant l'équation (III-38), nous obtiendrons des développements suivants, en fonction de l'intensité et de la direction du champ électrique appliqué:

$$F = F^0 + E^a F^a + (2!)^{-1} E^a E^b F^{ab} + (3!)^{-1} E^a E^b E^c F^{abc} + \dots, \quad (\text{III-56})$$

$$C = C^0 + E^a C^a + (2!)^{-1} E^a E^b C^{ab} + (3!)^{-1} E^a E^b E^c C^{abc} + \dots, \quad (\text{III-57})$$

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 + E^a \mathcal{E}^a + (2!)^{-1} E^a E^b \mathcal{E}^{ab} + (3!)^{-1} E^a E^b E^c \mathcal{E}^{abc} + \dots, \quad (\text{III-58})$$

$$D = D^0 + E^a D^a + (2!)^{-1} E^a E^b D^{ab} + (3!)^{-1} E^a E^b E^c D^{abc} + \dots, \quad (\text{III-59})$$

Dans les équations ci-dessus, les exposants a, b, c, ..., etc, représentent la direction de la perturbation alors que leur nombre indique l'ordre de cette perturbation, soit:

$$F^a = F_a^{(1)}; \quad (a=x,y,z), \quad (\text{III-60})$$

$$F^{ab} = F_{ab}^{(2)}; \quad (a,b=x,y,z), \quad (\text{III-61})$$

$$F^{abc} = F_{abc}^{(3)}; \quad (a,b,c=x,y,z). \quad (\text{III-62})$$

Par ailleurs, les matrices perturbées s'expriment respectivement par les relations suivantes:

$$F^a = e^{\pm i\omega t} F^a(\pm\omega) + F^a(0), \quad (\text{III-63})$$

$$\begin{aligned} F^{ab} = & e^{\pm 2i\omega t} F^{ab}(\pm\omega, \pm\omega) + e^{\pm i\omega t} \{ F^{ab}(0, \pm\omega) + F^{ab}(\pm\omega, 0) \} \\ & + F^{ab}(\pm\omega, \mp\omega) + F^{ab}(0, 0) \end{aligned} \quad (\text{III-64})$$

$$\begin{aligned} F^{abc} = & e^{\pm 3i\omega t} F^{abc}(\pm\omega, \pm\omega, \pm\omega) + e^{\pm 2i\omega t} \{ F^{abc}(0, \pm\omega, \pm\omega) + F^{abc}(\pm\omega, 0, \pm\omega) \\ & + F^{abc}(\pm\omega, \pm\omega, 0) \} + e^{\pm i\omega t} \{ F^{abc}(\pm\omega, \pm\omega, \mp\omega) + F^{abc}(\pm\omega, \mp\omega, \pm\omega) \\ & + F^{abc}(\pm\omega, \pm\omega, \pm\omega) + F^{abc}(\pm\omega, \pm\omega, 0) \} + e^{\pm i\omega t} \{ F^{abc}(0, 0, \pm\omega) \\ & + F^{abc}(0, \pm\omega, 0) + F^{abc}(\pm\omega, 0, 0) \} + F^{abc}(0, \pm\omega, \mp\omega) + \{ F^{abc}(\pm\omega, 0, \mp\omega) \\ & + F^{abc}(\pm\omega, \mp\omega, 0) \} + F^{abc}(\pm\omega, 0, 0) \end{aligned} \quad (\text{III-65})$$

Dans ces relations, l'écriture condensée a été utilisée. Chacun des termes de la somme du membre de droite nous donnerait, après développement, deux termes comme suit, soit par exemple:

$$e^{\pm 2i\omega t} F^{ab}(\pm \omega, \pm \omega) = e^{+2i\omega t} F^{ab}(+\omega, +\omega) + e^{-2i\omega t} F^{ab}(-\omega, -\omega)$$

Des expressions similaires à celles de F sont obtenues pour les matrices C, D et ϵ .

III.2. Equations CPHF

En remplaçant les équations (III-56) à (III-58) dans l'équation (III-44) et en égalisant les termes de même ordre dans chacun des deux membres de l'équation, nous obtenons plusieurs équations CPHF à des ordres différents, comme le montre le **tableau 1 [28]**.

III.3. Equations de normalisation

La résolution des équations CPHF ci-dessus nécessite la connaissance de plusieurs paramètres intermédiaires provenant de la condition d'orthonormalisation donnée par l'équation (III-45). Pour les rendre explicites, remplaçons l'équation (III-57) dans l'équation (III-45) puis procédons à une séparation des ordres. Nous obtiendrons alors les équations, d'ordres de perturbation différents, données dans le **tableau 2 [28]**.

Tableau 1. Equations CPHF [28]

The zeroth order

$$F^0 C^0 = S^0 C^0 \varepsilon^0$$

The first order

$$\begin{aligned} F^a(\pm\omega)C^0 + F^0C^a(\pm\omega) \pm \omega S^0C^a(\pm\omega) &= S^0C^a(\pm\omega)\varepsilon^0 + S^0C^0\varepsilon^a(\pm\omega) \\ F^a(0)C^0 + F^0C^a(0) &= S^0C^a(0)\varepsilon^0 + S^0C^0\varepsilon^a(0) \end{aligned}$$

The second order

$$\begin{aligned} F^{ab}(\pm\omega, \pm\omega)C^0 + F^a(\pm\omega)C^b(\pm\omega) + F^b(\pm\omega)C^a(\pm\omega) + F^0C^{ab}(\pm\omega, \pm\omega) \pm 2\omega S^0C^{ab}(\pm\omega, \pm\omega) \\ = S^0C^{ab}(\pm\omega, \pm\omega)\varepsilon^0 + S^0C^a(\pm\omega)\varepsilon^b(\pm\omega) + S^0C^b(\pm\omega)\varepsilon^a(\pm\omega) + S^0C^0\varepsilon^{ab}(\pm\omega, \pm\omega) \\ F^{ab}(0, \pm\omega)C^0 + F^a(0)C^b(\pm\omega) + F^b(\pm\omega)C^a(0) + F^0C^{ab}(0, \pm\omega) \pm \omega S^0C^{ab}(0, \pm\omega) \\ = S^0C^{ab}(0, \pm\omega)\varepsilon^0 + S^0C^a(0)\varepsilon^b(\pm\omega) + S^0C^b(\pm\omega)\varepsilon^a(0) + S^0C^0\varepsilon^{ab}(0, \pm\omega) \\ F^{ab}(\pm\omega, \mp\omega)C^0 + F^a(\pm\omega)C^b(\mp\omega) + F^b(\mp\omega)C^a(\pm\omega) + F^0C^{ab}(\pm\omega, \mp\omega) \\ = S^0C^{ab}(\pm\omega, \mp\omega)\varepsilon^0 + S^0C^a(\pm\omega)\varepsilon^b(\mp\omega) + S^0C^b(\mp\omega)\varepsilon^a(\pm\omega) + S^0C^0\varepsilon^{ab}(\pm\omega, \mp\omega) \\ F^{ab}(0, 0)C^0 + F^a(0)C^b(0) + F^b(0)C^a(0) + F^0C^{ab}(0, 0) \\ = S^0C^{ab}(0, 0)\varepsilon^0 + S^0C^a(0)\varepsilon^b(0) + S^0C^b(0)\varepsilon^a(0) + S^0C^0\varepsilon^{ab}(0, 0) \end{aligned}$$

The third order

$$\begin{aligned} F^{abc}(\pm\omega, \pm\omega, \pm\omega)C^0 + F^a(\pm\omega)C^{bc}(\pm\omega, \pm\omega) + F^{bc}(\pm\omega, \pm\omega)C^a(\pm\omega) \\ + F^b(\pm\omega)C^{ac}(\pm\omega, \pm\omega) + F^{ac}(\pm\omega, \pm\omega)C^b(\pm\omega) + F^c(\pm\omega)C^{ab}(\pm\omega, \pm\omega) + F^{ab}(\pm\omega, \pm\omega)C^c(\pm\omega) \\ + F^0C^{abc}(\pm\omega, \pm\omega, \pm\omega) \pm 3\omega S^0C^{abc}(\pm\omega, \pm\omega, \pm\omega) \\ = S^0C^{abc}(\pm\omega, \pm\omega, \pm\omega)\varepsilon^0 + S^0C^a(\pm\omega)\varepsilon^{bc}(\pm\omega, \pm\omega) + S^0C^{bc}(\pm\omega, \pm\omega)\varepsilon^a(\pm\omega) \\ + S^0C^b(\pm\omega)\varepsilon^{ac}(\pm\omega, \pm\omega) + S^0C^{ac}(\pm\omega, \pm\omega)\varepsilon^b(\pm\omega) + S^0C^c(\pm\omega)\varepsilon^{ab}(\pm\omega, \pm\omega) \\ + S^0C^{ab}(\pm\omega, \pm\omega)\varepsilon^c(\pm\omega) + S^0C^0\varepsilon^{abc}(\pm\omega, \pm\omega, \pm\omega) \\ F^{abc}(0, \pm\omega, \pm\omega)C^0 + F^a(0)C^{bc}(\pm\omega, \pm\omega) + F^{bc}(\pm\omega, \pm\omega)C^a(0) \\ + F^b(\pm\omega)C^{ac}(0, \pm\omega) + F^{ac}(0, \pm\omega)C^b(\pm\omega) + F^c(\pm\omega)C^{ab}(0, \pm\omega) \\ + F^{ab}(0, \pm\omega)C^c(\pm\omega) + F^0C^{abc}(0, \pm\omega, \pm\omega) \pm 2\omega S^0C^{abc}(0, \pm\omega, \pm\omega) \\ = S^0C^{abc}(0, \pm\omega, \pm\omega)\varepsilon^0 + S^0C^a(0)\varepsilon^{bc}(\pm\omega, \pm\omega) + S^0C^{bc}(\pm\omega, \pm\omega)\varepsilon^a(0) \\ + S^0C^b(\pm\omega)\varepsilon^{ac}(0, \pm\omega) + S^0C^{ac}(0, \pm\omega)\varepsilon^b(\pm\omega) + S^0C^c(\pm\omega)\varepsilon^{ab}(0, \pm\omega) \\ + S^0C^{ab}(0, \pm\omega)\varepsilon^c(\pm\omega) + S^0C^0\varepsilon^{abc}(0, \pm\omega, \pm\omega) \\ F^{abc}(\pm\omega, \pm\omega, \mp\omega)C^0 + F^a(\pm\omega)C^{bc}(\pm\omega, \mp\omega) + F^{bc}(\pm\omega, \mp\omega)C^a(\pm\omega) \\ + F^b(\pm\omega)C^{ac}(\pm\omega, \mp\omega) + F^{ac}(\pm\omega, \mp\omega)C^b(\pm\omega) + F^c(\mp\omega)C^{ab}(\pm\omega, \pm\omega) \\ + F^{ab}(\pm\omega, \pm\omega)C^c(\mp\omega) + F^0C^{abc}(\pm\omega, \pm\omega, \mp\omega) \pm \omega S^0C^{abc}(\pm\omega, \pm\omega, \mp\omega) \\ = S^0C^{abc}(\pm\omega, \pm\omega, \mp\omega)\varepsilon^0 + S^0C^a(\pm\omega)\varepsilon^{bc}(\pm\omega, \mp\omega) + S^0C^{bc}(\pm\omega, \mp\omega)\varepsilon^a(\pm\omega) \\ + S^0C^b(\pm\omega)\varepsilon^{ac}(\pm\omega, \mp\omega) + S^0C^{ac}(\pm\omega, \mp\omega)\varepsilon^b(\pm\omega) + S^0C^c(\mp\omega)\varepsilon^{ab}(\pm\omega, \pm\omega) \\ + S^0C^{ab}(\pm\omega, \pm\omega)\varepsilon^c(\mp\omega) + S^0C^0\varepsilon^{abc}(\pm\omega, \pm\omega, \mp\omega) \\ F^{abc}(0, 0, \pm\omega)C^0 + F^a(0)C^{bc}(0, \pm\omega) + F^{bc}(0, \pm\omega)C^a(0) + F^b(0)C^{ac}(0, \pm\omega) + F^{ac}(0, \pm\omega)C^b(0) \\ + F^c(\pm\omega)C^{ab}(0, 0) + F^{ab}(0, 0)C^c(\pm\omega) + F^0C^{abc}(0, 0, \pm\omega) \pm \omega S^0C^{abc}(0, 0, \pm\omega) \\ = S^0C^{abc}(0, 0, \pm\omega)\varepsilon^0 + S^0C^a(0)\varepsilon^{bc}(0, \pm\omega) + S^0C^{bc}(0, \pm\omega)\varepsilon^a(0) + S^0C^b(0)\varepsilon^{ac}(0, \pm\omega) + S^0C^{ac}(0, \pm\omega)\varepsilon^b(0) \\ + S^0C^c(\pm\omega)\varepsilon^{ab}(0, 0) + S^0C^{ab}(0, 0)\varepsilon^c(\pm\omega) + S^0C^0\varepsilon^{abc}(0, 0, \pm\omega) \\ F^{abc}(0, \pm\omega, \mp\omega)C^0 + F^a(0)C^{bc}(\pm\omega, \mp\omega) + F^{bc}(\pm\omega, \mp\omega)C^a(0) + F^b(0)C^{ac}(\pm\omega, \mp\omega) + F^{ac}(0, \mp\omega)C^b(\pm\omega) \\ + F^c(\mp\omega)C^{ab}(0, \pm\omega) + F^{ab}(0, \pm\omega)C^c(\mp\omega) + F^0C^{abc}(0, \pm\omega, \mp\omega) \\ = S^0C^{abc}(0, \pm\omega, \mp\omega)\varepsilon^0 + S^0C^a(0)\varepsilon^{bc}(\pm\omega, \mp\omega) + S^0C^{bc}(\pm\omega, \mp\omega)\varepsilon^a(0) \\ + S^0C^b(0)\varepsilon^{ac}(\pm\omega, \mp\omega) + S^0C^{ac}(0, \mp\omega)\varepsilon^b(\pm\omega) + S^0C^c(\mp\omega)\varepsilon^{ab}(0, \pm\omega) \\ + S^0C^{ab}(0, \pm\omega)\varepsilon^c(\mp\omega) + S^0C^0\varepsilon^{abc}(0, \pm\omega, \mp\omega) \\ F^{abc}(0, 0, 0)C^0 + F^a(0)C^{bc}(0, 0) + F^{bc}(0, 0)C^a(0) + F^b(0)C^{ac}(0, 0) + F^{ac}(0, 0)C^b(0) \\ + F^c(0)C^{ab}(0, 0) + F^{ab}(0, 0)C^c(0) + F^0C^{abc}(0, 0, 0) \\ = S^0C^{abc}(0, 0, 0)\varepsilon^0 + S^0C^a(0)\varepsilon^{bc}(0, 0) + S^0C^{bc}(0, 0)\varepsilon^a(0) + S^0C^b(0)\varepsilon^{ac}(0, 0) + S^0C^{ac}(0, 0)\varepsilon^b(0) \\ + S^0C^c(0)\varepsilon^{ab}(0, 0) + S^0C^{ab}(0, 0)\varepsilon^c(0) + S^0C^0\varepsilon^{abc}(0, 0, 0) \end{aligned}$$

Tableau 2. Equations de normalisation [28]

The zeroth order

$$C^{01}S^0C^0 = 1$$

The first order

$$\begin{aligned} C^{01}S^0C^a(\pm\omega) + C^{a1}(\mp\omega)S^0C^0 &= 0 \\ C^{01}S^0C^a(0) + C^{a1}(0)S^0C^0 &= 0 \end{aligned}$$

The second order

$$\begin{aligned} C^{01}S^0C^{ab}(\pm\omega, \pm\omega) + C^{a1}(\mp\omega)S^0C^b(\pm\omega) + C^{b1}(\mp\omega)S^0C^a(\pm\omega) + C^{ab1}(\mp\omega, \mp\omega)S^0C^0 &= 0 \\ C^{01}S^0C^{ab}(0, \pm\omega) + C^{a1}(0)S^0C^b(\pm\omega) + C^{b1}(\mp\omega)S^0C^a(0) + C^{ab1}(0, \mp\omega)S^0C^0 &= 0 \\ C^{01}S^0C^{ab}(\pm\omega, \mp\omega) + C^{a1}(\mp\omega)S^0C^b(\mp\omega) + C^{b1}(\pm\omega)S^0C^a(\pm\omega) + C^{ab1}(\mp\omega, \pm\omega)S^0C^0 &= 0 \\ C^{01}S^0C^{ab}(0, 0) + C^{a1}(0)S^0C^b(0) + C^{b1}(0)S^0C^a(0) + C^{ab1}(0, 0)S^0C^0 &= 0 \end{aligned}$$

The third order

$$\begin{aligned} C^{01}S^0C^{abc}(\pm\omega, \pm\omega, \pm\omega) + C^{a1}(\mp\omega)S^0C^{bc}(\pm\omega, \pm\omega) + C^{bc1}(\mp\omega, \mp\omega)S^0C^a(\pm\omega) + C^{a1}(\mp\omega)S^0C^{bc}(\pm\omega, \pm\omega) \\ + C^{ac1}(\mp\omega, \mp\omega)S^0C^b(\pm\omega) + C^{c1}(\mp\omega)S^0C^{ab}(\pm\omega, \pm\omega) + C^{ab1}(\mp\omega, \mp\omega)S^0C^c(\pm\omega) + C^{abc1}(\mp\omega, \mp\omega, \mp\omega)S^0C^0 &= 0 \\ C^{01}S^0C^{abc}(0, \pm\omega, \pm\omega) + C^{a1}(0)S^0C^{bc}(\pm\omega, \pm\omega) + C^{bc1}(\mp\omega, \mp\omega)S^0C^a(0) + C^{a1}(\mp\omega)S^0C^{bc}(0, \pm\omega) \\ + C^{ac1}(0, \mp\omega)S^0C^b(\pm\omega) + C^{c1}(\mp\omega)S^0C^{ab}(0, \pm\omega) + C^{ab1}(0, \mp\omega)S^0C^c(\pm\omega) + C^{abc1}(0, \mp\omega, \mp\omega)S^0C^0 &= 0 \\ C^{01}S^0C^{abc}(\pm\omega, \pm\omega, \mp\omega) + C^{a1}(\mp\omega)S^0C^{bc}(\pm\omega, \mp\omega) + C^{bc1}(\mp\omega, \pm\omega)S^0C^a(\pm\omega) + C^{a1}(\mp\omega)S^0C^{bc}(\pm\omega, \mp\omega) \\ + C^{ac1}(\mp\omega, \pm\omega)S^0C^b(\pm\omega) + C^{c1}(\pm\omega)S^0C^{ab}(\pm\omega, \pm\omega) + C^{ab1}(\mp\omega, \mp\omega)S^0C^c(\mp\omega) + C^{abc1}(\mp\omega, \mp\omega, \pm\omega)S^0C^0 &= 0 \\ C^{01}S^0C^{abc}(0, 0, \pm\omega) + C^{a1}(0)S^0C^{bc}(0, \pm\omega) + C^{bc1}(0, \mp\omega)S^0C^a(0) + C^{a1}(0)S^0C^{bc}(0, \pm\omega) \\ + C^{ac1}(0, \mp\omega)S^0C^b(0) + C^{c1}(\mp\omega)S^0C^{ab}(0, 0) + C^{ab1}(0, 0)S^0C^c(\pm\omega) + C^{abc1}(0, 0, \mp\omega)S^0C^0 &= 0 \\ C^{01}S^0C^{abc}(0, \pm\omega, \mp\omega) + C^{a1}(0)S^0C^{bc}(\pm\omega, \mp\omega) + C^{bc1}(\mp\omega, \pm\omega)S^0C^a(0) + C^{a1}(\mp\omega)S^0C^{bc}(0, \mp\omega) \\ + C^{ac1}(0, \pm\omega)S^0C^b(\pm\omega) + C^{c1}(\pm\omega)S^0C^{ab}(0, \pm\omega) + C^{ab1}(0, \mp\omega)S^0C^c(\mp\omega) + C^{abc1}(0, \mp\omega, \pm\omega)S^0C^0 &= 0 \\ C^{01}S^0C^{abc}(0, 0, 0) + C^{a1}(0)S^0C^{bc}(0, 0) + C^{bc1}(0, 0)S^0C^a(0) + C^{a1}(0)S^0C^{bc}(0, 0) \\ + C^{ac1}(0, 0)S^0C^b(0) + C^{c1}(0)S^0C^{ab}(0, 0) + C^{ab1}(0, 0)S^0C^c(0) + C^{abc1}(0, 0, 0)S^0C^0 &= 0 \end{aligned}$$

III.4. Matrice densité

La matrice densité correspondant à la matrice perturbée des coefficients C est obtenue en substituant l'équation (III-57) dans l'équation (III-49). Les expressions qui en découlent sont rassemblées dans le **tableau 3** [28].

