



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

Faculté de Chimie

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER

En: **Chimie**

Spécialité: **Chimie Physique et Théorique**

Par: **Yazid BITAR**

Sujet

Etude Théorique des Propriétés d'Optique Linéaire et Non Linéaire de Composés Octupolaires

Soutenu le 02/10/2005, devant le Jury suivant:

Mr Ab. DAHMANI	Professeur	U.S.T.H.B.	Président
Mlle D. HAMMOUTENE	Maître de Conférences	U.S.T.H.B.	Directeur de Thèse
Mr A. BOUCEKKINE	Professeur	Univ. Rennes1	Examineur
Mme A. HASSANI	Professeur	E.N.S. Kouba	Examineur
Mr M. NAIT ACHOUR	Maître de Conférences	U.S.T.H.B.	Examineur

A ma mère,

A mes frères,

A mes amis,

A tous ceux qui me sont chers.

Avant – Propos

Ce travail a été réalisé à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumédiène (USTHB), au Laboratoire de Thermodynamique et Modélisation Moléculaire de la Faculté de Chimie, dirigé par Monsieur le Professeur Ahmed AIT KACI. Je lui exprime mes vifs remerciements pour sa bienveillance.

Je tiens à remercier tout particulièrement Mademoiselle Dalila HAMMOUTENE, Maître de Conférences à l'USTHB, qui a dirigé ce travail et qui m'a aidé à l'accomplir. A aucun moment, elle n'a cessé de me prodiguer encouragements et conseils judicieux conformes à la démarche scientifique. Je lui exprime ma très profonde et sincère gratitude.

Je remercie très vivement, Monsieur Abdellah DAHMANI, Professeur à l'USTHB, pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de cette thèse.

Je suis très honoré de compter parmi les membres du Jury, Monsieur Abdou BOUCEKKINE, Professeur à l'Université de Rennes1. Je le remercie vivement pour l'intérêt qu'il a toujours manifesté à ce travail et pour sa fructueuse collaboration.

Je remercie vivement Madame Aïcha HASSANI, Professeur à l'ENS de Kouba, qui s'est intéressée à ce travail et qui a bien voulu participer à ce jury.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur Madjid NAIT ACHOUR, Maître de Conférences à l'USTHB, pour l'intérêt qu'il a bien voulu témoigner à ce travail en acceptant de participer au jury.

Je tiens à exprimer toute ma sympathie à tous les membres du groupe de Chimie Théorique de notre Laboratoire: Mesdames Sema DJENNANE, Yamina AKACEM, Nadia DJEBRA, Nabila GUECHETOULI, Souhila BOUNAB, Mesdemoiselles Nabila ACHOUI, Zohra CHIKH, Fatima IBERSIENE, Karima ZAILOUA et Messieurs Hacène MEGHEZZI, Réda BELMECHERI, Abd ElKader LADJARAFI, Mohamed Ali BENMENSOUR et Mansour AZZAIEZ qui ont toujours su maintenir une bonne ambiance de travail.

Je tiens à rendre un grand hommage à feu Madame Nabila Suad LOKBANI-AZZOUZ. Qu'elle repose en paix.

Je remercie également tous les membre du Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire (LCSIM) de l'Université de Rennes1 pour leur accueil chaleureux durant mon séjour à Rennes.

Je remercie Madame la Doyenne, tous les membres de la Direction de la Faculté de Chimie, ainsi que les Enseignants, le personnel administratif et technique pour leur bienveillance.

Je remercie enfin les autorités universitaires de l'USTHB pour avoir mis, à notre disposition, les moyens nécessaires à la réalisation de ce travail.