Tableau 3. Equations de la matrice densité [28]

The zeroth order

$$D^0 = C^0 n C^{0\dagger}$$

The first order

$$D^a(\pm\omega) = C^a(\pm\omega) n C^{0\dagger} + C^0 n C^{a\dagger}(\mp\omega)$$

$$D^a(0) = C^a(0) n C^{0\dagger} + C^0 n C^{a\dagger}(0)$$

The second order

$$D^{ab}(\pm\omega, \pm\omega) = C^{ab}(\pm\omega, \pm\omega) n C^{0\dagger} + C^a(\pm\omega) n C^{b\dagger}(\mp\omega) + C^b(\pm\omega) n C^{a\dagger}(\mp\omega) + C^0 n C^{ab\dagger}(\mp\omega, \mp\omega)$$

$$D^{ab}(0, \pm\omega) = C^{ab}(0, \pm\omega) n C^{0\dagger} + C^a(0) n C^{b\dagger}(\mp\omega) + C^b(\pm\omega) n C^{a\dagger}(0) + C^0 n C^{ab\dagger}(0, \mp\omega)$$

$$D^{ab}(\pm\omega, \mp\omega) = C^{ab}(\pm\omega, \mp\omega) n C^{0\dagger} + C^a(\pm\omega) n C^{b\dagger}(\pm\omega) + C^b(\mp\omega) n C^{a\dagger}(\mp\omega) + C^0 n C^{ab\dagger}(\mp\omega, \pm\omega)$$

$$D^{ab}(0, 0) = C^{ab}(0, 0) n C^{0\dagger} + C^a(0) n C^{b\dagger}(0) + C^b(0) n C^{a\dagger}(0) + C^0 n C^{ab\dagger}(0, 0)$$

The third order

$$\begin{aligned} D^{abc}(\pm\omega, \pm\omega, \pm\omega) = & C^{abc}(\pm\omega, \pm\omega, \pm\omega) n C^{0\dagger} + C^a(\pm\omega) n C^{bc\dagger}(\mp\omega, \mp\omega) \\ & + C^{bc}(\pm\omega, \pm\omega) n C^{a\dagger}(\mp\omega) + C^b(\pm\omega) n C^{ac\dagger}(\mp\omega, \mp\omega) + C^{ac}(\pm\omega, \pm\omega) n C^{b\dagger}(\mp\omega) \\ & + C^c(\pm\omega) n C^{ab\dagger}(\mp\omega, \mp\omega) + C^{ab}(\pm\omega, \pm\omega) n C^{c\dagger}(\mp\omega) + C^0 n C^{abc\dagger}(\mp\omega, \mp\omega, \mp\omega) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} D^{abc}(0, \pm\omega, \pm\omega) = & C^{abc}(0, \pm\omega, \pm\omega) n C^{0\dagger} + C^a(0) n C^{bc\dagger}(\mp\omega, \mp\omega) \\ & + C^{bc}(\pm\omega, \pm\omega) n C^{a\dagger}(0) + C^b(\pm\omega) n C^{ac\dagger}(0, \mp\omega) + C^{ac}(0, \pm\omega) n C^{b\dagger}(\mp\omega) \\ & + C^c(\pm\omega) n C^{ab\dagger}(0, \mp\omega) + C^{ab}(0, \pm\omega) n C^{c\dagger}(\mp\omega) + C^0 n C^{abc\dagger}(0, \mp\omega, \mp\omega) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} D^{abc}(\pm\omega, \pm\omega, \mp\omega) = & C^{abc}(\pm\omega, \pm\omega, \mp\omega) n C^{0\dagger} + C^a(\pm\omega) n C^{bc\dagger}(\mp\omega, \pm\omega) \\ & + C^{bc}(\pm\omega, \mp\omega) n C^{a\dagger}(\mp\omega) + C^b(\pm\omega) n C^{ac\dagger}(\mp\omega, \pm\omega) + C^{ac}(\pm\omega, \mp\omega) n C^{b\dagger}(\mp\omega) \\ & + C^c(\mp\omega) n C^{ab\dagger}(\mp\omega, \mp\omega) + C^{ab}(\pm\omega, \pm\omega) n C^{c\dagger}(\pm\omega) + C^0 n C^{abc\dagger}(\mp\omega, \mp\omega, \pm\omega) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} D^{abc}(0, 0, \pm\omega) = & C^{abc}(0, 0, \pm\omega) n C^{0\dagger} + C^a(0) n C^{bc\dagger}(0, \mp\omega) \\ & + C^{bc}(0, \pm\omega) n C^{a\dagger}(0) + C^b(0) n C^{ac\dagger}(0, \mp\omega) + C^{ac}(0, \pm\omega) n C^{b\dagger}(0) \\ & + C^c(\pm\omega) n C^{ab\dagger}(0, 0) + C^{ab}(0, 0) n C^{c\dagger}(\mp\omega) + C^0 n C^{abc\dagger}(0, 0, \mp\omega) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} D^{abc}(0, \pm\omega, \mp\omega) = & C^{abc}(0, \pm\omega, \mp\omega) n C^{0\dagger} + C^a(0) n C^{bc\dagger}(\mp\omega, \pm\omega) \\ & + C^{bc}(\pm\omega, \mp\omega) n C^{a\dagger}(0) + C^b(\pm\omega) n C^{ac\dagger}(0, \pm\omega) + C^{ac}(0, \mp\omega) n C^{b\dagger}(\mp\omega) \\ & + C^c(\mp\omega) n C^{ab\dagger}(0, \mp\omega) + C^{ab}(0, \pm\omega) n C^{c\dagger}(\pm\omega) + C^0 n C^{abc\dagger}(0, \mp\omega, \pm\omega) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} D^{abc}(0, 0, 0) = & C^{abc}(0, 0, 0) n C^{0\dagger} + C^a(0) n C^{bc\dagger}(0, 0) \\ & + C^{bc}(0, 0) n C^{a\dagger}(0) + C^b(0) n C^{ac\dagger}(0, 0) + C^{ac}(0, 0) n C^{b\dagger}(0) \\ & + C^c(0) n C^{ab\dagger}(0, 0) + C^{ab}(0, 0) n C^{c\dagger}(0) + C^0 n C^{abc\dagger}(0, 0, 0) \end{aligned}$$

Dès que les nouvelles matrices densité sont obtenues, les polarisabilités et les hyperpolarisabilités peuvent alors être calculées dans l'approximation dipolaire, en utilisant les expressions du **tableau 4** [28], mettant en jeu les matrices densité ainsi que les matrices H^a ($a = x, y, z$) du moment dipolaire définies par la relation:

$$H_{st}^a(1) = - \left(\chi_s(1) \middle| e \cdot a_1 \middle| \chi_t(1) \right) \quad (\text{III-66})$$

III.5. Solution itérative des équations CPHF

L'équation HF d'ordre zéro est résolue suivant le processus standard SCF. La résolution des équations d'ordre supérieur utilise les solutions d'ordre zéro.

Tableau 4. Expressions des polarisabilités et hyperpolarisabilités, statiques et dynamiques, obtenues suivant un calcul itératif.

■ Polarisabilités

Polarisabilité statique

$$\alpha_{ab}(0;0) = -Tr[H^a D^b(0)]$$

Polarisabilité dynamique

$$\alpha_{ab}(\mp\omega, \pm\omega) = -Tr[H^a D^b(\pm\omega)]$$

■ Hyperpolarisabilités de premier ordre

Hyperpolarisabilité statique

$$\beta_{abc}(0;0,0) = -Tr[H^a D^{bc}(0,0)]$$

Génération de second harmonique

$$\beta_{abc}(\mp 2\omega, \pm\omega, \pm\omega) = -Tr[H^a D^{bc}(\pm\omega, \pm\omega)]$$

■ Hyperpolarisabilité de deuxième ordre

Hyperpolarisabilité cubique statique

$$\gamma_{abcd}(0;0,0,0) = -Tr[H^a D^{bcd}(0,0,0)]$$

Génération de troisième harmonique

$$\gamma_{abcd}(\mp 3\omega, \pm\omega, \pm\omega, \pm\omega) = -Tr[H^a D^{bcd}(\pm\omega, \pm\omega, \pm\omega)]$$

III.6. Calcul non itératif des hyperpolarisabilités

Le calcul itératif des grandeurs ONL en utilisant les expressions du **tableau 4** nécessite un total de quatre vingt calculs itératifs équivalant chacun à un calcul SCF. L'utilisation du théorème $(2n+1)$ pour la détermination des tenseurs β et γ (contenant respectivement six et dix composantes indépendantes selon la symétrie de Kleinman), réduit le nombre de calculs itératifs à quarante. Le calcul des hyperpolarisabilités du second ordre nécessite la connaissance des solutions des équations CPHF des ordres un et deux seulement **tableau 5** [28].

Tableau 5. Expressions des hyperpolarisabilités γ_{THG} , statique et dynamique obtenues suivant un calcul non itératif [28]

Static second hyperpolarizability

$$\begin{aligned} \gamma_{abcd}(0; 0, 0, 0) = & \text{Tr}\{n\{U^a(0)G^b(0)U^{cd}(0, 0) - U^{cd1}(0, 0)G^b(0)U^a(0) + U^a(0)G^c(0)U^{bd}(0, 0) - U^{bd1}(0, 0)G^c(0)U^a(0) \\ & + U^a(0)G^d(0)U^{bc}(0, 0) - U^{bc1}(0, 0)G^d(0)U^a(0) - U^a(0)U^{cd}(0, 0)G^b(0) + U^{cd1}(0, 0)U^a(0)G^b(0) \\ & - U^a(0)U^{bd}(0, 0)G^c(0) + U^{bd1}(0, 0)U^a(0)G^c(0) - U^a(0)U^{bc}(0, 0)G^d(0) + U^{bc1}(0, 0)U^a(0)G^d(0)\} \\ & + n\{U^a(0)G^{cd}(0, 0)U^b(0) + U^b(0)G^{cd}(0, 0)U^a(0) + U^a(0)G^{bd}(0, 0)U^c(0) + U^c(0)G^{bd}(0, 0)U^a(0) \\ & + U^a(0)G^{bc}(0, 0)U^d(0) + U^d(0)G^{bc}(0, 0)U^a(0) + U^a(0)U^{bc}(0)G^d(0, 0) - U^b(0)U^a(0)G^c(0, 0) \\ & - U^c(0)U^a(0)G^d(0, 0) - U^c(0)U^b(0)G^d(0, 0) - U^a(0)U^d(0)G^b(0, 0) - U^d(0)U^a(0)G^b(0, 0)\} \\ & + n\{U^b(0)G^a(0)U^{cd}(0, 0) - U^{cd1}(0, 0)G^a(0)U^b(0) + U^c(0)G^a(0)U^{bd}(0, 0) - U^{bd1}(0, 0)G^a(0)U^c(0) \\ & + U^d(0)G^a(0)U^{bc}(0, 0) - U^{bc1}(0, 0)G^a(0)U^d(0) - U^b(0)U^{cd}(0, 0)G^a(0) + U^{cd1}(0, 0)U^b(0)G^a(0) \\ & - U^c(0)U^{bd}(0, 0)G^a(0) + U^{bd1}(0, 0)U^c(0)G^a(0) - U^d(0)U^{bc}(0, 0)G^a(0) + U^{bc1}(0, 0)U^d(0)G^a(0)\}. \end{aligned}$$

THG

$$\begin{aligned} \text{THG} \quad \gamma_{abcd}(H^a D^{bcd}(-3\omega, +\omega, +\omega)) = & \text{Tr}\{n\{C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^c(-3\omega) + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^d(-3\omega) + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^e(-3\omega) \\ & + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^f(-3\omega) + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^g(-3\omega) + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^h(-3\omega) \\ & + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^i(-3\omega) + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^j(-3\omega) + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^k(-3\omega) \\ & + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^l(-3\omega) + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^m(-3\omega) + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^n(-3\omega) \\ & + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^o(-3\omega) + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^p(-3\omega) + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^q(-3\omega) \\ & + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^r(-3\omega) + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^s(-3\omega) + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^t(-3\omega) \\ & + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^u(-3\omega) + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^v(-3\omega) + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^w(-3\omega) \\ & + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^x(-3\omega) + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^y(-3\omega) + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^z(-3\omega) \\ & + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^{aa}(-3\omega) + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^{ab}(-3\omega) + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^{ac}(-3\omega) \\ & + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^{ad}(-3\omega) + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^{ae}(-3\omega) + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^{af}(-3\omega) \\ & + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^{ag}(-3\omega) + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^{ah}(-3\omega) + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^{ai}(-3\omega) \\ & + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^{aj}(-3\omega) + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^{ak}(-3\omega) + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^{al}(-3\omega) \\ & + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^{am}(-3\omega) + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^{an}(-3\omega) + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^{ao}(-3\omega) \\ & + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^{ap}(-3\omega) + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^{aq}(-3\omega) + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^{ar}(-3\omega) \\ & + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^{as}(-3\omega) + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^{at}(-3\omega) + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^{au}(-3\omega) \\ & + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^{av}(-3\omega) + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^{aw}(-3\omega) + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^{ax}(-3\omega) \\ & + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^{ay}(-3\omega) + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^{az}(-3\omega) + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^{a1}(-3\omega) \\ & + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^{a2}(-3\omega) + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^{a3}(-3\omega) + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^{a4}(-3\omega) \\ & + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^{a5}(-3\omega) + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^{a6}(-3\omega) + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^{a7}(-3\omega) \\ & + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^{a8}(-3\omega) + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^{a9}(-3\omega) + C^{a1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^{a10}(-3\omega)\}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \gamma_{abcd}(-3\omega; +\omega, +\omega, +\omega) = & \text{Tr}\{n\{U^a(-3\omega)G^b(+\omega)U^{cd}(+\omega, +\omega) - U^{cd1}(-\omega, -\omega)G^b(+\omega)U^a(-3\omega) + U^a(-3\omega)G^c(+\omega)U^{bd}(+\omega, +\omega) \\ & - U^{bd1}(-\omega, -\omega)G^c(+\omega)U^a(-3\omega) + U^a(-3\omega)G^d(+\omega)U^{bc}(+\omega, +\omega) - U^{bc1}(-\omega, -\omega)G^d(+\omega)U^a(-3\omega) \\ & - U^a(-3\omega)U^{cd}(+\omega, +\omega)G^b(+\omega) + U^{cd1}(-\omega, -\omega)U^a(-3\omega)G^b(+\omega) - U^a(-3\omega)U^{bd}(+\omega, +\omega)G^c(+\omega) \\ & + U^{bd1}(-\omega, -\omega)U^a(-3\omega)G^c(+\omega) - U^a(-3\omega)U^{bc}(+\omega, +\omega)G^d(+\omega) + U^{bc1}(-\omega, -\omega)U^a(-3\omega)G^d(+\omega) \\ & + n\{U^a(-3\omega)G^{cd}(+\omega, +\omega)U^b(+\omega) + U^b(+\omega)G^{cd}(+\omega, +\omega)U^a(-3\omega) + U^a(-3\omega)G^{bd}(+\omega, +\omega)U^c(+\omega) \\ & + U^c(+\omega)G^{bd}(+\omega, +\omega)U^a(-3\omega) + U^a(-3\omega)G^{bc}(+\omega, +\omega)U^d(+\omega) + U^d(+\omega)G^{bc}(+\omega, +\omega)U^a(-3\omega) \\ & - U^a(-3\omega)U^b(+\omega)G^{cd}(+\omega, +\omega) - U^b(+\omega)U^a(-3\omega)G^{cd}(+\omega, +\omega) - U^a(-3\omega)U^c(+\omega)G^{bd}(+\omega, +\omega) \\ & - U^c(+\omega)U^a(-3\omega)G^{bd}(+\omega, +\omega) - U^a(-3\omega)U^d(+\omega)G^{bc}(+\omega, +\omega) - U^d(+\omega)U^a(-3\omega)G^{bc}(+\omega, +\omega) \\ & + n\{U^b(+\omega)G^a(-3\omega)U^{cd}(+\omega, +\omega) - U^{cd1}(-\omega, -\omega)G^a(-3\omega)U^b(+\omega) + U^c(+\omega)G^a(-3\omega)U^{bd}(+\omega, +\omega) \\ & - U^{bd1}(-\omega, -\omega)G^a(-3\omega)U^c(+\omega) + U^d(+\omega)G^a(-3\omega)U^{bc}(+\omega, +\omega) - U^{bc1}(-\omega, -\omega)G^a(-3\omega)U^d(+\omega) \\ & - U^b(+\omega)U^{cd}(+\omega, +\omega)G^a(-3\omega) + U^{cd1}(-\omega, -\omega)U^b(+\omega)G^a(-3\omega) - U^c(+\omega)U^{bd}(+\omega, +\omega)G^a(-3\omega) \\ & + U^{bd1}(-\omega, -\omega)U^c(+\omega)G^a(-3\omega) - U^d(+\omega)U^{bc}(+\omega, +\omega)G^a(-3\omega) + U^{bc1}(-\omega, -\omega)U^d(+\omega)G^a(-3\omega)\}. \end{aligned}$$

Bibliographie :

- [1] H. D. Cohen, C. C. J. Roothaan, J. Chem. Phys., **43** (1965) S34
- [2] A. Schweig, Chem. Phys. Lett., **1** (1967) 163, 195
- [3] C. H. Meyer, A. Schweig, Theor. Chim. Acta, **29** (1973) 375
- [4] J. A. Pople, J. W. McIver Jr, N. S. Ostlund, J. Chem. Phys., **49** (1968) 2960
- [5] D. M. Bishop, S. A. Solunac, Chem. Phys. Lett., **122** (1985) 567
- [6] A. D. McLean, M. Yoshimine, IBM J. Res. Develop., **12** (1968) 206
- [7] M. J. S. Dewar, J. J. P. Stewart, Chem. Phys. Lett., **111** (1984) 416
- [8] R. P. Feynman, Phys. Rev., **56** (1939) 340
- [9] R. E. Stanton, J. Chem. Phys., **36** (1962) 1298
- [10] J. Zyss, J. Chem. Phys., **70** (1979) 3333
- [11] P. W. Atkins, "Molecular Quantum Mechanics", Oxford University Press, (1983) 186
- [12] L. Brillouin, Actualités Sci. et Ind., (1933) 71
- [13] A. Szabo, N. S. Ostlund, "Modern Quantum Chemistry", McMillan (Ed.), New York, (1982) 128
- [14] R. Butler, E. Keer, "An Introduction to Numerical Methods", Pitman and Son (Ed.), London, (1962) 98
- [15] G. R. J. Williams, J. Mol. Struct. (Theochem), **151** (1987) 215 ; *ibid*, **153** (1987) 185, 191
- [16] H. A. Kurtz, J. J. P. Stewart, K. M. Dieter, J. Comp. Chem., **11** (1990) 82
- [17] V. P. Bodart, Dissertation présentée pour l'obtention du grade de Docteur ès-Sciences, Namur, (1987) 92
- [18] J. J. P. Stewart, QCPE 455, MOPAC5.0, (1989); QCPE 458, MOPAC6.0, (1990)
- [19] J. Gerratt, I. M. Mills, J. Chem. Phys., **49** (1968) 1719
- [20] H. Sekino, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **85** (1986) 1976
- [21] R. Klingbeil, V. G. Kaveeshwar, R. P. Hurst, Phys. Rev. A, **4** (1971) 1760
- [22] A. Dalgarno, A. L. Stewart, Proc. Roy. Soc. (London), **A238** (1956) 269
- [23] S. T. Epstein, Chem. Phys. Lett., **70** (1980) 311
- [24] T. S. Nee, R. G. Parr, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **64** (1976) 2216

- [25] P. Lazzeretti, R. Zanasi, J. Chem. Phys., **74** (1981) 5216
- [26] G. J. B. Hurst, M. Dupuis, E. Clementi, J. Chem. Phys., **89** (1988) 385
- [27] Chem3D Ultra 5.0, Avril (1999); J. J. P. Stewart, CS MOPAC Pro, (Fujitsu, Ltd.) (2001)
- [28] S. P. Karna, M. Dupuis, J. Comp. Chem., **12** (1991) 487

Chapitre IV

Résultats et Discussion

Introduction

L'essor de télécommunications depuis ces dernières années est considérable et se traduit à la fois par le développement des outils d'information (Internet, téléphone mobile) et par le développement des vecteurs de l'information (réseau de télécommunications). L'optique avec le photon au lieu de l'électron s'impose progressivement comme l'une des techniques principales pour le transport de l'information. En effet, la lumière présente l'intérêt d'offrir des temps de propagation courts, ce développement est relié principalement au développement des composés d'optique non linéaire [1].

Les propriétés d'optique non linéaire (ONL), font l'objet d'un grand nombre de recherches tant au plan théorique qu'expérimental. Beaucoup d'intérêt a été porté pour les matériaux organiques exhibant de fortes non linéarités optiques. Les chromophores ONL les plus étudiés furent les systèmes conjugués substitués de type push-pull [2-5].

Grâce à leur stabilité chimique, leur grande conductivité et leurs propriétés ONL, les hétérocycles conjugués [6-11] constituent un des domaines de la chimie organique où les travaux théoriques et expérimentaux s'influencent le plus mutuellement. Ces composés constituent le noyau de base d'un grand nombre de substances naturelles et de divers composés d'intérêt biologique et pharmacologique et jouent aussi un rôle important dans la synthèse organique et peuvent servir de produits de départ dans la préparation de dérivés fonctionnels [12-16].

Dans chapitre, nous avons réalisé une étude quantique des propriétés structurales et électriques, qui sont les polarisabilités α et les hyperpol. β et γ , statique, de molécules organiques hétérocycliques. La première partie sera consacrée aux monomères hétérocycliques à cinq et six sommets. Nous nous intéresserons ensuite plus particulièrement au pyrrole, furane et thiophène que nous considérerons comme des cellules unités de dimères et d'oligomère pour la suite de notre travail. Les résultats obtenus à partir de notre étude sur les oligomères nous permettront de prédire les grandeurs optiques des polymères correspondants.

Bibliographie

- [1] B. Ferreira, Thèse de Doctorat, “Etude de la génération de la seconde harmonique dans les verres polarisés thermiquement”, U. Bordeaux, (2002)
- [2] B. F. Levine, C. G. Bethea, J. Chem. Phys., **63** (1975) 2666
- [3] J. Zyss, Nonlinear Optics, **1** (1991) 3
- [4] J. L. Brédas, C. Adant, P. Tackx, A. Persoons, B. M. Pierce, Chem. Rev., **94** (1994) 243
- [5] H. Djebbar, mémoire de Magister, “Etude théorique des propriétés optiques non linéaires d’une série des imides styréniques et d’une série des colorants acryliques”, C. U. Saïda, (2006)
- [6] P. Friedman, K. F. Ferris, J. Mol. Struct. (Theochem), **418** (1997) 119
- [7] U. Salzner, J. B. Lagowski, P. G. Pickup, R. A. Poirier, Synth. Met., **96** (1998) 177
- [8] A. Alparone, A. Millefiori, S. Millefiori, J. Mol. Struct. (Theochem), **640** (2003) 123
- [9] O. V. Shishkim, K. Y. Pichugin, L. Gorb, J. Leszczynski, Y.-Z. Huang, S.-Y. Yang, X.-Y. Li, J. Mol. Struct., **616** (2002) 159
- [10] J.-M. Raimundo, P. Blanchard, N. Gallego-Planas, N. Mercier, I. Ledoux-Rac, R. Hierle, J. Roncali, J. Org. Chem., **67** (2002) 205
- [11] Y.-Z. Huang, S.-Y. Yang, X.-Y. Li, J. Org. Chem., **689** (2004) 1050
- [12] J. Elguero, C. Marzin, A. R. Katritzky, P. Linda, “The Tautomerism of Heterocycles”, Academic Press, Inc., New York (1976)
- [13] P. Beak, F. S. Fry, Jr. J. Lee, F. Steele, J. Am. Chem. Soc., **98** (1976) 171
- [14] A. M. El-Nahas, K. Hirao, J. Mol. Struct. (Theochem), **459** (1999) 229
- [15] Y. Podolyan, L. Gorb, A. Blue, J. Leszczynski, J. Mol. Struct. (Theochem), **549** (2001) 101
- [16] P. U. Civcir, J. Mol. Struct. (Theochem), **546** (2001) 163

Partie A

Etude des Monomères

I. Introduction

Dans le cadre de notre étude sur les hétérocycles, nous nous sommes intéressés en premier lieu à l'étude de l'influence de l'hétéroatome X sur les propriétés d'optique non linéaire des hétérocycles à 5 et 6 sommets. Nous avons procédé à une étude de la stabilité relative des hétérocycles en calculant leur chaleur de formation.

II. Molécules étudiées

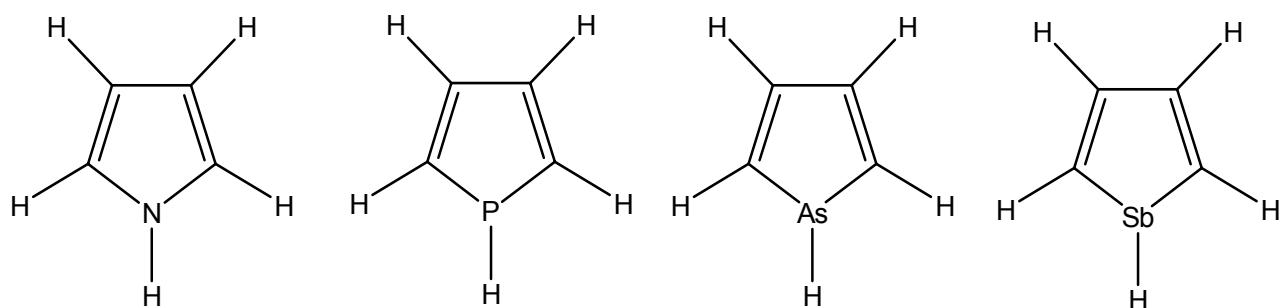
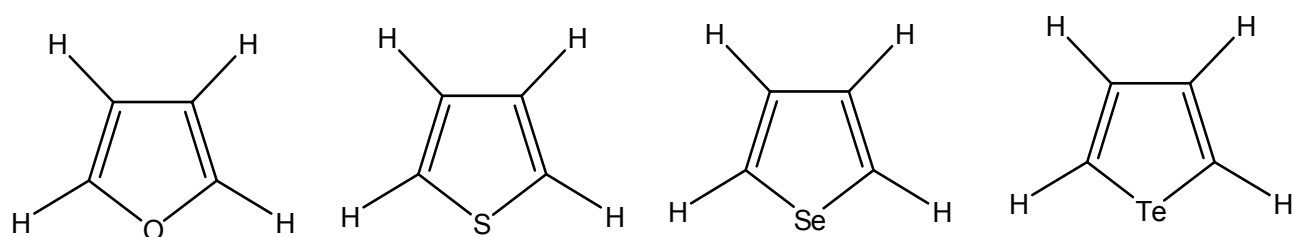
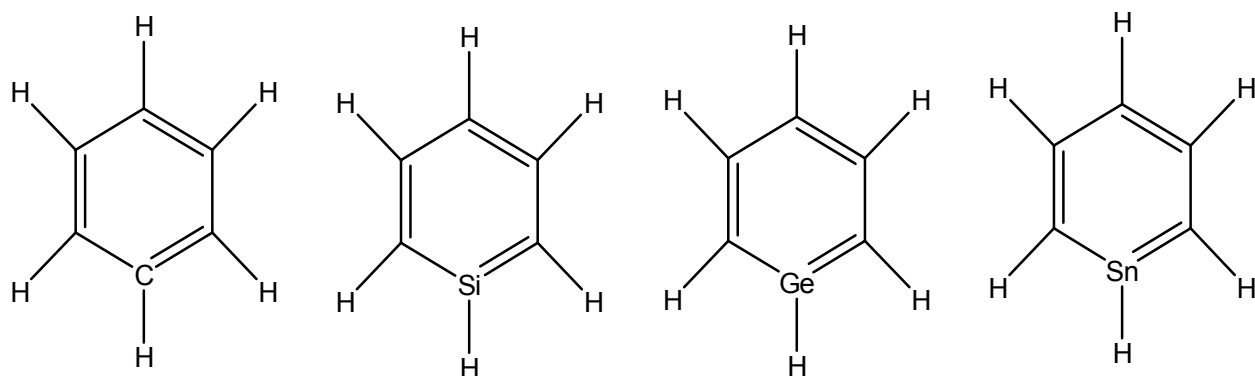
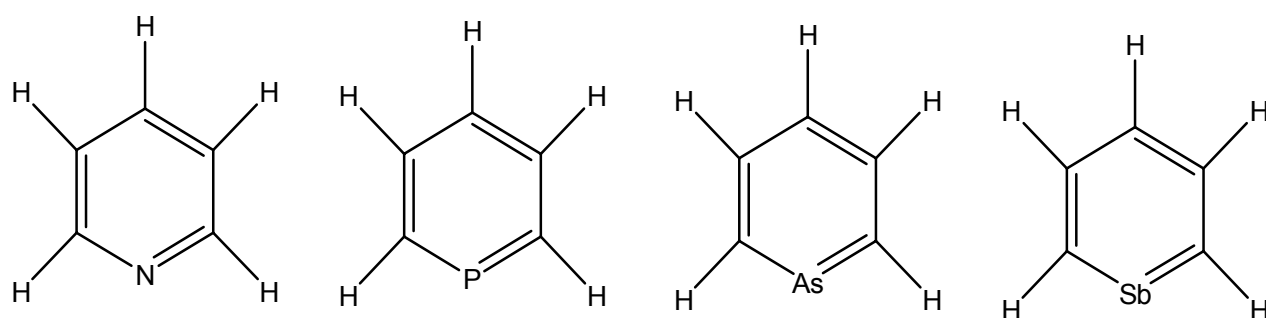
Les hétérocycles considérés dans notre étude ont été classés en quatre séries (**figure 1**) de la façon suivante:

Première série (1a): Elle contient les hétérocycles à 5 sommets de formule C_4H_4XH
avec: $X = N, P, As, Sb$.

Deuxième série (1b): Elle regroupe les hétérocycles à 5 sommets de formule C_4H_4X
avec: $X = O, S, Se, Te$.

Troisième série (1c): Elle contient les hétérocycles à 6 sommets de formule C_5H_5XH
avec: $X = C, Si, Ge, Sn$.

Quatrième série (1d): Elle regroupe les hétérocycles à 6 sommets de formule C_5H_5X
avec: $X = N, P, As, Sb$.

Série 1a:**Série 1b:****Série 1c:****Série 1d:****Figure 1.** Présentation détaillée des hétérocycles étudiés.

III. Méthodes de calcul

Le programme Chem3D [1] a été utilisé pour générer les géométries de départ de nos molécules. Celles-ci, ont été ensuite complètement optimisées au niveau semi-empirique AM1 [2] tel qu'il est implémenté dans la chaîne de programmes MOPAC [3]. Par ailleurs la technique TDHF [4,5] a été combinée à la méthode AM1 pour la détermination des valeurs statiques des polarisabilités α , β et γ . Ces grandeurs optiques non linéaires ont été calculées conformément aux processus expérimentaux SHG (Second Harmonic Generation) pour l'hyperpolarisabilité β et THG (Third Harmonic Generation) pour l'hyperpolarisabilité γ .

Les polarisabilités α de la deuxième série d'hétérocycles, obtenues avec la méthode AM1 sont comparées avec celles obtenues dans le cadre de la méthode ab initio Hatree-Fock et de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Dans ce dernier cas, la fonctionnelle d'échange exacte de Becke (B3) [6] a été combinée avec la fonctionnelle du gradient de corrélation de Lee-Yang-Par (LYP) [7]. Les jeux de bases gaussiennes utilisés aux différents niveaux sont: 3-21G et 6-311++G**. Les calculs HF et DFT sont réalisés à l'aide du programme Gaussian 03 [8]. Avant de déterminer les propriétés électriques, la géométrie de nos composés a été complètement optimisée au même niveau de calcul, autrement dit, en utilisant, à chaque fois, la même méthode AM1, HF ou DFT. L'optimisation de la géométrie du tellurophène ainsi que le calcul de sa polarisabilité avec la base 6-311++G** est impossible car cet atome n'est pas représenté dans cette base.

Pour les travaux de Millefiori et al. [9], deux jeux de base ont été choisis spécialement pour le calcul des polarisabilités: la base de Huzinaga de type Split Valence (HUZ-SV(+sd+sp)) [10] et la base de Sadlej augmentée de fonctions de polarisation (POL) [11-14]. Hinchliffe et al. [15] ainsi que Coonan et al. [16], ont utilisé la méthode de Møller-Plesset d'ordre deux (MP2) respectivement avec les bases 6-31+G(d,p) et 6-31+G(+sd,+sp).

La polarisabilité moyenne α a été calculée suivant la relation:

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

Le paramètre de dureté (η) [17] a été obtenu en utilisant la formule proposée par Parr et Pearson [18] et résolvant le théorème de Koopmans. Cette formule emploie les énergies des orbitales moléculaires de la HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et de la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) et s'écrit:

$$\eta = \frac{I+A}{2}$$

où $I = -E_{\text{HOMO}}$ et $A = -E_{\text{LUMO}}$

I et A sont respectivement le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique.

Le facteur de Julg A [19], a été calculé selon la relation suivante:

$$A = 1 - \frac{225}{n} \sum_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2 \quad \text{avec } 0 \leq A \leq 1.$$

où r_i est la longueur de la liaison C-C, n le nombre de liaisons C-C et $\bar{r} = \frac{\sum r_i}{n}$

L'alternance de liaison Δr a été calculée selon la relation:

$$\Delta r = \frac{1}{n-1} \sum_i |r_i - r_{i+1}|$$

où r_i et r_{i+1} sont des longueurs de liaisons C-C consécutives et n le nombre de ces liaisons.

Les deux paramètres A et Δr sont interprétés comme une mesure du degré d'aromaticité de nos composés.

IV. Résultats et discussion

IV.1. Choix de la méthode

Avant d'aborder l'étude des propriétés optiques non linéaires (ONL) des quatre séries d'hétérocycles présentées dans la **figure 1**, nous présentons d'abord l'étude des polarisabilités α de la deuxième série de formule C_4H_4X ($X=O, S, Se, Te$) avec différentes méthodes de calcul. La disponibilité dans la littérature des résultats théoriques et expérimentaux concernant cette série d'hétérocycles, nous permettra de choisir la méthode la plus appropriée pour le reste de nos calculs.

Tableau 1. Valeurs des polarisabilités moyennes α (ua) des hétérocycles C_4H_4X (X = O, S, Se, Te).

	C_4H_4O	C_4H_4S	C_4H_4Se	C_4H_4Te	Réf
AM1	33.69	45.01	55.16	53.46	[‡]
HF/3-21G	31.82	44.34	47.95	58.19	[‡]
HF/6-311++G**	43.38	57.41	64.51	----	[‡]
B3LYP/3-21G	33.50	46.11	49.78	60.69	[‡]
B3LYP/6-311++G**	46.20	60.65	67.91	----	[‡]
Autres données théoriques					
*bases POL					
HF	47.94	63.38	70.10	84.08	[9]
B3LYP	49.71	65.46	72.45	86.59	[9]
B3-null	51.72	67.94	75.30	90.19	[9]
S-null	53.62	70.29	77.64	92.74	[9]
S-VWN	50.23	66.13	73.02	87.01	[9]
*bases HUZ-SV(+sd+sp)					
HF	46.01	60.30	67.55	80.88	[9]
B3LYP	47.37	61.98	69.23	82.56	[9]
MP2/6-31+G(d,p)	43.51	58.22	----	----	[15]
MP2/6-31+G(+sd,+sp)	49.87	63.62	71.34	----	[16]
Données expérimentales					
	48.79 ^a	60.71 ^a	74.90 ^a	----	[20]
	49.12±0.48 ^b	64.90±0.61 ^b	75.21±0.61 ^b		[21]
	49.14±2.18 ^c	65.17±2.14 ^c			[16]
		66.12 ^d			[22]

‡ nos calculs.

^a à partir de techniques de polarisation diélectrique et de réfraction dans du CCl_4 à $\lambda = 589.3\text{nm}$.

^b de l'effet Cotton-Mouton, réfraction molaire et constante de Kerr à $\lambda = 632.8\text{nm}$.

^c de l'effet Cotton-Mouton, constante de Kerr à $\lambda = 632.8\text{nm}$ dans le cyclohexane.