Liste des abréviations utilisées

AM1: Austin Model 1
CGTO: Contracted Gaussian Type Orbitals
CNDO: Complete Neglect of Differential Overlap
CPHF: Coupled Perturbed Hartree-Fock method
dc-OR: Direct Current Optical Rectification
dee: diéthynyléthène
EFISH: Electric Field Induced Second Harmonic generation
Exp: Experimental
FF: Finite Field method
HF: Hartree-Fock
HFR: Hartree-Fock-Roothaan
HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital
HRS: Hyper Rayleigh Scattering
HYF: Hybridization Factor
GTO: Gaussian Type Orbitals
IDRI: Intensity Dependent Refractive Index
INDO: Intermediate Neglect of Differential Overlap
Laser: Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
LCAO: Linear Combination of Atomic Orbitals
LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MINDO: Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap
MN: Mataga-Nishimoto
MNDO: Modified Neglect of Diatomic Differential Overlap
MOPAC: Molecular Orbital PACKage
MP2: second order Møller-Plesset theory
NDDO: Neglect of Diatomic Differential Overlap
NPP: p-Nitrobenzène Prolinol
OA: Orbitale Atomique
OM: Orbitale Moléculaire

ONL: Optique Non Linéaire
POM: 3-Methyl, 4-nitroPyridine-1-Oxide
PM3: Parametric Method 3
pNA : p-NitroAniline
RDN: Recouvrement Différentiel Nul
Rx: Rayons X
SCF: Self Consistent Field
SCF-CI: Self Consistent Field – Configuration Interaction
SHG: Second Harmonic Generation
STO: Slater Type Orbitals
TATB: 1,3,5-TriAmino-2,4,6-TrinitroBenzène.
TDHF: Time Dependent Hartree-Fock
THG: Third Harmonic Generation
ua: unités atomiques
ues: unités électrostatiques
UV/Vis: Ultra Violet/Visible
ZDO: Zero Differential Overlap

SOMMAIRE

Liste des abréviations utilisées.....	1
I. Introduction générale	4
Références bibliographiques.....	8
II. Phénomène d'optique non linéaire	
I. Définition de l'optique non linéaire.....	11
II. Grandeurs macroscopiques.....	11
1. La susceptibilité linéaire d'ordre 1, $\chi^{(1)}$	12
2. La susceptibilité non linéaire d'ordre 2, $\chi^{(2)}$	12
2.1. Symétrie d'inversion.....	12
3. La susceptibilité non linéaire d'ordre 3, $\chi^{(3)}$	13
III. Grandeurs microscopiques.....	13
IV. Propriétés de symétrie.....	14
V. Relations entre susceptibilités et polarisabilités.....	16
Références bibliographiques.....	17
III. Méthodologie	
I. La résolution de l'équation de Schrödinger.....	19
1. Introduction.....	19
2. Le modèle de Hartree-Fock.....	21
3. Les équations de Roothaan et Hall.....	23
II. Les méthodes rigoureuses (ab initio).....	25
1. Choix de la base.....	25
1.1. Les bases d'orbitales de Slater (STO).....	25
1.2. Les bases de gaussiennes (GTO).....	26
1.3. Les fonctions contractées (CGTO).....	27
1.4. Les bases de Pople.....	28
1.5. Les fonctions de polarisation.....	28
1.6. Les fonctions diffuses.....	28
2. Les méthodes post-SCF.....	28
2.1. Intéraction de configurations (IC).....	29
2.2. La méthode de Møller-Plesset (MP).....	29
2.2.1. Correction de l'énergie au premier ordre.....	30
2.2.2. Correction de l'énergie au second ordre.....	31
2.2.3. Correction de l'énergie au troisième ordre.....	31
2.2.4. Correction de l'énergie au quatrième ordre.....	31

III. La résolution des équations de Hartree-Fock-Roothaan dans le cadre semi-empirique.....	31
1. Formulation mathématique des méthodes semi-empiriques.....	32
1.1. Approximation ZDO.....	33
1.2. Approximation CNDO.....	34
1.3. Approximation INDO.....	34
1.4. Approximation NDDO.....	34
2. Formalisme de l'approximation NDDO dans les équations de Roothaan et Hall.....	35
2.1. Formulation de l'approximation NDDO.....	35
2.2. Matrice des recouvrements.....	35
2.3. Matrice de Fock.....	36
2.3.1. Matrice hamiltonienne monoélectronique de cœur.....	36
2.3.2. Matrice des répulsions biélectroniques.....	38
3. Formalisme de la méthode MNDO.....	39
3.1. Paramétrisation MNDO.....	41
3.1.1. Intégrales biélectroniques monocentriques.....	43
3.1.2. Intégrales biélectroniques bicentriques.....	43
3.1.3. Intégrales monocentriques monoélectroniques de cœur...	45
3.1.4. Intégrales de résonance de cœur.....	45
3.1.5. Intégrales des recouvrements.....	45
3.1.6. Intégrales d'attraction monoélectroniques bicentriques...	46
3.1.7. Intégrales des répulsions entre cœurs.....	46
3.1.8. Grandeurs énergétiques.....	47
3.1.9. Moment dipolaire.....	47
3.2. Paramétrisation AM1.....	49
3.3. Paramétrisation PM3.....	51
Références bibliographiques.....	53