^d de l'indice de refraction de la ligne de sodium à $\lambda = 589.8\text{nm}$.

Dans le **tableau 1** figurent aussi bien les valeurs théoriques des polarisabilités α , du furane (X=O), du thiophène (X=S), du sélénophène (X=Se) et du tellurophène (X=Te), obtenues avec les méthodes AM1, HF et DFT en utilisant, dans les deux dernières, les bases 3-21G et 6-311++G** que les résultats théoriques d'autres auteurs, ainsi que les polarisabilités expérimentales du furane, du thiophène et du sélénophène (la polarisabilité expérimentale du tellurophène n'étant pas disponible). Nous rappelons que les polarisabilités expérimentales présentes dans ce tableau, sont des polarisabilités dynamiques à des fréquences optiques, contenant des contributions vibrationnelles, alors que les polarisabilités théoriques sont statiques à $\lambda=\infty$ et sont purement électroniques.

L'examen du **tableau 1** nous mène à faire les constatations suivantes:

- Les valeurs théoriques AM1, HF et DFT varient dans le même sens que les polarisabilités expérimentales pour le furane, le thiophène et le sélénophène. Un classement, par ordre croissant des polarisabilités a été obtenu:
$$\text{furane} < \text{thiophène} < \text{sélénophène}.$$
- Les calculs HF et DFT indiquent que la polarisabilité du tellurophène est la plus importante, alors que la méthode AM1 donne une valeur sensiblement plus faible que celle du sélénophène. L'absence de valeurs expérimentales pour la polarisabilité du tellurophène ne nous permet pas de confirmer son classement.
- Les valeurs obtenues avec la base 3-21G sont systématiquement plus petites que celles obtenues avec la base 6-311++G**. Cela est dû au fait que la base 3-21G ne contient pas de fonctions de polarisation qui sont indispensables pour une bonne estimation des polarisabilités, aussi bien en HF qu'en DFT.
- La DFT donne des polarisabilités plus importantes que HF car la DFT inclut la corrélation électronique. B3LYP/6-311++G** donne les résultats les plus proches de l'expérience [16,20-22].

D'après les résultats de Millefiori et al. [9], le jeu de bases POL donne de meilleurs résultats par rapport au jeu de base plus modeste HUZ-SV (+sd+sp). Ils trouvent aussi que la DFT donne de meilleurs résultats que HF et que la fonctionnelle B3LYP combinée au jeu de fonctions de base POL (B3LYP/POL), donne les résultats les plus satisfaisants. De plus, si nous comparons les résultats de Hinchliffe et al. [15] à ceux de Coonan et al. [16], tous deux obtenus au niveau MP2, nous trouvons que la base 6-31+G(d,p) donne de moins bons résultats que la base plus étendue 6-31+G(+sd,+sp).

Nous concluons que les méthodes ab initio et DFT avec des bases très étendues donnent des polarisabilités très satisfaisantes. Par ailleurs, ces calculs prennent beaucoup de temps, vue l'extension de la base, et seront de plus en plus coûteux pour le reste de nos composés (cas des dimères et des oligomères). Vu que les polarisabilités AM1 suivent la même évolution que les résultats expérimentaux, AM1 est donc la méthode théorique qui convient le plus pour la suite de nos calculs.

IV.2. Etude AM1 des propriétés optiques des hétérocycles

Dans le **tableau 2** sont rassemblées les valeurs optimisées des chaleurs de formations (ΔH_f), des énergies des orbitales frontières (HOMO et LUMO) et des paramètres de dureté (η). Toutes ces grandeurs seront examinées pour une meilleure compréhension de la variation des polarisabilités α , et des hyperpolarisabilités β et γ de ces hétérocycles.

Les valeurs moyennes des polarisabilités α , des hyperpolarisabilités β et γ et du moment dipolaire μ ainsi que les valeurs calculées des alternances de liaison (Δr) et des indices de Julg (A) sont, quant à elles rassemblées dans le **tableau 3**.

Tableau 2. Valeurs AM1 des énergies ΔH_f , HOMO, LUMO et η .

Série	Hétéroatome	ΔH_f (Kcal/mole)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	η (eV)
1a	N	39.81	-8.67	1.38	5.02
	P	45.03	-9.45	-0.03	4.71
	As	51.82	-9.42	0.12	4.77
	Sb	67.57	-9.10	0.25	4.67
1b	O	2.89	-9.32	0.72	5.02
	S	27.39	-9.22	0.24	4.73
	Se	49.08	-7.81	0.47	4.14
	Te	32.89	-7.50	0.12	3.81
1c	C	21.95	-9.65	0.55	5.10
	Si	21.51	-8.65	-0.30	4.17
	Ge	59.86	-8.31	-1.16	3.57
	Sn*	81.97	-8.76	-1.60	3.58
1d	N	31.97	-9.93	0.14	5.03
	P	39.13	-9.49	-0.40	4.55
	As	56.78	-8.75	-0.52	4.11
	Sb	61.19	-7.78	-0.29	3.74

Tableau 3. Valeurs moyennes AM1 des (hyper)polarisabilités α , β et γ , du moment dipolaire μ et valeurs de Δr et A .

Série	hétéroatome	α (ua)	β (10^{-31} ues)	γ (10^{-36} ues)	μ (D)	Δr (Å)	A
1a	N	36.96	3.36	0.98	1.952	0.03	0.972
	P	49.36	21.12	2.75	1.244	0.11	0.666
	As	55.29	8.49	1.33	0.400	0.23	0.606
	Sb	61.36	13.17	1.80	0.850	0.12	0.598
1b	O	33.69	0.17	0.90	0.492	0.07	0.881
	S	45.01	6.54	0.56	0.344	0.05	0.922
	Se	55.16	23.37	1.60	0.635	0.09	0.777
	Te	53.46	17.73	1.40	0.424	0.07	0.853
1c	C	48.74	0.00	0.75	0.000	0.00	1.000
	Si	61.02	5.82	1.42	0.139	0.01	0.997
	Ge	76.64	18.26	2.22	0.197	0.02	0.979
	Sn*	84.30	26.21	-10.60	1.505	0.01	0.980
1d	N	45.62	2.47	0.66	1.974	0.01	0.996
	P	59.42	5.27	0.85	1.844	0.01	0.993
	As	66.10	9.78	1.27	0.375	0.01	0.995
	Sb	78.22	8.67	0.00	1.534	0.01	0.987

* Valeurs PM3 car cet élément chimique (Sn) n'est pas paramétré en AM1.

a. Structure géométrique

L'optimisation complète de nos hétérocycles au moyen de la méthode AM1 du programme MOPAC nous a conduit, pour les cycles à cinq sommets avec $X = P, As, Sb$, à une géométrie C_s non plane où l'hydrogène lié à l'hétéroatome forme un angle α par rapport au plan du noyau central (**figure 2**). Cet angle est égal respectivement à 101.2° , 95.6° et 95.8° . Nous avons une géométrie D_{6h} (pour le benzène) et C_{2v} (pour les autres hétérocycles) essentiellement planes.

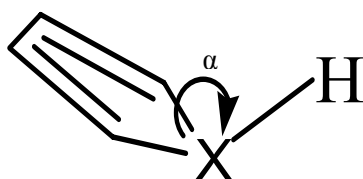


Figure 2. Géométrie non plane des hétérocycles.

Un calcul supplémentaire de fréquences, effectué pour tous les hétérocycles étudiés, nous a confirmé leur stabilité. Nous en déduisons que nos structures optimisées correspondent bien, chacune, à un état fondamental.

b. Paramètre de dureté

L'analyse du **tableau 2** montre que, pour une même série d'hétérocycles, le paramètre de dureté (ou hardness parameter) η diminue lorsque le volume de l'hétéroatome augmente, sauf pour les composés ($X = As / P$ et Ge / Sn) des **séries 1a** et **1c** respectivement où cette tendance est inversée. D'autre part, les valeurs du **tableau 3** attestent que cette grandeur structurale η varie dans le sens inverse de la polarisabilité électrique α .

c. Chaleur de formation

L'exploitation des deux **tableaux (2 et 3)** montre que, pour une même série d'hétérocycles, la chaleur de formation augmente avec le volume de l'hétéroatome, à l'exception des composés ($X = Te / Se$ et C / Si) des **séries 1b** et **1c**. De plus, nous remarquons que la polarisabilité α est corrélée et varie dans le même sens que la chaleur de formation. Cette grandeur électrique est d'autant plus élevée que le volume de l'hétéroatome est grand, à l'exception des composés ayant pour hétéroatome, l'élément Te ou Se .

d. Polarisabilités et moment dipolaire

L'analyse du **tableau 3** montre que dans un même groupe, la valeur de la polarisabilité α augmente lorsque la période de l'hétéroatome X augmente. D'autre part, nous constatons que pour une même période, α augmente lorsque le groupe diminue. Ces deux évolutions sont schématisées par le **tableau 4**.

Tableau 4. Augmentation de la polarisabilité α des hétérocycles selon le groupe et la période de l'hétéroatome X.

		α		
		←		
	Groupe	IV	V	VI
période				
2		C	N	O
3		Si	P	S
4		Ge	As	Se
5		Sn	Sb	Te

α

Ces deux évolutions nous permettent de constater que le type de l'hétéroatome influe beaucoup sur la polarisabilité de l'hétéroatome correspondant. Celle-ci est d'autant plus élevée que l'électronégativité de l'hétéroatome est faible, autrement dit que la mobilité de ces électrons périphériques est grande.

En ce qui concerne les hyperpolarisabilités β , elles varient, quant à elles, dans les intervalles:

$$0.17 \cdot 10^{-31} \text{ ues} < \beta < 23.37 \cdot 10^{-31} \text{ ues} \text{ pour les hétérocycles à 5 sommets,}$$

et $0 \text{ ues} < \beta < 26.21 \cdot 10^{-31} \text{ ues}$ pour les hétérocycles à 6 sommets.

Quant aux hyperpolarisabilités γ , elles sont comme suit:

$0.56 \cdot 10^{-36} \text{ ues} < \gamma < 2.75 \cdot 10^{-36} \text{ ues}$ pour les hétérocycles à 5 sommets,
et $-10.60 \cdot 10^{-36} \text{ ues} < \gamma < 2.22 \cdot 10^{-36} \text{ ues}$ pour les hétérocycles à 6 sommets.

Des valeurs du **tableau 3**, Nous constatons que l'hyperpolarisabilité β évolue dans le même sens que l'hyperpolarisabilité γ , à l'exception des composés (X=O, S) et (X=Ge, Sn) où la tendance est inversée. L'examen des valeurs obtenues pour les paramètres structuraux (A et Δr), le moment dipolaire (μ) et les énergies des orbitales (HOMO et LUMO) nous permet d'avancer qu'aucune corrélation ne semble pouvoir être établie entre les grandeurs électriques (α , β , γ et μ) et les grandeurs structurales (Δr et A) et énergétiques des orbitales frontière (HOMO et LUMO).

V. Conclusion

La méthode semi-empirique AM1/TDHF a été utilisée pour l'étude des propriétés optiques linéaires et non linéaires de composés hétérocycliques à 5 et 6 sommets.

Les résultats obtenus montrent que pour une même série d'hétérocycles, la polarisabilité α est corrélée et varie dans le même sens que la chaleur de formation. Elle est d'autant plus élevée que le volume de l'hétéroatome est important et donc que la mobilité des électrons périphériques de l'hétéroatome est grande. Par ailleurs, nous constatons que les valeurs du paramètre de dureté de η sont inversement proportionnelles à la polarisabilité α , et que les hyperpolarisabilités β et γ évoluent dans le même sens. Quant aux paramètres structuraux A (facteur de Julg) et Δr (alternance des liaisons), ils n'évoluent pas dans le même sens que celui des polarisabilités, ainsi que du moment dipolaire et des énergies des orbitales HOMO et LUMO.

Bibliographie

- [1] Chem 3D Ultra5.0, Avril, 1999; J. J. P. Stewart, CS MOPAC Pro, (Fujitsu, Ltd.), (2001)
- [2] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. P. Healy, J. J. P. Stewart, J. Am. Chem. Soc., **107** (1985) 3902
- [3] CS MOPAC Pro, version modifiée de MOPAC93 (J. J. P. Stewart, (Fujitsu, Tokyo, Japan), 1993) implémentée dans Chem3D
- [4] H. Sekino, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **85** (1986) 976
- [5] S. P. Karna, M. Dupuis, J. Comp. Chem., **12** (1991) 487
- [6] A. D. Becke, J. Chem. Phys., **98** (1992) 1372
- [7] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B, **37** (1988) 785
- [8] Gaussian 03, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G.E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (2003)
- [9] S. Millefiori, A. Alparone, J. Mol. Struct. (Theochem) **431** (1998) 59
- [10] J. Dougherty, M. A. Spackman, Mol. Phys., **82** (1994) 193
- [11] A. J. Sadlej, Collect. Czech. Chem. Comm., **53** (1988) 1995
- [12] A. J. Sadlej, Theoret. Chem. Acta, **79** (1991) 123

-
- [13] A. J. Sadlej, *Theoret. Chem. Acta*, **81** (1991) 45
- [14] A. J. Sadlej, *Theoret. Chem. Acta*, **81** (1992) 339
- [15] A. Hinchliffe, H. J. Soscún, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **331** (1995) 109
- [16] M. H. Coonan, I. E. Craven, M. R. Hesling, G. L. D. Ritchie, M. A. Spackman, *J. Phys. Chem.*, **96** (1992) 7310
- [17] A. K. Chandra, T. Uchimaru, *J. Phys. Chem. A*, **105** (2001) 3578
- [18] R. G. Par, R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983) 7512
- [19] A. Julg, dans "Aromaticity, Pseudo-Aromaticity, Anti-Aromaticity",
E. D. Bergmann, B. Pullman (Ed.), Academic Press, New York, (1971) 383
- [20] C. G. Le Fevre, R. J. W. Le Fevre, B. P. Rao, M. R. Smith, *J. Chem. Soc.*, (1959)
1188.
- [21] G. R. Dennis, I. R. Gentle, G. L. D. Ritchie, C. G. Andrieu, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **279** (1983) 539
- [22] M. T. Zaho, B. P. Singh, P. N. Prasad, *J. Chem. Phys.*, **89** (1988) 5535

Partie B

Etude des Dimères

I. Introduction

Les matériaux semi-conducteurs organiques tels que les transistors, les cellules solaires, les sondes,..., etc ont attiré beaucoup d'intérêt ces dernières années [1]. Grâce à leur stabilité chimique, leur grande conductivité, leur aromaticité et leurs propriétés optiques non linéaires, le polypyrrole, le polyfurane et le polythiophène sont les polyhétérocycles organiques conjugués les plus étudiés aussi bien expérimentalement [2-5] que théoriquement [6-10]. C'est pour cela, que nous sommes intéressés, plus particulièrement, au pyrrole, furane et thiophène que nous avons considérés comme des cellules unité de dimères et d'oligomères pour la suite notre travail.

II. Molécules étudiées

Dans cette partie de notre travail, nous avons procédé à une étude des propriétés ONL et de la stabilité relative du bipyrrrole ($X = \text{NH}$), bifurane ($X = \text{O}$) et du bithiophène ($X = \text{S}$) en calculant les (hyper)polarisabilités et les énergies de formation des différents dimères en fonction de l'angle de rotation θ entre les plans des deux cycles, en considérant l'enchaînement (α - α') (**figure 1**).

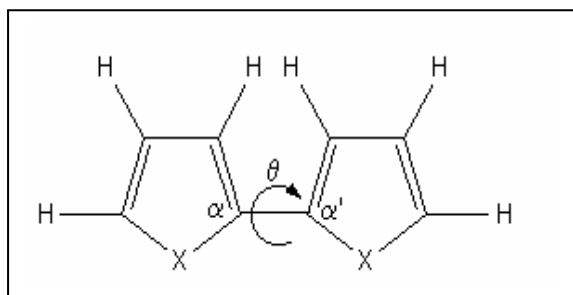


Figure 1. Angle de rotation θ entre les plans des deux cycles, en considérant l'enchaînement (α - α')

III. Méthodes de calcul

Le programme Chem3D [11] a été utilisé pour générer les géométries de départ de nos molécules. Celles-ci, ont été ensuite complètement optimisées au niveau semi-empirique AM1 [12] tel qu'il est implémenté dans la chaîne de programmes MOPAC [13]. Par ailleurs la technique TDHF [14,15] a été combinée à la méthode AM1 pour la détermination des valeurs statiques des (hyper)polarisabilités α , β et γ . Ces grandeurs optiques β et γ ont été calculées conformément aux processus SHG et THG respectivement.

IV. Résultats et discussion

Dans les **tableaux 1, 2 et 3** sont rassemblées les valeurs calculées des parties statiques des polarisabilités α , des hyperpolarisabilités β et γ , du moment dipolaire μ , de la barrière de rotation (BR) autour de l'angle intercyclique θ (en degrés) et du paramètre de dureté η correspondant au bifurane, bipyrrrole et bithiophène. Toutes ces grandeurs seront examinées pour une meilleure compréhension de l'évolution des polarisabilités α , et des hyperpolarisabilités β et γ en fonction de la structure obtenue après la rotation autour de la liaison intercyclique.

Les évolutions de BR, α , γ et η , en fonction de l'angle de rotation θ sont respectivement représentées par les **figures 1, 2, 3 et 4**.

Tableau 1. Valeurs calculées des grandeurs $\alpha, \beta, \gamma, \mu$, BR et η du bifurane.

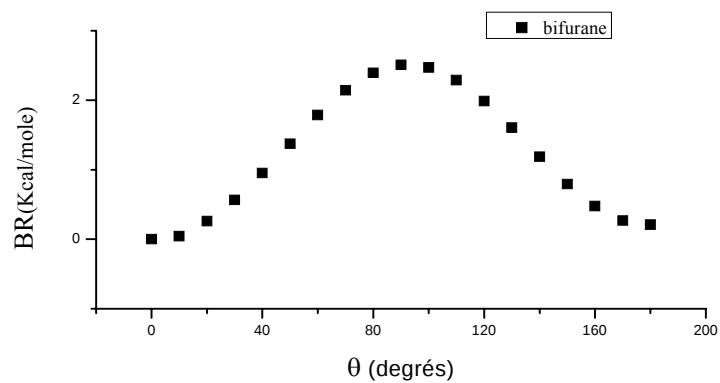
θ (°)	α (ua)	β (10^{-32} ues)	γ (10^{-36} ues)	μ (D)	BR (Kcal/mole)	η (eV)
0	81.67	1.21	16.74	0.81	0.00	4.12
10	81.51	1.32	16.52	0.81	0.04	4.13
20	81.04	1.54	15.86	0.82	0.26	4.16
30	80.31	1.67	14.76	0.82	0.57	4.21
40	79.39	0.86	13.24	0.82	0.95	4.28
50	78.37	0.74	11.40	0.82	1.37	4.37
60	77.38	0.40	9.42	0.81	1.79	4.48
70	76.53	1.78	7.61	0.79	2.14	4.60
80	75.94	3.08	6.32	0.76	2.39	4.74
90	75.69	4.13	5.82	0.71	2.51	4.88
100	75.84	4.98	6.25	0.65	2.47	4.76
110	76.34	5.77	7.49	0.58	2.29	4.62
120	77.13	6.64	9.27	0.50	1.99	4.50
130	78.10	7.44	11.26	0.42	1.60	4.39
140	79.12	7.84	13.14	0.33	1.19	4.29
150	80.06	7.39	14.72	0.25	0.79	4.22
160	80.83	5.83	15.88	0.16	0.48	4.16
170	81.33	3.23	16.59	0.08	0.27	4.13
180	81.52	2.19	16.85	0.00	0.21	4.12

Tableau 2. Valeurs calculées de $\alpha, \beta, \gamma, \mu$, BR et η du bipyrrrole.