IV. Méthodes de calcul des propriétés moléculaires

Partie A

Méthode des perturbations finies (FF)

I. Introduction.....	60
II. Théorème de Hellmann-Feynman.....	61
III. Expressions analytiques des composantes du moment dipolaire μ° et des éléments des tenseurs α , β et γ	64
Références bibliographiques.....	69

Partie B

Méthode des perturbations couplées (TDHF)

I. Introduction.....	71
II. Modèle théorique.....	71
III. Equations CPHF.....	75
IV. Equations de normalisation.....	75
V. Matrice densité.....	77
VI. Solution itérative des équations CPHF.....	79
VII. Calcul non itératif des hyperpolarisabilités.....	80
Références bibliographiques.....	81

V. Résultats et discussion

Introduction.....	83
Références bibliographiques.....	85

Partie A

Le TATB: prototype des composés octupolaires

I. Introduction.....	88
II. Résultats et discussion.....	90
Références bibliographiques.....	92

Partie B

Benzènes hexasubstitués dérivés du TATB et analogues dipolaires

I. Introduction.....	94
II. Molécules étudiées.....	94
III. Méthode de calcul.....	96
IV. Résultats et discussion.....	96
1. Structures géométriques et électroniques.....	98
2. Effet de dispersion.....	98
3. Isomérisme et effet de substitution.....	100
4. Comparaison entre composés octupolaires et analogues dipolaires.....	100
5. Effet de l'allongement de la chaîne.....	102
V. Conclusion.....	102
Références bibliographiques.....	104

Partie C

Benzènes trisubstitués et analogues triaziniques

I. Introduction.....	106
II. Molécules étudiées.....	107
III. Méthode de calcul.....	107
IV. Résultats et discussion.....	109
1. Structures géométriques.....	109
2. Energies HOMO, LUMO et $\text{gap} \text{HOMO-LUMO} $	112
3. Effet de dispersion.....	112
4. Effet de la substitution avec un groupement donneur.....	113
5. Effet de la nature du noyau central.....	113
6. Comparaison avec les résultats expérimentaux.....	115
V. Conclusion.....	116
Références bibliographiques.....	117

Partie D

1,3,5-Tricyanobenzènes Trisubstitués avec des Chaînes Aliphatiques Fonctionnalisées

I. Introduction.....	119
II. Molécules étudiées.....	119
III. Méthode de calcul.....	121
IV. Résultats et discussion.....	121
1. Structures géométriques et électroniques.....	123
2. Alternances de liaison.....	123
3. Effet de dispersion.....	126
4. Effet de la nature de la chaîne carbonée.....	126
5. Effet de la substitution par un groupement donneur.....	127
6. Comparaison avec les résultats ab initio (HF/6-31G).....	127
V. Conclusion.....	128
Références bibliographiques.....	129

Conclusion générale.....	132
---------------------------------	------------

Annexe

A.I. Facteurs de conversion des unités d'énergie et des grandeurs électriques moléculaires.....	136
A.II. Grandeurs optiques moléculaires calculées par Chem3D.....	136
A.III. Unités utilisées par Chem3D.....	137

L'étude du phénomène d'optique non linéaire (ONL) a été rendue possible grâce à l'existence de sources lumineuses très intenses, que sont les lasers. Depuis leur apparition en 1959, beaucoup de progrès a 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 second harmonique est le phénomène ONL qui fut observé pour la première fois en 1961 par Franken et coll. [1]. Ils envoyèrent 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 ($\lambda = 0.34 \mu\text{m}$).