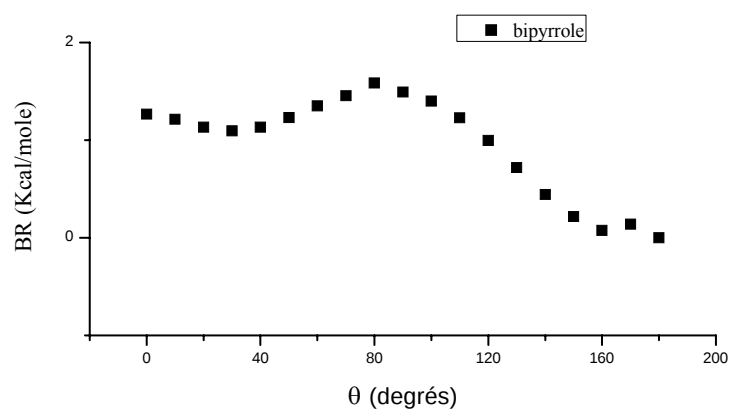
θ (°)	α (ua)	β (10^{-32} ues)	γ (10^{-36} ues)	μ (D)	BR (Kcal/mole)	η (eV)
0	86.82	93.87	16.60	3.23	1.27	4.14
10	86.64	91.47	16.28	3.18	1.21	4.15
20	86.15	86.15	15.42	3.11	1.13	4.19
30	85.44	79.83	14.14	3.04	1.10	4.25
40	84.62	73.77	12.53	2.97	1.13	4.32
50	83.77	68.85	10.72	2.89	1.23	4.41
60	82.98	65.51	8.91	2.79	1.35	4.52
70	82.35	63.65	7.37	2.67	1.45	4.64
80	81.93	62.97	6.34	2.52	1.59	4.77
90	81.80	62.98	6.04	2.35	1.49	4.87
100	81.96	63.06	6.54	2.15	1.40	4.74
110	82.40	62.51	7.74	1.92	1.23	4.61
120	83.05	60.58	9.42	1.67	1.00	4.50
130	83.84	56.65	11.24	1.40	0.72	4.39
140	84.64	50.19	12.94	1.13	0.44	4.31
150	85.36	41.05	14.34	0.86	0.22	4.24
160	85.94	29.24	15.38	0.59	0.07	4.20
170	86.33	15.27	16.02	0.30	0.01	4.17
180	86.47	0.09	16.25	0.00	0.00	4.16

Tableau 3. Valeurs calculées de $\alpha, \beta, \gamma, \mu$, BR et η du bithiophène.

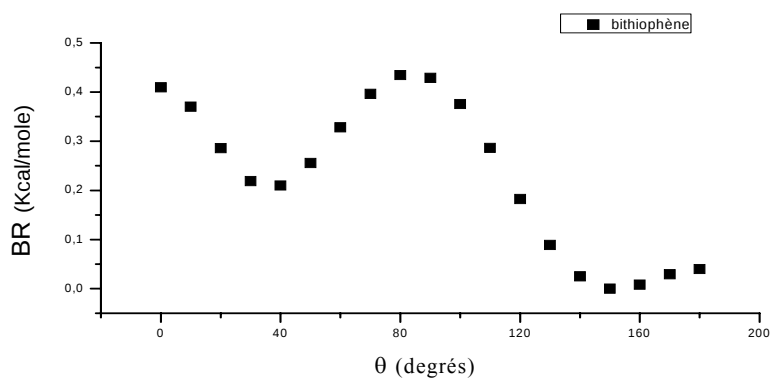
θ (°)	α (ua)	β (10^{-32} ues)	γ (10^{-36} ues)	μ (D)	BR (Kcal/mole)	η (eV)
0	102.67	37.35	18.01	0.51	0.41	4.01
10	102.60	37.54	17.75	0.51	0.37	4.02
20	102.40	38.10	17.00	0.52	0.29	4.05
30	102.10	39.09	15.85	0.52	0.22	4.09
40	101.72	40.20	14.36	0.52	0.21	4.16
50	101.29	40.84	12.64	0.51	0.26	4.23
60	100.85	40.63	10.89	0.50	0.33	4.32
70	100.47	39.54	9.27	0.49	0.40	4.42
80	100.20	37.88	8.16	0.48	0.43	4.52
90	100.10	35.87	7.78	0.46	0.43	4.56
100	100.20	33.43	8.23	0.45	0.37	4.52
110	100.46	30.39	9.42	0.42	0.29	4.43
120	100.85	26.58	11.11	0.39	0.18	4.32
130	101.31	22.11	13.02	0.35	0.09	4.23
140	101.77	17.38	14.88	0.29	0.02	4.15
150	102.19	12.72	16.52	0.23	0.00	4.09
160	102.53	8.31	17.78	0.15	0.01	4.04
170	102.75	4.11	18.59	0.08	0.03	4.01
180	102.83	0.00	18.87	0.00	0.04	4.00



(a)



(b)



(c)

Figure 1. Courbes de variation de la barrière de rotation du bifurane (a), bipyrrrole (b) et du bithiophène (c) en fonction de l'angle de rotation θ .

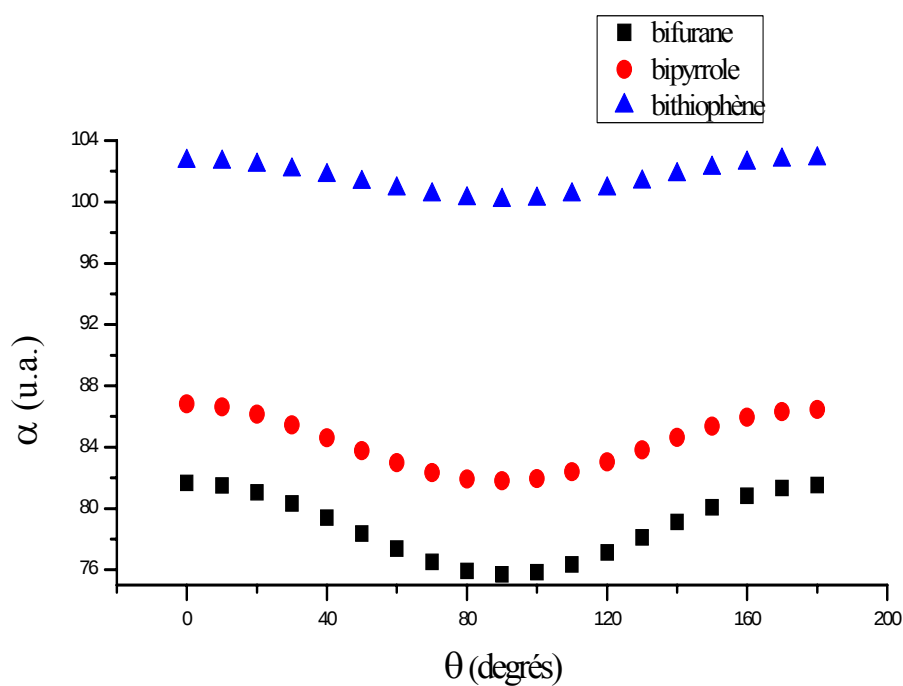


Figure 2. Courbes de variation de la polarisabilité α du bifurane, bipyrrrole et du bithiophène en fonction de l'angle de rotation θ .

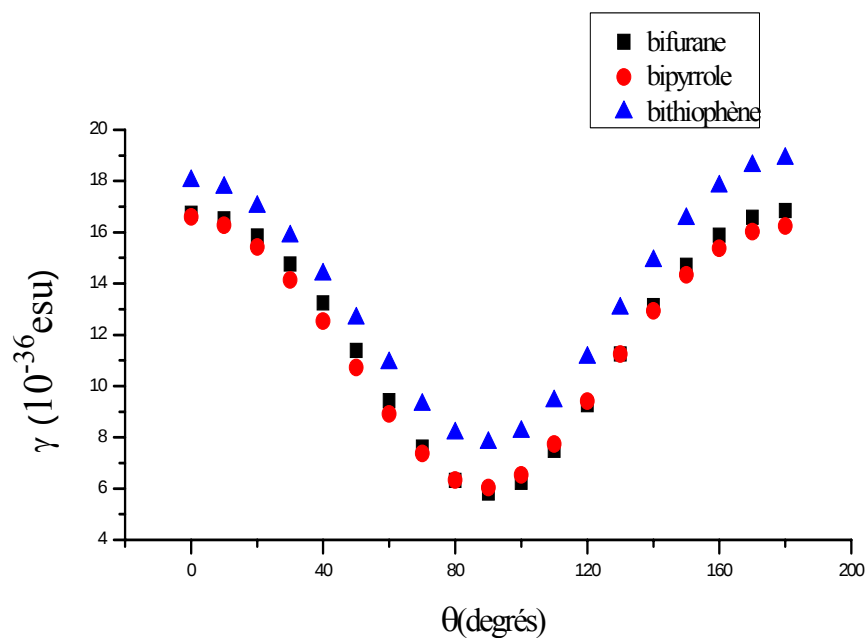


Figure 3. Courbes de variation de l'hyperpolarisabilité γ du bifurane, bipyrrrole et du bithiophène en fonction de l'angle de rotation θ .

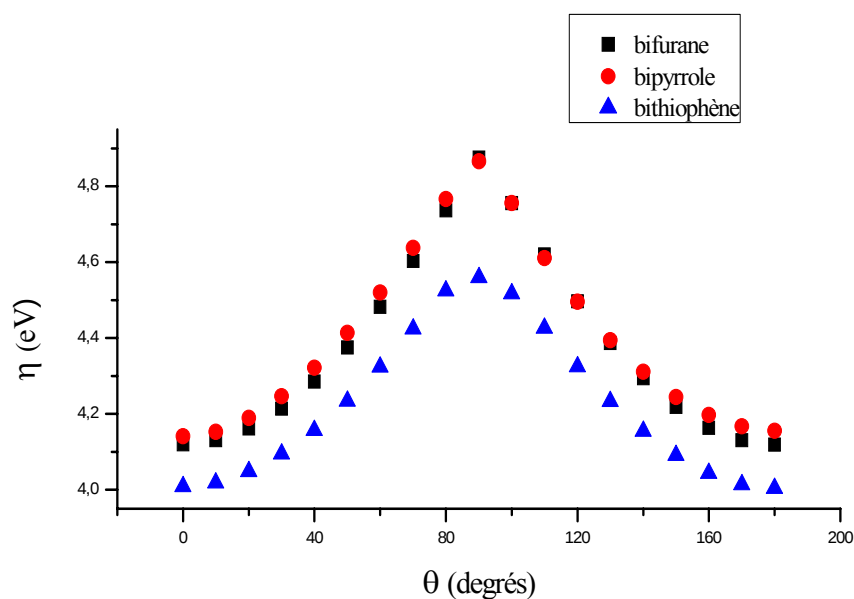


Figure 4. Courbes de variation du paramètre de dureté η du bifurane, bipyrrrole et du bithiophène en fonction de l'angle de rotation θ .

IV.1. Structure géométrique

L'exploitation des courbes de variation de BR en fonction de θ montre que la conformation Trans ($\theta=180^\circ$) est la plus stable pour le bipyrrrole (**figure 1.b**), en accord avec l'expérience [16], alors que c'est la conformation Cis ($\theta=0^\circ$) qui est la plus stable dans le cas du bifurane. Nous remarquons par ailleurs, que la **figure 1.c** indique qu'un angle de torsion intercyclique de 150° mène à la conformation la plus stable pour le bithiophène. De plus, nous constatons, pour ce même composé, que la conformation Trans est plus stable que la Cis, ce qui est en accord avec l'expérience [17].

IV.2. Etude de l'influence de la variation de l'angle de rotation θ sur α , β et γ

Si nous examinons les courbes de variation des polarisabilités α et γ en fonction de l'angle de rotation θ (**figures 2 et 3**), nous remarquons qu'elles suivent la même évolution. Les valeurs de α et γ sont maximales lorsque les trois dimères sont dans une conformation coplaire Cis ou Trans. Ces mêmes valeurs diminuent sur des

intervalles de θ égaux à $]0^\circ, 90^\circ[$ et $]90^\circ, 180^\circ[$ pour atteindre un minimum vers 90° où la conjugaison entre les deux cycles est interrompue. Ce minimum est dû essentiellement à un amoindrissement du transfert de charge intramoléculaire.

Quant à la variation de l'hyperpolarisabilité β en fonction de θ , l'examen des **tableaux 1, 2 et 3** montre qu'elle n'est pas monotone aussi bien pour le bifurane que pour le bipyrrrole et le bithiophène.

IV.3. Paramètre de dureté

L'exploitation des résultats représentés par les courbes de variation du paramètre de dureté η en fonction de l'angle de rotation θ (**figure 4**), montre que η augmente à partir de θ égal à 0° pour atteindre un maximum pour θ égal à 90° puis diminue jusqu'à θ valant 180° . Nous remarquons que les valeurs de η varient dans le sens inverse de α et γ et que les polarisabilités α et γ sont d'autant plus élevées (faibles) que η est faible (élevé). Ces résultats sont en accord avec ceux de Mandal et al. [18] qui ont étudié la variation de γ et η en fonction de l'angle de rotation θ sur des chromophores contenant deux cycles hétéroaromatiques.

Nous attestons donc que les grandeurs électriques α et γ sont inversement proportionnelles au paramètre de dureté η .

IV.4. Moment dipolaire

L'examen des **tableaux 1, 2 et 3** montre que les valeurs du moment dipolaire varient dans les intervalles :

$$0 < \mu < 0.82 \quad \text{pour le bifurane}$$

$$0 < \mu < 3.23 \quad \text{pour le bipyrrrole}$$

$$0 < \mu < 0.52 \quad \text{pour le bithiophène}$$

Nous remarquons que les dimères de conformation Trans ($\theta = 180^\circ$) ont, pour des raisons de symétries, des moments dipolaires nuls. Un classement, par ordre croissant des moments dipolaires, pour chacune des valeurs de θ , a été obtenu:

bithiophène < bifurane < bipyrrrole

IV.5. Comparaison entre les propriétés optiques des dimères

Nous avons calculé les propriétés électriques du bifurane, bipyrrrole et du bithiophène, et cela, en vue d'une comparaison de leurs réponses optiques. L'examen des **courbes (2 et 3)** montre que les polarisabilités α et γ des trois dimères suivent la même évolution. Un classement, par ordre croissant, des grandeurs α a été obtenu pour chaque valeur de θ des trois dimères:

$$\text{bifurane} < \text{bipyrrrole} < \text{bithiophène},$$

Les hyperpolarisabilités γ et les paramètres de dureté η du bifurane et du bipyrrrole sont du même ordre de grandeur, alors que les hyperpolarisabilités γ du bithiophène sont les plus prononcées.

La variation de β en fonction de θ n'est pas monotone pour le bifurane, le bipyrrrole et le bithiophène. Par ailleurs, un classement, par ordre croissant des hyperpolarisabilités β a été obtenu pour chaque valeur de θ pour les trois dimères:

$$\text{bifurane} < \text{bithiophène} < \text{bipyrrrole}$$

à l'exception de $\theta = 180^\circ$ où: $\text{bithiophène} < \text{bipyrrrole} < \text{bifurane}$

Les valeurs des **tableaux (1, 2 et 3)** le confirment bien.

Nous concluons que les polarisabilités α et γ du bithiophène sont plus importantes que celles du bifurane et du bipyrrrole, et que le bipyrrrole possède les hyperpolarisabilités β les plus élevées. Cela implique que le bifurane semble être le candidat ONL le moins intéressant.

V. Conclusion

La méthode semi-empirique AM1/TDHF a été utilisée pour l'étude des polarisabilités statiques α , et les hyperpolarisabilités β et γ ainsi que la stabilité relative du bipyrrrole ($X = \text{NH}$), bifurane ($X = \text{O}$) et du bithiophène ($X = \text{S}$) en calculant les (hyper)polarisabilités et les énergies de formation des différents dimères en fonction de l'angle de rotation θ entre les plans des deux cycles, suivant un enchaînement (α - α).

Le calcul des propriétés électriques du bifurane, bipyrrrole et du bithiophène, en vue de trouver une relation structure-activité montre que les polarisabilités α et γ des trois dimères suivent la même évolution, lors d'une rotation autour de la liaison intercyclique et que les valeurs maximales sont obtenues lorsque ces trois dimères sont dans une conformation coplanaire Cis ou Trans. Alors que la variation de β en fonction de θ n'est pas monotone.

α et γ ont été trouvées inversement proportionnelles au paramètre de dureté η .

Nous avons finalement relevé que les polarisabilités α et γ du bithiophène sont plus importantes que celles du bifurane et du bipyrrrole alors que le bipyrrrole possède les hyperpolarisabilités β et les moment dipolaires les plus élevés. Nous concluons que parmi les trois dimères étudiés, c'est le bifurane qui semble être le candidat ONL le moins performant

Bibliographie

- [1] J. Hellberg, T. Remonen, J. Slätt, *Synth. Met.*, **101** (1999) 107
- [2] G. B. Street, T. A. Skotheim (ed.), “Handbook of Conducting Polymers”, vol.1, Marcel Dekker (Ed.), New York, (1986)
- [3] K. K. Kamazawa, A. F. Diaz, R. H. Geiss, W. D. Gill, J. F. Kwak, J. A. Logan, J. F. Rabolt, G. B. Street, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1979) 854
- [4] Y. E. Wang, S. Miyata, in W. R. Salaneck, I. Lundström, B. Ranby (eds.), “Conjugated Polymers and Related Materials”, Oxford University Press, Oxford, (1993)
- [5] J. Roncali, *Chem. Rev.*, **97** (1997) 173
- [6] G. Brocks, *J. Chem. Phys.*, **100** (1996) 17327
- [7] J. L. Brédas, R. Silbey, D. S. Boudreau, R. R. Chance, *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983) 6555
- [8] A. K. Bakhshi, J. Ladik, M. Seel, *Phys. Rev. B*, **35** (1987) 704
- [9] J. L. Brédas, J. C. Scott, K. Yakushi, G. B. Street, *Phys. Rev. B*, **30** (1984) 1023
- [10] H. O. Willar, P. Otto, M. Dupuis, J. Ladik, *Synth. Met.*, **59** (1993) 97
- [11] Chem3D Ultra5.0, Avril, 1999; J. J. P. Stewart, CS MOPAC Pro, (Fujitsu, Ltd.), (2001)
- [12] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. P. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 3902
- [13] CS MOPAC Pro, version modifiée de MOPAC93 (J. J. P. Stewart, (Fujitsu, Tokyo, Japan), 1993) implémentée dans Chem3D
- [14] H. Sekino, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **85** (1986) 976
- [15] S. P. Karna, M. Dupuis, *J. Comp. Chem.*, **12** (1991) 487
- [16] G. B. Street, A. Nazza, “Handbook of conducting polymers”, T. A. Skotheim (Ed.), Dekker, New York, **1** (1986) 265
- [17] G. J. Visser, G. J. Heeres, J. Wolters, A. Vos, *Acta Crystallogr. Sect.*, **B 24** (1968) 467
- [18] K. Mandal, T. Kar, P. K. Nandi, S. P. Bhattacharyya, *Chem. Phys. Lett.*, **376** (2003) 116

Partie C

Etude des Oligomères et des Polymères

I. Introduction

Depuis plusieurs années, les polyhétérocycles ont suscité beaucoup d'intérêt, car ils possèdent des propriétés conductrices dues à la grande délocalisation électronique de ces molécules. Pour ce qui est de la compréhension des propriétés des polymères conducteurs, les oligomères ont, très tôt, été utilisés comme des composés modèles des polymères. Des efforts de synthèse sont concentrés dans le but d'améliorer les caractéristiques physiques et la stabilité chimique des oligomères [1]. Les oligomères ont l'avantage d'être des composés facilement définis et les résultats obtenus à partir de leur étude, peuvent souvent être appliqués dans l'étude des polymères correspondants.