Les matériaux les plus étudiés ont d'abord été des inorganiques tels que le niobate de lithium (LiNbO_3), le titanate de barium (TiBaO_3), le borate de barium (connu sous le nom de BBO) et le dideutérophosphate de potassium (connu sous le nom de KDP). Récemment, les recherches se sont concentrées sur les matériaux organiques comme une voie très prometteuse pour leur utilisation en électro-optique (accroissement des densités de stockage et des débits requis par les systèmes d'information), et cela, grâce aux différents avantages qu'ils présentent, comparativement à leurs concurrents inorganiques:

- faible coût potentiel,
- facilité de synthèse et de mise en forme,
- grande variabilité des structures chimiques permettant la conception de matériaux multifonctionnels,
- bonne stabilité thermique et chimique,
- faible constante diélectrique,..., etc.

Cependant, des limitations restent encore à vaincre: elles sont dues à des taux d'impuretés encore trop élevés.

Parmi les matériaux organiques les plus étudiés, citons les molécules à transfert de charge intramoléculaire, découvertes pour la première fois, en 1970, par Davydov et coll. [2] et qui présentent, le plus souvent, des valeurs d'hyperpolarisabilités moléculaires remarquables. Elles sont de type D- π -A, où les groupements donneurs (D) et accepteurs (A) d'électrons sont reliés par un système π -conjugué. De telles molécules présentent des structures dipolaires anisotropiques, tels que les dérivés de la para-nitroaniline (pNA), les stilbènes bisubstitués et les polyènes de type push-pull. Bien que ces structures moléculaires soient dotées de propriétés optiques non linéaires importantes, il a été observé qu'à l'état cristallin, elles présentent parfois quelques inconvénients qui limitent leur utilisation [3]:

- les molécules fortement dipolaires ont tendance à cristalliser facilement dans des mailles centrosymétriques afin de minimiser les interactions dipôle-dipôle.
- la cristallisation en une matrice ordonnée n'est pas toujours évidente, à cause de la formation d'agrégats.
- le domaine d'application d'un matériau cristallin électro-optique (composé de molécules polaires alignées) est souvent restreint en raison de la forte anisotropie de la structure.

La maîtrise de la non-centrosymétrie dans l'état solide organique a abouti à la découverte du POM [4], dérivé nitré de pyridine-N-oxyde, qui présente la particularité d'avoir un moment dipolaire quasi nul sensé favoriser l'empilement non-centrosymétrique dans le cristal. Le POM fut ainsi l'un des premiers matériaux organiques ONL spécifiquement conçu pour le doublement de fréquence laser. Les travaux se sont ensuite poursuivis en exploitant la chiralité moléculaire comme inducteur de non-centrosymétrie. Associée à une reconnaissance moléculaire par liaison hydrogène, cela a conduit à la découverte du NPP (N-4-nitrophénylprolinol) [5], matériau doubleur de fréquence bien plus performant que le POM. Découverts il y a 25 ans, POM et NPP ont donné le coup d'envoi à des recherches de plus en plus sophistiquées sur les molécules et matériaux à propriétés photoniques spécifiques, pour lesquelles la collaboration entre chimistes et physiciens s'est révélée très féconde.

Au début des années 90, le physicien Zyss [3,6] a suggéré un élargissement des recherches à une catégorie plus diversifiée de molécules présentant des non-linéarités d'origine octupolaire ou plus généralement multipolaire. Il a utilisé la molécule octupolaire 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzène (connue sous le nom de TATB) comme modèle typique caractérisé par un moment dipolaire nul et une symétrie moléculaire plane non centrosymétrique C_{3h} ou D_{3h} . Zyss et coll. ont rapporté que le TATB exhibe une SHG trois fois plus élevée que celle de l'urée [7]. Depuis, beaucoup de recherches ont été dirigées vers l'étude des propriétés optiques non linéaires de molécules octupolaires bi- ou tridimensionnelles de symétrie D_2 , D_3 ou Td [8,9]. Plusieurs modèles théoriques ont été alors proposés [10-13].