Notre étude précédente sur les dimères, a montré que les polarisabilités α et γ sont maximales pour les conformations coplanaires Cis ou Trans. Qu'en est-il des réponses électriques des oligomères et des polymères correspondants ?

II. Molécules étudiées

Nous nous sommes intéressés, dans cette partie de notre travail, aux conformères Cis et Trans des oligofuranes, oligopyrroles et oligothiophènes ayant un nombre n de cellules unité allant de 2 à 8 (**figure 1**), selon un enchaînement α - α' (**figure 2**). Pour tous ces composés, nous avons calculé les propriétés électriques α , β , γ et μ et les grandeurs énergétiques ΔH_f et η , et cela, aussi bien pour les géométries optimisées que pour les géométries figées planes des conformères Cis et Trans. Les résultats obtenus ont été utilisés pour la prédiction des grandeurs optiques des polymères correspondants.

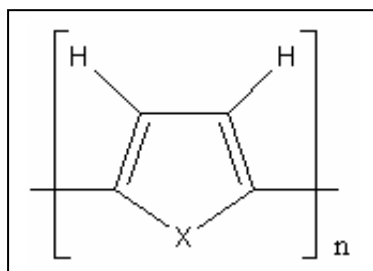


Figure1. Cellule unité des oligomères étudiés

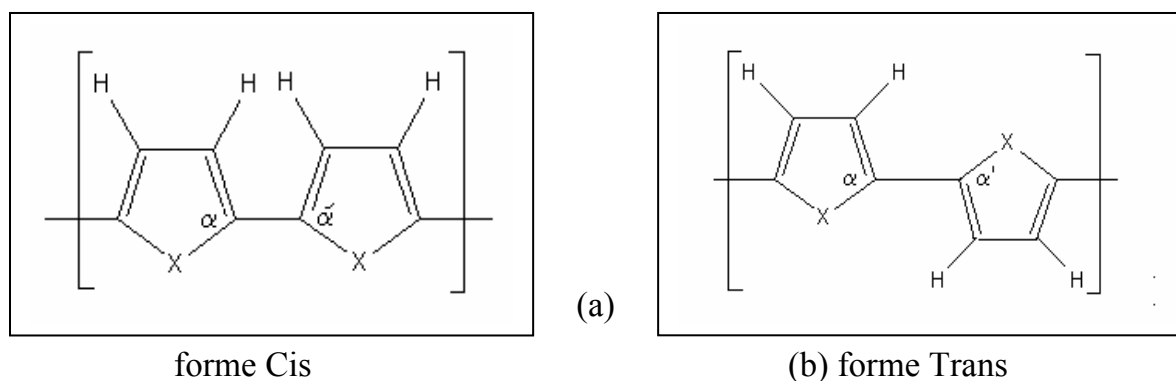


Figure 2. Enchaînement α - α' des oligomères étudiés.

III. Méthode de calcul

En partant d'une géométrie de départ générée par la chaîne de programmes Chem3D [2], tous nos composés, y compris ceux pour lesquels la planéité a été figée, ont subi une optimisation complète à l'aide de la méthode AM1 [3] telle qu'elle est implémentée dans la chaîne MOPAC [4]. Quant à la détermination des valeurs statiques des (hyper)polarisabilités α , β et γ , nous avons eu recours à la méthode AM1/TDHF [5,6]. Ces grandeurs optiques non linéaires β et γ ont été calculées conformément aux processus respectifs SHG et THG.

IV. Résultats et discussion

Dans les **tableaux 1, 2, 3, 4, 5 et 6** sont rassemblés le groupe de symétrie (GS), les valeurs calculées des polarisabilités α , β et γ , du moment dipolaire μ , de la chaleur de formation ΔH_f et du paramètre de dureté η des oligomères ayant subi une optimisation complète de géométrie. Toutes ces grandeurs seront examinées en vue d'étudier l'effet, sur les grandeurs électriques, de l'allongement de la chaîne oligomère comportant n cellules (n - étant le nombre de cellules unité constituant cette chaîne et variant de 1 à 8). Les résultats obtenus pourraient nous servir pour la prédiction des grandeurs électriques des polymères correspondants, grandeurs inaccessibles théoriquement via la chaîne de programmes Chem3D.

Tableau 1. Groupe de symétrie, grandeurs électriques α , β , γ et μ , et grandeurs énergétiques ΔH_f et η des conformères Cis des oligofuranes.

n	GS	α (ua)	β (10^{-31} ues)	γ (10^{-34} ues)	μ (D)	ΔH_f (Kcal/mole)	η (eV)
1	C _{2v}	33.69	0.17	0.01	0.49	2.89	5.02
2	C _{2v}	81.67	0.12	0.17	0.81	13.26	4.12
3	C _{2v}	138.72	2.71	0.71	0.83	23.97	3.76
4	C _{2v}	197.09	13.75	1.53	0.61	34.80	3.58
5	C _{2v}	253.39	30.33	2.27	0.26	45.73	3.48
6	C ₂	307.01	41.31	2.75	0.07	56.87	3.42
7	C ₂	359.02	48.43	3.07	0.41	67.78	3.39
8	C ₁	401.37	62.03	3.58	0.62	79.29	3.38

Tableau 2. Groupe de symétrie, grandeurs électriques α , β , γ et μ , et grandeurs énergétiques ΔH_f et η des conformères Trans des oligofuranes.

n	Gs	α (ua)	β (10^{-31} ues)	γ (10^{-34} ues)	μ (D)	ΔH_f (Kcal/mole)	η (eV)
1	C _{2v}	33.69	0.17	0.01	0.49	2.89	5.02
2	C _{2h}	81.50	0.00	0.17	0.00	13.46	4.12
3	C _{2v}	137.01	1.58	0.74	0.58	24.18	3.76
4	C _{2h}	199.11	0.00	1.98	0.00	34.94	3.58
5	C _{2v}	264.45	3.14	3.92	0.60	45.71	3.47
6	C _{2h}	332.28	0.00	6.46	0.02	56.48	3.41
7	C _{2v}	401.28	4.25	9.46	0.60	67.27	3.37
8	C _{2h}	471.19	0.00	12.81	0.00	78.05	3.33

Tableau 3. Groupe de symétrie, grandeurs électriques α , β , γ et μ , et grandeurs énergétiques ΔH_f et η des conformères Cis des oligothiophènes.

n	Gs	α (ua)	β (10^{-31} ues)	γ (10^{-34} ues)	μ (D)	ΔH_f (Kcal/mole)	η (eV)
1	C _{2v}	45.01	6.54	0.00	0.34	27.39	4.73
2	C ₂	101.86	3.98	0.15	0.52	56.67	4.13
3	C _s	167.78	5.04	0.65	0.72	86.00	3.82
4	C ₂	239.69	12.70	1.68	0.88	115.35	3.62
5	C _s	309.67	16.30	2.70	1.04	144.68	3.57
6	C ₂	381.43	16.39	3.93	1.14	174.02	3.52
7	C _s	455.33	14.21	5.43	1.18	202.39	3.46
8	C ₂	523.65	7.69	6.34	1.16	232.72	3.46

Tableau 4. Groupe de symétrie, grandeurs électriques α , β , γ et μ , et grandeurs énergétiques ΔH_f et η des conformères Trans des oligothiophènes.

n	Gs	α (ua)	β (10^{-31} ues)	γ (10^{-34} ues)	μ (D)	ΔH_f (Kcal/mole)	η (eV)
1	C _{2v}	45.01	6.54	0.00	0.34	27.38	4.73
2	C _{2h}	102.83	0.01	0.19	0.00	56.52	4.00
3	C _{2v}	172.57	15.69	0.96	0.35	85.61	3.66
4	C ₁	244.34	9.20	2.11	0.11	114.62	3.58
5	C _s	321.28	20.82	3.94	0.25	143.69	3.50
6	C ₁	404.13	5.96	6.79	0.21	172.81	3.42
7	C ₁	486.79	23.14	9.81	0.22	201.86	3.36
8	C ₁	562.75	11.49	11.71	0.21	230.92	3.39

Tableau 5. Groupe de symétrie, grandeurs électriques α , β , γ et μ , et grandeurs énergétiques ΔH_f et η des conformères Cis des oligopyrroles.

n	Gs	α (ua)	β (10^{-31} ues)	γ (10^{-34} ues)	μ (D)	ΔH_f (Kcal/mole)	η (eV)
1	C _{2v}	36.96	3.36	0.01	1.95	39.814	5.02
2	C ₂	85.45	7.99	0.14	3.04	81.573	4.25
3	C ₂	140.51	12.82	0.50	3.53	123.388	3.98
4	C ₁	199.01	13.29	1.13	4.01	165.312	3.85
5	C ₁	256.52	10.30	1.72	3.18	207.139	3.75
6	C ₂	314.08	5.59	2.49	2.71	249.013	3.63
7	C ₂	368.55	24.94	2.89	0.38	290.672	3.69
8	C ₂	425.22	33.79	3.51	1.86	332.527	3.67

Tableau 6. Groupe de symétrie, grandeurs électriques α , β , γ et μ , et grandeurs énergétiques ΔH_f et η des conformères Trans des oligopyrroles.

n	Gs	α (ua)	β (10^{-31} ues)	γ (10^{-34} ues)	μ (D)	ΔH_f (Kcal/mole)	η (eV)
1	C _{2v}	36.96	3.36	0.01	1.95	39.81	5.02
2	C _{2h}	86.47	0.03	0.16	0.01	80.48	4.16
3	C _{2v}	144.17	0.47	0.69	1.83	121.43	3.82
4	C _{2h}	207.82	0.07	1.79	0.01	162.37	3.65
5	C _{2v}	274.59	0.19	3.42	1.81	203.34	3.56
6	C _{2h}	343.39	0.04	3.52	0.02	244.31	3.49
7	C _{2v}	413.35	0.20	7.95	1.81	285.28	3.45
8	C _{2h}	484.10	0.13	10.63	0.01	326.25	3.42

Le groupe de symétrie, les valeurs calculées des polarisabilités α , β et γ , du moment dipolaire μ , de la chaleur de formation ΔH_f , et du paramètre de dureté η des oligomères pour lesquels **la planéité a été figée** ont, eux aussi, été déterminés et les résultats obtenus sont rassemblés dans les **tableaux 7, 8, 9 et 10**.

Tableau 7. Groupe de symétrie, grandeurs électriques α , β , γ et μ , et grandeurs énergétiques ΔH_f et η des conformères Cis des oligothiophènes.

N	GS	α (ua)	β (10^{-31} ues)	γ (10^{-34} ues)	μ (D)	ΔH_f (Kcal/mole)	η (eV)
1	C _{2v}	45.01	6.54	0.00	0.34	27.39	4.73
2	C _{2v}	102.67	3.73	0.18	0.51	56.88	4.01
3	C _{2v}	172.26	7.25	0.90	0.68	86.39	3.65
4	C _{2v}	247.80	19.26	2.34	0.84	115.95	3.48
5	C _{2v}	325.50	25.94	4.31	0.98	145.50	3.37
6	C _{2v}	403.41	24.96	6.49	1.07	175.05	3.31
7	C ₂	480.73	17.14	8.66	1.11	204.59	3.26
8	C ₂	557.16	4.611	10.69	1.09	234.13	3.23

Tableau 8. Groupe de symétrie, grandeurs électriques α , β , γ et μ , et grandeurs énergétiques ΔH_f et η des conformères Cis des oligopyrroles.

N	GS	α (ua)	β (10^{-31} ues)	γ (10^{-34} ues)	μ (D)	ΔH_f (Kcal/mole)	η (eV)
1	C _{2v}	36.96	3.36	0.01	1.95	39.81	5.02
2	C _{2v}	86.82	9.38	0.17	3.23	81.74	4.14
3	C _{2v}	146.77	19.90	0.74	4.10	124.00	3.78
4	C _{2v}	210.21	24.38	1.73	4.63	166.13	3.60
5	C _s	274.87	7.78	3.00	4.30	208.49	3.47
6	C _{2v}	336.49	8.58	4.00	4.14	251.27	3.43
7	C ₂	397.59	10.29	4.92	3.22	293.68	3.38
8	C ₂	458.25	17.67	5.69	2.02	336.30	3.35

Tableau 9. Groupe de symétrie, grandeurs électriques α , β , γ et μ , et grandeurs énergétiques ΔH_f et η des conformères Trans des oligothiophènes.

N	GS	α (ua)	β (10^{-31} ues)	γ (10^{-34} ues)	μ (D)	ΔH_f (Kcal/mole)	η (eV)
1	C _{2v}	45.01	6.54	0.00	0.34	27.39	4.73
2	C _{2h}	102.83	0.01	0.19	0.00	56.52	4.00
3	C _{2v}	172.57	15.69	0.96	0.35	85.61	3.66
4	C _{2h}	249.89	0.04	2.64	0.00	114.72	3.48
5	C _{2v}	331.65	18.80	5.26	0.35	143.84	3.38
6	C _{2h}	416.11	0.03	8.69	0.01	172.96	3.32
7	C _{2v}	502.22	19.81	12.73	0.35	202.08	3.28
8	C _{2h}	589.41	0.43	17.23	0.01	231.20	3.25

Tableau 10. Groupe de symétrie, grandeurs électriques α , β , γ et μ , et grandeurs énergétiques ΔH_f et η des conformères Cis des oligofuranes.

N	GS	α (ua)	β (10^{-31} ues)	γ (10^{-34} ues)	μ (D)	ΔH_f (Kcal/mole)	η (eV)
1	C _{2v}	33.69	0.17	0.01	0.49	2.89	5.02
2	C _{2v}	81.67	0.12	0.17	0.81	13.26	4.12
3	C _{2v}	138.72	2.71	0.72	0.83	23.97	3.76
4	C _{2v}	197.09	13.75	1.53	0.61	34.80	3.58
5	C _{2v}	253.39	30.33	2.27	0.26	45.73	3.48
6	C _{2v}	308.18	40.06	2.83	0.01	56.93	3.41
7	C ₁	370.17	36.29	3.80	0.09	70.14	3.35
8*	----	----	----	----	----	----	----

* Il nous est impossible de figer la planéité dans ce cas, car les deux cellules unité de bout de chaîne se touchent.

IV.1. Structure géométrique

L'optimisation complète de nos oligomères nous mène à une symétrie C_{2v} (pour n impair) et C_{2h} (pour n pair) essentiellement plane pour tous les oligopyrroles et les oligofuranes de conformation Trans. Cependant, tous les oligopyrroles de conformation Cis ne sont pas plans. D'autre part, les oligofuranes Cis se présentent sous une symétrie C_{2v} essentiellement plane (pour les conformères d'ordre n allant de 2 à 6 cellules unité), les oligofuranes d'ordre supérieur présentent, quant à eux, une distorsion de leur chaîne oligomère. Les oligothiophènes de conformation Cis sont distordus, leurs conformères Trans présentent une symétrie C_{2h} ($n = 2$) ou C_{2v} ($n = 3$) essentiellement plane, les oligothiophènes d'ordre supérieur sont distordus (**figure 3**).

IV.2. Effet de l'allongement de la chaîne

Nous avons étudié l'effet, sur les grandeurs électriques, de l'allongement de la chaîne oligomère. Nous avons alors constaté que l'augmentation du nombre de cellules unité nous a conduit à:

- Un accroissement de la polarisabilité α (**figure 12**).
- Un accroissement de l'hyperpolarisabilité γ (**figure 13**).
- Une régression du paramètre de dureté η (**figure 14**).
- Les variations de β et μ , en fonction de l'allongement de la chaîne oligomère, sont importantes et non monotones (**tableaux 7-16**).

Nous concluons que les polarisabilités α et γ sont d'autant plus élevées que la chaîne oligomère est allongée et que le paramètre de dureté η est faible.

IV.3. Effet de la contrainte de planéité

L'examen des valeurs des **tableaux (7-10)**, où sont rassemblés les résultats obtenus pour les oligomères de conformation plane figée, montre que cette contrainte de planéité entraîne une baisse de la stabilité du composé. En effet, les composés plans ont des chaleurs de formation beaucoup plus élevées que celles des conformères non plans (complètement optimisés). Par ailleurs, nous constatons une augmentation des

polarisabilités α et γ , probablement dûe à une délocalisation maximale des électrons du système π -conjugué. D'autre part, nous remarquons que cette contrainte entraîne une diminution de η , ce qui était prévisible vu son évolution en sens contraire à celle des polarisabilités α et γ . Les variations des valeurs de β et μ , dûes à la contrainte de planéité, sont importantes et non monotones.

IV.4. Effet de la conformation

Dans les **tableaux (1-6)**, sont consignés le groupe de symétrie, la chaleur de formation ΔH_f , le paramètre de dureté η et la valeur moyenne des polarisabilités et du moment dipolaire des oligomères générés à partir des formes Cis ou Trans et ayant subi une optimisation complète de géométrie. Il en est de même pour les **tableaux (7-10)** où sont rassemblés les résultats obtenus pour les oligomères de conformation plane figée. L'examen des valeurs de ces tableaux montre que les conformères Trans sont plus stables que leurs homologues Cis et que leurs polarisabilités α et γ sont plus élevées.

Les valeurs des hyperpolarisabilités β correspondant aux oligomères de géométries générées à partir de la conformation Trans, suivent la même évolution que les moments dipolaires. Quant à la variation de β des composés issus de la conformation Cis, les résultats obtenus montrent qu'elle n'est pas monotone.

IV.5. Paramètre de dureté

L'examen des courbes de variation de η en fonction du nombre n de cellules unité (**figure 6**), montre que les valeurs de η diminuent lorsque n augmente, et varient dans le sens inverse des polarisabilités α et γ . Nous concluons que η est d'autant plus faible que les valeurs des polarisabilités α et γ sont élevées.