L'avantage des molécules octupolaires sur les molécules dipolaires, est tel que:

- certains octupoles bidimensionnels ont une grande tendance à cristalliser dans des groupes spatiaux non centrosymétriques [14-16], en raison de l'absence de moment dipolaire permanent.
- la réponse de second harmonique des molécules octupolaires ne dépend donc pas de la polarisation, contrairement aux composés dipolaires [17].
- les hyperpolarisabilités moléculaires des octupoles augmentent de manière monotone avec l'étendue du transfert de charges [11,18]. Par conséquent, pour obtenir des molécules octupolaires ayant une hyperpolarisabilité β élevée, il suffit d'augmenter la force des groupements donneur-accepteur, la longueur de conjugaison et l'énergie des orbitales π .

Les molécules octupolaires étudiées expérimentalement, à nos jours, peuvent être classées par catégorie:

- les molécules hexasubstituées [16,19-21] ou trisubstituées [22-24].
- les entités moléculaires présentant un atome central et ayant une symétrie moléculaire C_3 , tels que le cristal violet (CV) [25,26] et le guanidinium [27].

- les complexes organométalliques tridimensionnels ayant pour atome métallique central le ruthénium Ru(II) [28,29] ou le zinc Zn(II) [30] et pour ligands les dérivés de la 2,2-bipyridine.

Si des valeurs de l'hyperpolarisabilité β de quelques composés octupolaires sont disponibles dans la littérature, il n'en demeure pas moins que leurs polarisabilités α et hyperpolarisabilités γ restent, à ce jour, très rares.

Dans notre travail, nous nous sommes proposés d'entreprendre l'étude des propriétés d'optique linéaire et non linéaire, de plusieurs séries de composés octupolaires appartenant à la catégorie des molécules hexa- et trisubstituées.

La première partie de ce travail sera consacrée à la description du phénomène d'optique non linéaire. Dans la seconde partie, nous donnerons un bref aperçu des méthodes utilisées en chimie quantique. La troisième partie sera consacrée à la description des méthodes de calcul théorique des polarisabilités moléculaires électroniques telles qu'elles sont implémentées dans la chaîne de programmes MOPAC [31,32]. 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.

Références bibliographiques

- [1]- P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, G. Weinreich, Phys.Rev.Lett.,**7**,118,**1961**.
- [2]- B.L. Davydov, L.D. Derkacheva, V.V. Dunina, M.E. Zhabotinskii, V.K. Zolin, L.G. Kreneva, M.A. Samokhina, JETP Lett.,**12**,16,**1970**.
- [3]- J. Zyss, Nonlinear Optics,**1**,3,**1991**.
- [4]- J. Zyss, J.F. Nicoud, A. Coquillay, J.Chem.Phys.,**81**,4160,**1984**.
- [5]- J. Zyss, D.S. Chemla, J.F. Nicoud, J.Chem.Phys.,**74**,4800,**1981**.
- [6]- J. Zyss, I. Ledoux, Chem.Rev., **94**,77,**1994**.
- [7]- I. Ledoux, J. Zyss, J. Siegel, J. Brienne, J.M Lehen, Chem.Phys.Letters ,**172**,440,**1990**.
- [8]- J. Zyss, J.Chem.Phys., **98**,6583,**1993**.
- [9]- C. Dhenault, I. Ledoux, I.D.W. Samuel, J. Zyss, M. Bourgault, H. Le Bozec, Nature,**374**,339,**1995**.
- [10]- M. Joffre, D. Yaron, R.J. Silbey, J. Zyss, J.Chem.Phys.,**97**,5607,**1992**.
- [11]- Y.-K. Lee, S.-J. Jeon, M. Cho, J.Am.Chem.Soc.,**120**,10921,**1998**.
- [12]- H. Lee, S.-Y. An, M. Cho, J.Phys.Chem.B,**103**,4992,**1999**.
- [13]- M. Cho, S.-Y. An, H. Lee, I. Ledoux, J. Zyss, J.Chem.Phys.,**116**,9165,**2002**.
- [14]- V.R. Thalladi, S. Brasselet, H.-C. Weiss, D. Bläser, A.K. Katz, H.L. Carrell, R. Boese, J. Zyss, A. Nangia, G.R. Desiraju, J.Am.Chem.Soc.,**120**,2563,**1998**.
- [15]- B.R. Cho, S.J. Lee, S.H. Lee, K.H. Son, Y.H. Kim, J.-Y. Doo, G.J. Lee, T.I. Kang, Y.K. Lee, M. Cho, S.-J. Jeon, Chem.Mater.,**13**,1438,**2001**.
- [16]- B.R. Cho, S.B. Park, S.J. Lee, K.H. Son, S.H. Lee, M.-J. Lee, J. Yoo, Y.K. Lee, G.J. Lee, T.I. Kang, M. Cho, S.-J. Jeon, J.Am.Chem.Soc.,**123**,6421,**2001**.
- [17]- S. Brasselet, J. Zyss, J.Opt.Soc.Am.B,**15**,257,**1998**.
- [18]- W.-H. Lee, H. Lee, J.-A Kim, J.-H Choi, M. Cho, S.-J. Jeon, B.R. Cho, J.Am.Chem.Soc.,**123**,10658,**2001**.
- [19]- B.R. Cho, S.J. Lee, S.H. Lee, K.H. Son, Y.H. Kim, J.-Y. Doo, G.J. Lee, T.I. Kang, Y.K. Lee, M. Cho, S.-J. Jeon, Chem.Mater.,**13**,1438,**2001**.
- [20]- J.L. Brédas, F. Meyers, B.M. Pierce, J. Zyss, J.Am.Chem.Soc.,**114**,4928,**1992**.