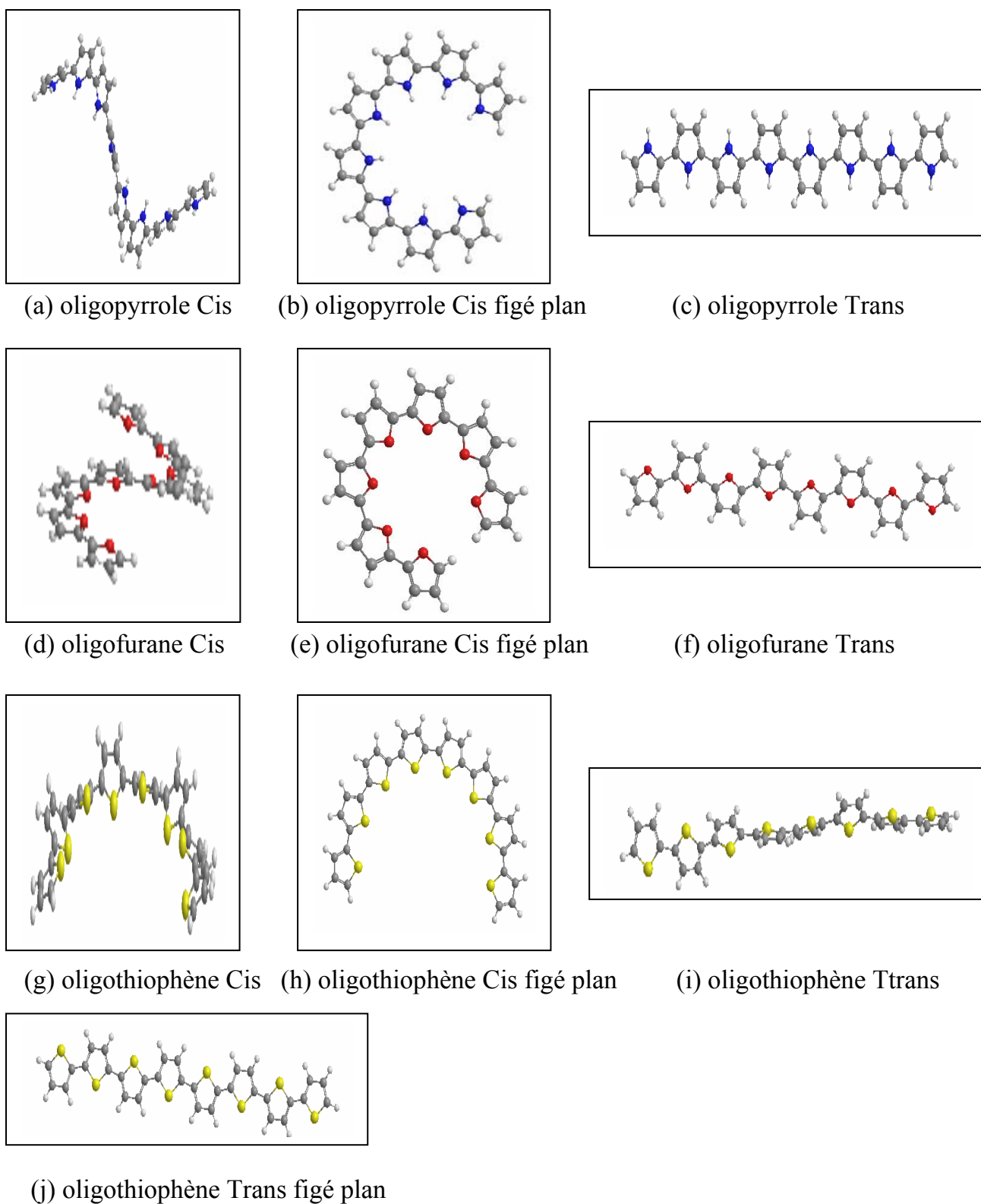
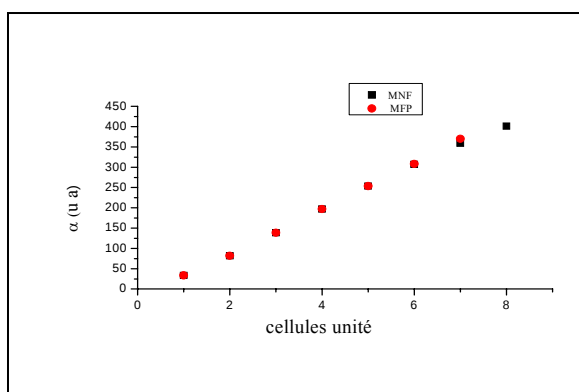
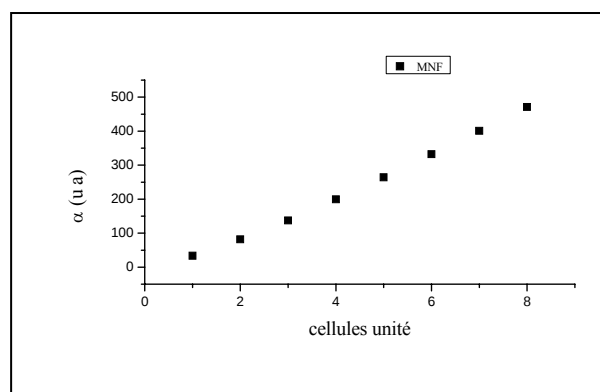


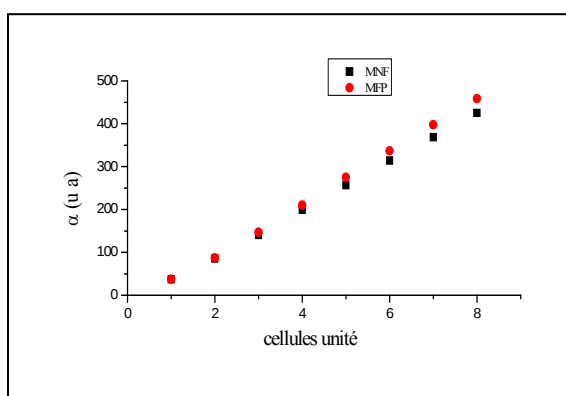
Figure 3. Représentation géométrique des oligomères d'ordre 8 (et d'ordre 7 pour l'oligofurane Cis figé plan).



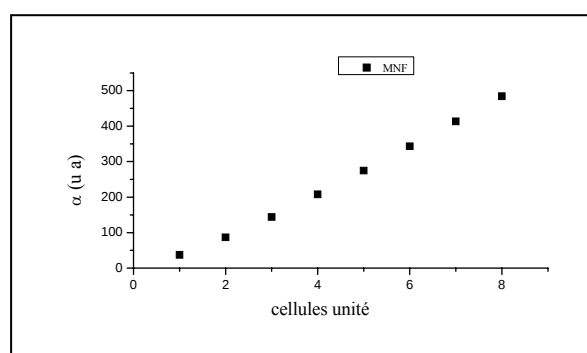
(I)



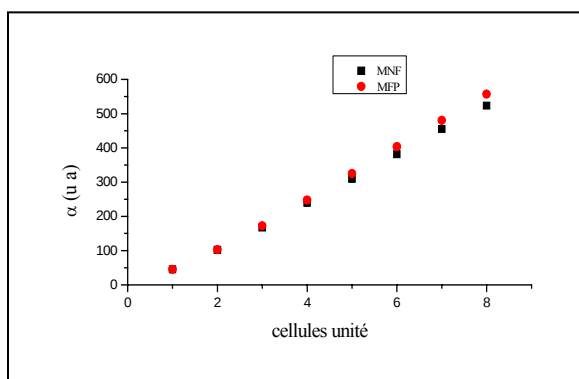
(II)



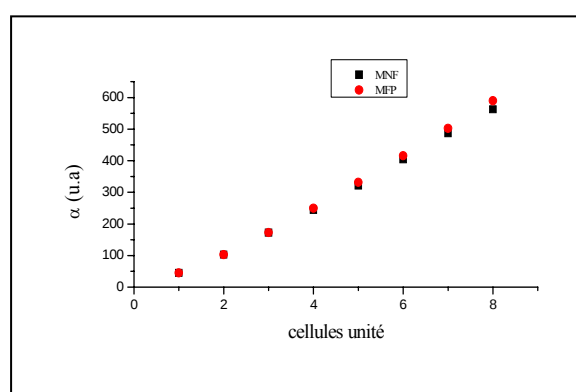
(III)



(IV)



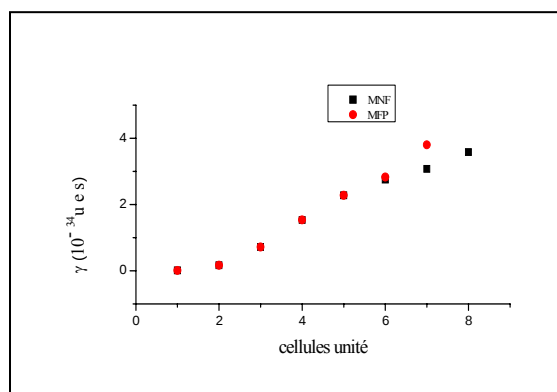
(V)



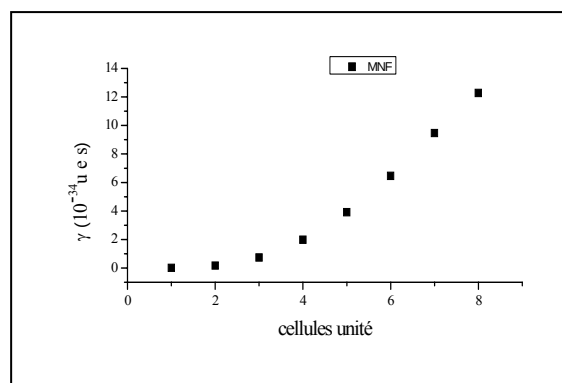
(VI)

MNF: molécules non figées.
MFP: molécules figées planes.

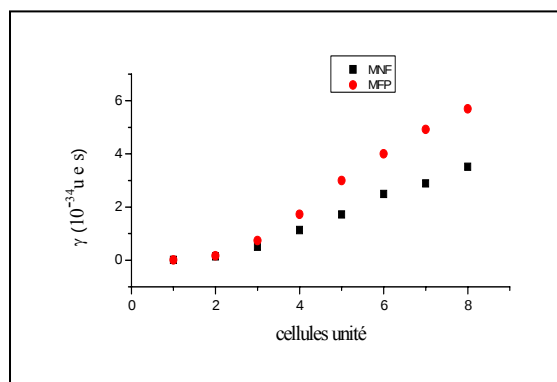
Figure 4. Courbes de variation de α en fonction du nombre n de cellules unité des oligofuranes Cis (I), Trans (II), oligopyrroles Cis (III), Trans (IV) et des oligothiophènes Cis (V) et Trans (VI).



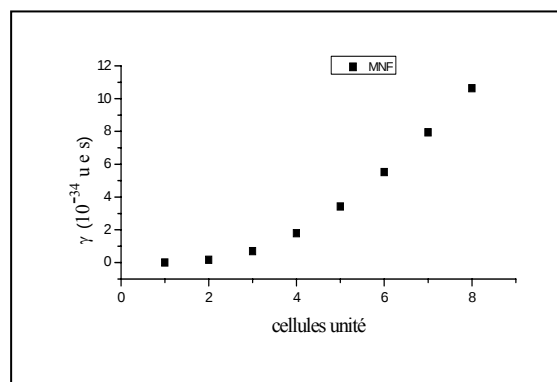
(I)



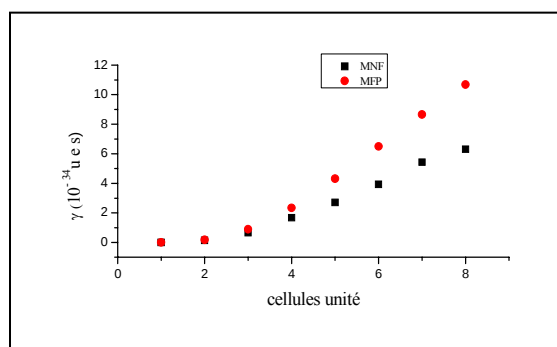
(II)



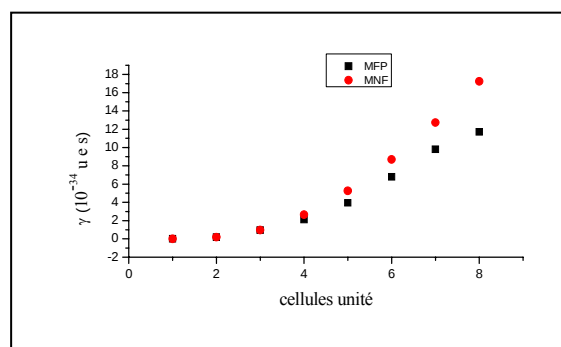
(III)



(IV)



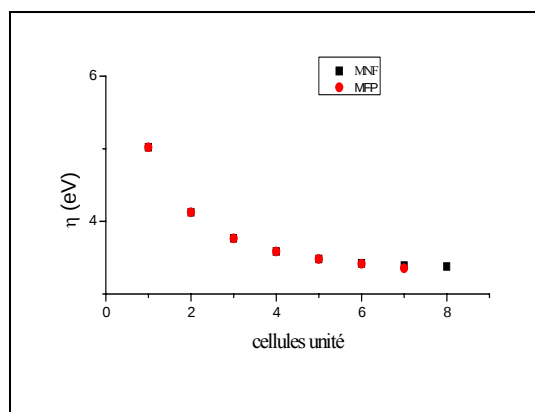
(V)



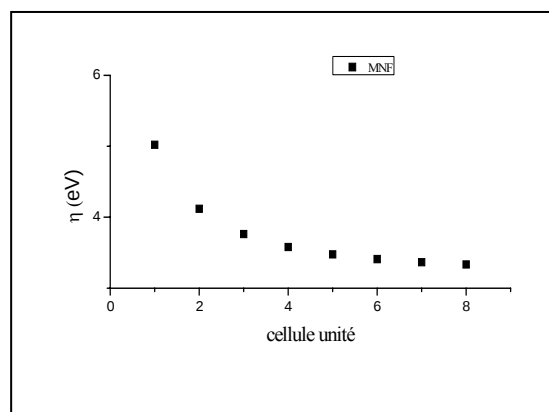
(VI)

MNF: molécules non figées.
MFP: molécules figées planes.

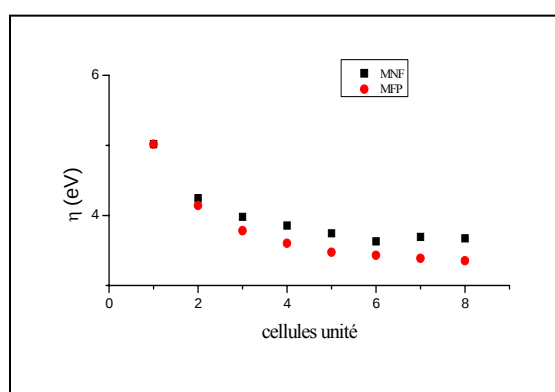
Figure 5. Courbes de variation de γ en fonction du nombre n de cellules unité des oligofuranes Cis (I), Trans (II), oligopyrroles Cis (III), Trans (IV) et des oligothiophène Cis (V) et Trans (VI).



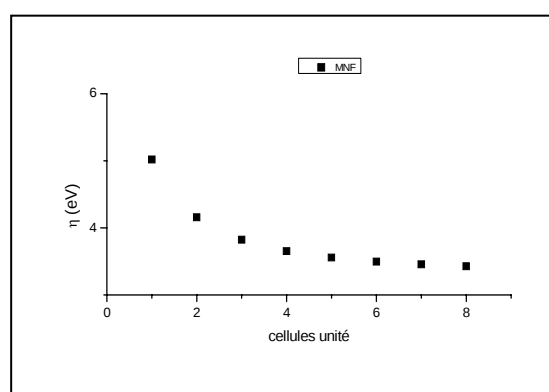
(I)



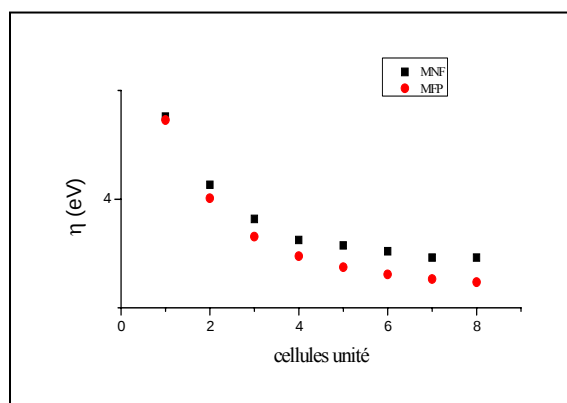
(II)



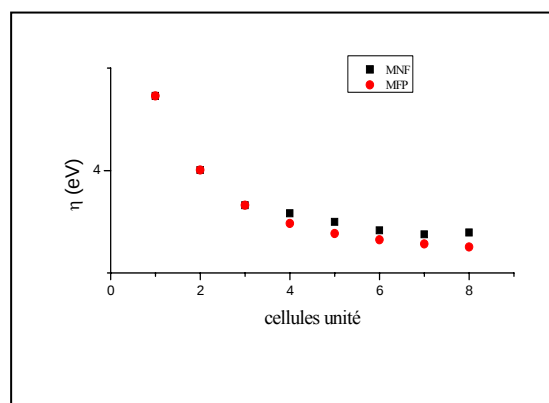
(III)



(IV)



(V)



(VI)

MNF: molécules non figées.
MFP: molécules figées planes.

Figure 6. Courbes de variation de η en fonction du nombre n de cellules unité des oligofuranes Cis (I), Trans (II), oligopyrroles Cis (III), Trans (IV) et des oligothiophène Cis (V) et Trans (VI).

IV.6. Comparaison entre les propriétés optiques des oligomères

Nous avons calculé, les grandeurs électriques des oligofuranes, oligopyrroles et des oligothiophènes. La comparaison de leurs réponses optiques (α et γ) nous mène à faire les constatations suivantes:

- Le classement suivant, par ordre croissant, des polarisabilités α à été obtenu pour les oligomères considérées:

$$\text{oligofurane} < \text{oligopyrrole} < \text{oligothiophène}$$

- La conformation Trans confère à l'oligomère les grandeurs électriques α et γ les plus élevés, comparativement au conformère Cis.
- Les hyperpolarisabilités γ des oligothiophènes sont supérieures à celles des oligofuranes et des oligopyrroles.

Nous concluons que, comme pour les dimères, les réponses optiques des oligothiophènes sont plus importantes que celles des oligofuranes et des oligopyrroles. Les oligofuranes semblent être les candidats ONL les moins performants.

V. Prédiction des propriétés optiques des polymères

D'après les résultats obtenus pour tous les oligomères avec le modèle théorique AM1, nous constatons que les polarisabilités α et γ évoluent non linéairement avec l'allongement de la chaîne polymère. L'influence de l'allongement de cette chaîne va vers une saturation. Comme le logiciel utilisé (CHEM3D) ne permet pas le calcul des grandeurs électriques des polymères, nous avons développé la grandeur électrique normalisée par cellule unité $P(n)$ ($P(n) = \alpha/n$ ou γ/n), en une série polynomiale de puissances en $1/n$, pour pouvoir étudier ce phénomène de saturation. Ce développement s'écrit sous la forme:

$$\left\{ \begin{array}{l} P(n) = a_M n^{-M} + a_{(M-1)} n^{-(M-1)} + \dots + a_2 n^{-2} + a_1 n^{-1} + a_0. \\ \lim_{n \rightarrow \infty} P(n) = a_0 \end{array} \right.$$

M est l'ordre du polynôme.

n est le nombre de cellules unité.

a_M sont les coefficients du polynôme.

a_0 est la grandeur électrique normalisée par cellule unité du polymère ($n \rightarrow \infty$).