- [21]- B.R. Cho, M.J. Piao, K.H. Son, S.H. Lee, S.J. Yoon, S.-J. Jeon, M. Cho, Chem.Eur.J.,**8**,3907,**2002**.
- [22]- R. Wortmann, C. Glania, P. Krämer, R. Matschiner, J.J. Wolff, S. Kraft, B. Treptow, E. Barbu, D. Längle, G. Görlitz, Chem.Eur.J.,**3**,1765,**1997**.
- [23]- V.R. Thalladi, S. Brasselet, D. Bläser, R. Boese, J. Zyss, A. Nangia, G.R. Desiraju, Chem.Comm.,1841,**1997**.
- [24]- J. Zyss, S. Brasselet, V.R. Thalladi, G.R. Desiraju, J.Chem.Phys.,**109**,658,**1998**.
- [25]- S. Lovell, B.J. Marquardt, B. Kahr, J.Chem.Soc.Perkin Trans.2,2241,**1999**.
- [26]- T. Verbiest, K. Clays, C. Samyn, J. Wolff, D. Reinhoudt, A. Persoons, J.Am.Chem.Soc.,**116**,9320,**1994**.
- [27]- J. Zyss, J. Pecaut, J.P. Levy, R. Masse, Acta Cryst.,**B49**,334,**1993**.
- [28]- C. Dhenaut, I. Ledoux, I.D.W. Samuel, J. Zyss, M. Bourgault, H. Le Bozec, Nature,**374**,339,**1995**.
- [29]- F.W. Vance, J.T. Hupp, J.Am.Chem.Soc.,**121**,4047,**1999**.
- [30]- K. Sénéchal, O. Maury, H. Le Bozec, I. Ledoux, J. Zyss, J.Am.Chem.Soc.,**124**, 4560,**2002**.
- [31]- J.J.P. Stewart, QCPE 458, MOPAC6.0, **1990**
- [32]- Chem3D Ultra 5.0, Avril, **1999**; J.J.P. Stewart, CS MOPAC Pro, (Fujitsu, Ltd.),**2001**.

I. Définition de l'optique non linéaire

L'ensemble de phénomènes résultant d'une interaction rayonnement-matière, et ayant une réponse diélectrique non linéaire en fonction de l'excitation, est regroupé sous l'appellation: Optique Non Linéaire (ONL).

Une non linéarité est définie par une relation entre la polarisation du milieu et le champ électromagnétique appliqué. Pour de faibles intensités, la polarisation induite est directement proportionnelle à l'amplitude du champ électrique extérieur et l'onde recueillie est alors de même fréquence que l'onde lumineuse fondamentale: la réponse optique du matériau est considérée linéaire.

II. 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):

$$p^l = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \xi(\omega) \quad (\text{II.1})$$

où p^l - polarisabilité linéaire, $\chi^{(1)}$ - susceptibilité diélectrique linéaire (reliée à la constante diélectrique et à l'indice de refraction par : $\eta^2(\omega) = \varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi \chi^2(\omega)$) et ε_0 - 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 2ω , 3ω ,..., va alors apparaître: il s'agit d'un phénomène de génération d'harmoniques [1].

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, par la relation:

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

$$P = p^l + p^{nl}$$

avec P- 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 - permittivité du vide et p^{nl} - polarisabilité non linéaire.

L'intensité des effets non linéaires décroît rapidement en fonction de l'onde:

$$x^{(1)} \gg x^{(2)} \gg x^{(3)} \gg \dots \gg x^{(n)} .$$

Pour les faibles non linéarités, des termes quadratique et cubique suffisent, et si le champ n'est pas monochromatique, il est inévitable que la susceptibilité dépende des différentes fréquences présentes.

1. La 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 η et au coefficient d'absorption linéaire α du matériau.

2. La susceptibilité non linéaire d'ordre 2, $\chi^{(2)}$, décrit la non linéarité quadratique. $\chi^{(2)}$ est un tenseur de rang 3. Les propriétés du milieu sont contenues dans le tenseur de susceptibilité $\chi^{(2)}$ et en particulier, les propriétés de symétrie. Ainsi, le tenseur est nul pour tout milieu possédant la propriété de symétrie d'inversion [1].

2.1. Symétrie d'inversion: On dit qu'un matériau possède la symétrie d'inversion (ou qu'il est centrosymétrique) lorsque les constituants élémentaires, responsables de sa réponse non linéaire, sont globalement ou individuellement invariants par partie (c'est-à-dire l'échange des directions d'espace $r \rightarrow -r$). Pour un

tel matériau, la polarisation doit nécessairement changer de signe lorsque le champ électrique change lui-même de signe (deux directions opposées étant rigoureusement équivalentes). Cette propriété implique qu'il ne peut y avoir de puissances paires du champ électrique dans le développement (II.2) de la polarisation. Ainsi, dans un matériau possédant la symétrie d'inversion, les susceptibilités non linéaires d'ordre pair sont toutes nulles. La non linéarité non nulle, d'ordre le plus bas, est donc celle d'ordre 3. Mentionnons que d'un point de vue plus général, toute symétrie spatiale du matériau non linéaire se reflète au niveau des susceptibilités.

3. La 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 liée à l'absorption à deux photons [2,3].

III. Grandeurs microscopiques

Les effets optiques 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 [4,5]:

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

ou encore

$$\mu_i = \mu_i^0 + \sum_j \alpha_{ij} \xi_j + \sum_{j \leq k} \beta_{ijk} \xi_j \xi_k + \sum_{j \leq k \leq l} \gamma_{ijkl} \xi_j \xi_k \xi_l + \dots \quad (\text{II.4})$$

Comme pour la susceptibilité, il est nécessaire d'indiquer la dépendance de l'(hyper)polarisabilité en fonction de la fréquence. Ainsi, si la polarisation moléculaire de fréquence ω est induite par des champs de fréquences $\omega_1, \omega_2, \dots$, alors:

$$\begin{aligned} \mu_i = \mu_i^0 + \sum_j \alpha_{ij} (-\omega_\sigma, \omega) \xi_j + \sum_{j \leq k} \beta_{ijk} (-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2) \xi_j(\omega_1) \xi_k(\omega_2) \\ + \sum_{j \leq k \leq l} \gamma_{ijkl} (-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) \xi_j(\omega_1) \xi_k(\omega_2) \xi_l(\omega_3) + \dots \end{aligned} \quad (\text{II.5})$$

où μ^0 représente le moment dipolaire de la molécule en présence du champ externe, 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 à la linéarité de la loi de polarisation linéaire.

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 combinaison des fréquences incidentes ω_i , où $\omega_\sigma = \sum_i \omega_i$, avec $\omega_i = \frac{2\pi}{\lambda_i}$.

Le tableau 1 présente les différents termes linéaire et non linéaires, et les effets qui les accompagnent avec quelques exemples d'applications [6,7].