Les coefficients et l'ordre du polynôme sont calculés en utilisant le programme POLYNOME basé sur la méthode des moindres carrés généralisée. Cette grandeur électrique $P(n)$ tendra vers la valeur a_0 , dans la limite de la chaîne infinie, c'est à dire, dans le cas du polymère correspondant à l'oligomère étudié.

Dans le **tableau 11**, sont rassemblées les valeurs de la grandeur électrique $P(n)$ ($P(n) = \alpha/n$ ou γ/n) du polymère et de l'oligomère le plus long pour les trois composés étudiés aussi bien dans la conformation Cis que dans la conformation Trans.

Tableau 11. Valeurs normalisées par cellule unité, des polarisabilités $(\alpha/n)_{\text{polymère}}$ et $(\alpha/n)_{\text{oligomère}}$ (en ua) et des hyperpolarisabilités $(\gamma/n)_{\text{polymère}}$ et $(\gamma/n)_{\text{oligomère}}$ (en 10^{-36} ues) des polymères et oligomères les plus longs.

	polyfurane		polypyrrole		polythiophène	
	Cis	Trans	Cis	Trans	Cis	Trans
$(\alpha/n)_{\text{polymère}}^*$	49.50	66.90	58.22	72.02	72.65	79.30
$(\alpha/n)_{\text{oligomère}}^*$	50.17	58.90	53.15	60.51	65.46	70.34
$(\gamma/n)_{\text{polymère}}^*$	0.67	4.58	0.65	1.69	1.43	2.12
$(\gamma/n)_{\text{oligomère}}^*$	0.45	1.60	0.44	1.33	0.79	1.46
$(\alpha/n)_{\text{polymère}}^{**}$	58.94	----	64.27	----	78.67	89.85
$(\alpha/n)_{\text{oligomère}}^{**}$	52.88	----	57.28	----	69.64	73.68
$(\gamma/n)_{\text{polymère}}^{**}$	0.81	----	1.09	----	2.63	6.10
$(\gamma/n)_{\text{oligomère}}^{**}$	0.54	----	0.71	----	1.34	2.15

* propriétés électriques des polymères de géométrie complètement optimisée.

** propriétés électriques des polymères de géométrie figée plane.

L'examen des valeurs de ce **tableau 11** nous mène à faire les constatations suivantes:

- Les polarisabilités α et γ des polymères de conformation Trans sont plus élevées que celles de leurs homologues Cis.

- Le même classement, par ordre croissant, des polarisabilités α a été obtenu, pour les conformations Cis et Trans (géométries figées et optimisées) :
polyfurane < polypyrrole < polythiophène.
- La contrainte de planéité entraîne une augmentation des polarisabilités α et γ , probablement due à une délocalisation maximale des électrons du système π conjugué.
- La comparaison entre les polarisabilités α et γ des polymères de géométrie plane (figées et optimisées) nous mène à conclure que les réponses ONL du polythiophène sont plus importantes que celles du polyfurane et du polypyrrole, alors que pour les géométries optimales, nous remarquons que l'hyperpolarisabilité γ du polyfurane Trans est la plus élevée.

Otto et al. [7] ont calculé les polarisabilités statiques α pour le polyfurane, le polypyrrole et le polythiophène de géométrie plane et de conformation Trans. Pour cela, ils utilisèrent la méthode ab initio (HFCO: Hartree-Fock Crystal Orbital) [7] combinée avec la technique des perturbations finies [8]. L'évolution de la polarisabilité, pour les polymères de géométrie plane Trans, telle qu'elle est estimée par nos calculs AM1/TDHF est analogue à celle prédite par ces calculs ab initio.

VI. Comparaison entre les propriétés optiques des polymères et celles des oligomères correspondants

Afin de comparer entre les polarisabilités α/n et γ/n des polymères avec celles des polarisabilités des oligomères correspondants, nous avons développé les relations suivantes :

$$\left(\frac{\alpha}{n} \right)_{\text{polymère}} = x \left(\frac{\alpha}{n} \right)_{\text{oligomère}}$$

et

$$\left(\frac{\gamma}{n} \right)_{\text{polymère}} = x \left(\frac{\gamma}{n} \right)_{\text{oligomère}}$$

$\left(\frac{\alpha}{n}\right)_{\text{oligomère}}$ et $\left(\frac{\gamma}{n}\right)_{\text{oligomère}}$ représentent respectivement, les polarisabilités et les

hyperpolarisabilités normalisées par cellule unité, des oligomères les plus long.

Dans le **tableau 12**, nous avons rassemblé les valeurs des facteurs de proportionnalité x entre les grandeurs électriques $P(n)$ des polymères et celles des oligomères les plus longs.

Tableau 12. Valeurs des facteurs de proportionnalité x entre les grandeurs électriques $P(n)$ des polymères et celles des oligomères les plus longs.

	polyfurane		polypyrrole		polythiophène	
	Cis	Trans	Cis	Trans	Cis	Trans
$(\alpha/n)^*$	0.99	1.13	1.09	1.19	1.11	1.13
$(\gamma/n)^*$	1.49	2.86	1.48	1.27	1.81	1.45
$(\alpha/n)^{**}$	1.11	----	1.12	----	1.13	1.22
$(\gamma/n)^{**}$	1.5	----	1.53	----	1.96	2.84

L'exploitation du **tableau 12** nous permet d'écrire les relations suivantes:

$0.99 < x < 1.22$ pour les polarisabilités (α/n) .

$1.27 < x < 2.86$ pour les hyperpolarisabilités (γ/n) .

D'après les valeurs obtenues pour x et rassemblées dans le **tableau 12**, nous constatons que la polarisabilité linéaire (α/n) sature pratiquement à huit cellules unité, pour les trois types d'oligomères étudiés de conformation Cis ou Trans. Quant à l'hyperpolarisabilité (γ/n) prédite pour le polymère, elle est environ trois fois plus élevée que celle de l'oligomère le plus long, et cela, dans les seuls cas du polyfurane et polythiophène de conformation Trans et de géométrie plane. Pour le polypyrrole de conformation Trans, la valeur obtenue pour le polymère est équivalente à celle de l'oligomère le plus long, contenant huit cellules unité, ce qui laisse supposer que la grandeur (γ/n) commence à saturer à cette longueur de chaîne.

VII. Conclusion

La méthode semi-empirique AM1/TDHF a été utilisée pour l'étude des polarisabilités statiques α , et les hyperpolarisabilités β et γ des oligofuranes, oligopyrroles et oligothiophènes ayant un nombre n de cellules unité allant de 2 à 8, selon un enchaînement α - α' . Pour tous ces composés, nous avons calculé les propriétés électriques, le paramètre de dureté et l'enthalpie de formation, et cela, aussi bien pour les géométries optimisées que pour les géométries figées planes des conformères Cis et Trans.

Le calcul des polarisabilités montre que α et γ augmentent avec l'allongement de la chaîne et la contrainte de planéité, et sont inversement proportionnelles au paramètre de dureté η . Par ailleurs, les variations des valeurs de l'hyperpolarisabilité β et du moment dipolaire μ , dues à ces deux facteurs, sont importantes et non monotones. Les conformères Trans ont été trouvés plus stables que leurs homologues Cis et leurs polarisabilités α et leurs hyperpolarisabilités γ sont plus élevées. Quant aux hyperpolarisabilités β correspondant aux oligomères de géométrie générée à partir de la conformation Trans, elles suivent la même évolution que les moments dipolaires. Enfin, nous pouvons conclure que les réponses ONL des oligothiophènes sont plus importantes que celles des oligofuranes et des oligopyrroles.

D'autre part, le traitement des résultats obtenus pour tous ces oligomères avec un modèle théorique, se présentant, sous la forme d'un développement polynomial en une série de puissances en $1/n$, nous a permis de prédire les grandeurs optiques des polymères correspondants, grandeurs non produites par le logiciel utilisé (Chem3D). Nous en déduisons que la polarisabilité linéaire (α/n) sature pratiquement à huit cellules unité, et cela, pour les trois types d'oligomères étudiés de conformation Cis ou Trans. Cependant, l'hyperpolarisabilité (γ/n) du polymère est environ trois fois plus élevée que celle de l'oligomère le plus long, dans le cas du polyfurane et polythiophène de conformation Trans et de géométrie plane. Quant au polypyrrole de conformation Trans, des valeurs équivalentes ont été trouvées pour le polymère et l'oligomère le plus long, ce qui nous permet de dire que nous sommes, déjà à ce stade, en présence d'un début de saturation.

Bibliographie

- [1] J. Hellberg, T. Remonen, J. Slätt, *Synth. Met.*, **101** (1999) 107
- [2] Chem3D Ultra5.0, Avril, 1999; J. J. P. Stewart, CS MOPAC Pro, (Fujitsu, Ltd.), (2001)
- [3] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. P. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 3902
- [4] CS MOPAC Pro, version modifiée de MOPAC93 (J. J. P. Stewart, (Fujitsu, Tokyo, Japan), 1993) implémentée dans Chem3D
- [5] H. Sekino, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **85** (1986) 976
- [6] S. P. Karna, M. Dupuis, *J. Comp. Chem.*, **12** (1991) 487
- [7] P. Otto, A. Martinez, A. Czaja, *J. Chem. Phys.*, **117** (2002) 1908
- [8] J. A. Pople, J. W. McIver Jr, N. S. Ostlund, *J. Chem. Phys.*, **49** (1968) 2960

Conclusion Générale

La méthode semi-empirique AM1/TDHF a été utilisée pour l'étude des polarisabilités statiques α , et des hyperpolarisabilités β et γ de composés hétérocycliques.

Les résultats obtenus pour les hétérocycles à cinq et six sommets montrent que, pour une même série d'hétérocycles, la polarisabilité α est corrélée et varie dans le même sens que la chaleur de formation. Elle est d'autant plus élevée que le volume de l'hétéroatome est important et donc que la mobilité des électrons périphériques est grande. Par ailleurs, nous constatons que les valeurs du paramètre de dureté η sont inversement proportionnelles à la polarisabilité α , et que β et γ évoluent dans le même sens. Quant aux valeurs des paramètres structuraux (A-facteur de Julg et Δr -alternance de liaisons) et des énergies des orbitales frontières (HOMO et LUMO), elles ne semblent pas être corrélées aux grandeurs électriques (μ , α , β et γ).

Nous nous sommes ensuite intéressés, en particulier, au pyrrole, furane et thiophène que nous avons considérés comme des cellules unité de dimères et d'oligomères étudiés. Le calcul des propriétés électriques du bifurane, bipyrrrole et du bithiophène, en vue de trouver une relation structure-activité, montre que les polarisabilités α et γ des trois dimères suivent la même évolution, lors d'une rotation d'un angle θ autour de la liaison intercyclique. Cependant, la variation de β en fonction de θ n'est pas monotone. Quant aux grandeurs électriques α et γ , elles ont été trouvées inversement proportionnelles au paramètre de dureté η .

Nous avons finalement relevé que les polarisabilités α et γ du bithiophène sont plus importantes que celles du bifurane et du bipyrrrole. Alors que le bipyrrrole possède les hyperpolarisabilités β et les moments dipolaires μ les plus élevés. Nous concluons que le bifurane est le candidat ONL le moins performant.

Nous nous sommes enfin intéressés à l'étude des propriétés optiques des oligofuranes, oligopyrroles et oligothiophènes. Le calcul des polarisabilités montre que α et γ augmentent avec l'allongement de la chaîne et la planéité, et sont inversement proportionnelles au paramètre de dureté η . Par ailleurs, les variations de

l'hyperpolarisabilité β et du moment dipolaire μ , dues à ces deux facteurs, sont importantes et non monotones. Les conformères Trans ont été trouvés plus stables que leurs homologues Cis et leurs polarisabilités α et leurs hyperpolarisabilités γ sont plus élevées. Les valeurs des hyperpolarisabilités β correspondant aux oligomères de géométrie générée à partir de la conformation Trans, suivent la même évolution que les moments dipolaires. Enfin, il a été constaté que les réponses optiques des oligothiophènes sont plus importantes que celles des oligofuranes et des oligopyrroles. Le traitement des résultats obtenus pour tous ces oligomères avec un modèle théorique, se présentant sous la forme d'un développement polynomial en une série de puissances en $1/n$, nous a permis de prédire les grandeurs optiques des polymères correspondants, grandeurs non produites par le logiciel utilisé (Chem3D).

Ce travail aura permis d'étudier l'évolution des polarisabilités et des hyperpolarisabilités, dans plusieurs séries de composés hétérocycliques. Plusieurs effets ont été étudiés tels que celui de la substitution de l'hétéroatome X dans les monomères, celui de l'angle de rotation intercyclique dans les dimères, et ceux de l'allongement de la chaîne oligomère, de la conformation (Cis ou Trans) et de la contrainte de la planéité dans les oligomères. Les résultats obtenus pour ces derniers composés ont servi à prédire les grandeurs électriques des polymères correspondants.

Tous les résultats théoriques obtenus, à l'issue de ce travail, pourraient intéresser les chercheurs qui œuvrent en vue de l'élaboration de matériaux nouveaux pouvant être utilisés dans le domaine de l'optique linéaire et non linéaire.

En perspective, nous comptons aborder l'étude des grandeurs électriques de composés organométalliques, riches en électrons et donc très prometteurs. L'utilisation de méthodes de type DFT, dans ce cas, semble plus appropriée en raison de la présence, de métaux riches en électrons d, qui nécessiterait une meilleure prise en compte de la corrélation électronique.

Annexe

A.I. Facteurs de conversion des unités d'énergie et des grandeurs électriques moléculaires

Energie:	1 ua = 23.061 x 27.2107 Kcal
Champ électrique ξ :	1 ua = 51.4257 V/m
Moment dipolaire μ :	1 ua = 2.541563 Debyes
Polarisabilité α :	1 ua = 0.1418 Å ³ = 0.296352 10 ⁻²⁴ ues
Hyperpolarisabilité β :	1 ua = 8.6571 10 ⁻³³ ues
Hyperpolarisabilité γ :	1 ua = 5.05116 10 ⁻⁴⁰ ues

A.II. Grandeurs optiques moléculaires calculées par Chem3D

En utilisant le mot clé POLAR, il est possible d'accéder aux grandeurs optiques α , β et γ citées dans le tableau suivant:

Type of Phenomenon	Symbol
Frequency Dependent Polarizability	$\alpha (-\omega;\omega)$
Second Harmonic Generation (SHG)	$\beta (-2\omega;\omega,\omega)$
Electrooptic Pockels Effect (EOP)	$\beta (-\omega;0, \omega)$
Optical Rectification (OR)	$\beta (0;-\omega,\omega)$
Third Harmonic Generation (THG)	$\gamma (-3\omega;\omega,\omega,\omega)$
DC-EFISH	$\gamma (-2\omega;0,\omega,\omega)$
Optical Kerr Effect (OKE)	$\gamma (-\omega;0,0,\omega)$
Intensity Dependent Refractive Index (IDRI)	$\gamma (-\omega;\omega,-\omega,\omega)$

Exemples d'utilisation du mot clé POLAR

Pour calculer les grandeurs ONL à 1.0 eV, le mot clé POLAR s'utilise ainsi:

POLAR(IWFLB=0,E=(1.),BETA=0,GAMMA=1,TOL=1.D-3,MAXITU=500,MAXITA=150,BTOL=1.D-3)

IWFLB=n type de calcul de β à effectuer. Cette variable est importante dans le cas où un calcul itératif de β est choisi.

IWFLB=0 pour le calcul de β statique (valeur prise par défaut).

IWFLB=1 pour le calcul de β SHG

IWFLB=2 pour le calcul de β EOP

IWFLB=3 pour le calcul de β OR

E=(n1, n2, n3, ...) valeurs en eV de l'énergie de la radiation utilisée.

10 énergies différentes peuvent être spécifiées à la fois. Les valeurs prises par défaut sont 0.0, 0.25, et 0.50 eV.

BETA=n calcul du β de type n.

BETA=0 pour le calcul de β statique (valeur prise par défaut).

BETA=1 pour le calcul itératif du β choisi par IWFLB.

BETA=-1 pour le calcul non itératif de β SHG.

BETA=-2 pour le calcul non itératif de β EOP

BETA=-3 pour le calcul non itératif de β OR

GAMMA=n calcul du γ de type n.

GAMMA=0 pas de calcul de γ

GAMMA=1 pour le calcul de γ THG (valeur prise par défaut)

GAMMA=2 pour le calcul de γ DC-EFISH

GAMMA=3 pour le calcul de γ IDRI

GAMMA=4 pour le calcul de γ OKE

MAXITU=nnn, nombre maximum d'itérations pour le calcul de β (500 par défaut).

MAXITA=nnn, nombre maximum d'itérations pour le calcul de α (150 par défaut).

TOL=n.nn, critère de convergence pour le calcul de α (0.001 par défaut).

BTOL=n.nn, critère de convergence pour le calcul de β (0.001 par défaut).

A.III. Unités utilisées par Chem3D

Moment dipolaire (μ): Debye

Polarisabilité (α): (Unité atomique)³ ou (Angstroms)³.

$$1 \text{ au}^3 = (0.529)^3 \text{ Angstroms}^3$$

Hyperpolarisabilité de premier ordre (β): esu ou (unité atomique)⁵ et
(Angstroms)⁵.

L'analyse dimensionnelle de β indique qu'elle possède une unité de:

moment dipolaire³/énergie², soit donc, en unités atomiques:

$$\beta = e^3 a_0^3 / E_h^2$$

où a_0 est le rayon de Bohr et E_h l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène (Hartree). En substituant E_h (Hartree) = e^2/a_0 , nous obtiendrons:

$$\beta = e^3 a_0^3 / (e^2/a_0)^2 = a_0^5 / e$$

► En unités électrostatique esu, l'hyperpolarisabilité β est donnée en:

$$\text{cm}^5 \text{statcoulomb}^{-1} \text{ qui équivaut à } \text{cm}^5 \text{esu}^{-1}.$$

Très souvent, ces unités sont simplement indiquées par esu.

Le facteur de conversion entre ues et ua est comme suit:

$$1 \text{ unité atomique} = (a_0^5/e) (0.529 \times 10^{-8} \text{cm}/a_0)^5 (e/4.803 \times 10^{-10} \text{esu})$$

$$\text{ou} \quad 1 \text{ unité atomique} = 8.641 \times 10^{-33} \text{ cm}^5 \cdot \text{esu}^{-1}$$

► En unités SI, 1 unité atomique = $3.206 \times 10^{-53} \text{ C}^3 \text{m}^3 \text{J}^{-2} = 2.693 \times 10^{20} \text{ cm}^5 \text{esu}^{-1}$

Hyperpolarisabilité de second-ordre (γ): esu.