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. Propriétés de symétrie

Parmi les nombreux effets ONL observés, la génération de second harmonique est l'un des plus étudiés. Il consiste à un doublage de fréquence d'une onde laser incidente lors de son passage à travers un matériau actif. Pour qu'un matériau soit actif, il doit obéir à des propriétés de non centrosymétrie, tant à l'échelle macroscopique qu'à l'échelle microscopique.

La polarisabilité non linéaire de second ordre $P^{(2)}$ est quadratique en E (terme E^2). Pour que $\chi^{(2)}$ soit non nul, il faut que la molécule soit non centrosymétrique [1].

Tableau 1. Quelques effets linéaires et non linéaires et domaines d'application.

		Effet	Application
$\chi^{(1)}$	α	<ul style="list-style-type: none"> • Absorption et émission linéaire • Réfraction 	<ul style="list-style-type: none"> • Prisme • Fibre optique
$\chi^{(2)}$	β	<ul style="list-style-type: none"> • Génération de second 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 ($-\omega; \omega, 0$) • Redressement optique ($0; \omega, -\omega$) 	<ul style="list-style-type: none"> • Rayonnement UV proche, Doubleurs de fréquence • Rayonnement IR, oscillations paramétriques • Rayonnement UV proche • Modulateur et commutateur électro-optique • Impulsions électriques ultra brèves
$\chi^{(3)}$	γ	<ul style="list-style-type: none"> • Troisième harmonique ($-3\omega; \omega, \omega, \omega$) • Second harmonique ($-2\omega; \omega, \omega, 0$) • Mélange à trois ondes ($\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3$) 	<ul style="list-style-type: none"> • Rayonnement UV lointain • Mesure de non linéarités moléculaires • Spectroscopie Raman cohérente

En effet, si la molécule est symétrique, une inversion revient à changer le champ électrique \vec{E} en $-\vec{E}$ et la polarisation P en -P et nous aurons alors:

$$P^{(2)}(E) = -P^{(2)}(-E)$$

Par ailleurs, de part la définition de $P^{(2)}$, nous avons:

$$\left. \begin{aligned} P^{(2)}(E) &= \chi^2 E \cdot E \\ P^{(2)}(-E) &= \chi^2 (-E) \cdot (-E) \end{aligned} \right\} P^{(2)}(E) = P^{(2)}(-E)$$

Finalement, nous aurons:

$$\left. \begin{aligned} \chi^2 E \cdot E &= -\chi^2 (-E) \cdot (-E) \\ \chi^2 E \cdot E &= \chi^2 (-E) \cdot (-E) \end{aligned} \right\} \chi^2 = -\chi^2 \Rightarrow \chi^2 = 0$$

V. Relations entre susceptibilités et polarisabilités

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

$$\chi^{(1)}(-\omega, \omega) = f_\omega \sum \alpha(-\omega, \omega) \quad (\text{II.6})$$

$$\chi^{(2)}(-\omega; \omega_1, \omega_2) = f_\omega f_{\omega_1} f_{\omega_2} \sum \beta(-\omega; \omega_1, \omega_2) \quad (\text{II.7})$$

$$\chi^{(3)}(\omega; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = f_\omega f_{\omega_1} f_{\omega_2} f_{\omega_3} \sum \gamma(\omega; \omega_1, \omega_2, \omega_3) \quad (\text{II.8})$$

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.

Dans le chapitre IV, nous décrivons la méthode indépendante du temps, des perturbations finies (connue sous le nom de méthode FF- Finite Field) [8-10] et la méthode dépendante du temps, des perturbations couplées (connue sous le nom de méthode TDHF- Time Dependent Hartree-Fock) [11,12]. Ces méthodes ont été toutes deux utilisées par la chaîne de programme MOPAC [13,14] pour le calcul des grandeurs optiques de systèmes moléculaires.

Références bibliographiques

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

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

Notre motivation principale est de présenter une introduction sommaire aux méthodes de calcul théorique de la chimie quantique, qui permettra d'apprécier les approches développées au cours de notre thèse de magister.

I. La résolution de l'équation de Schrödinger

1. Introduction

La résolution analytique de l'équation de Schrödinger [1] relative aux états stationnaires d'un système polyélectronique,

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

où H , ψ et E représentent respectivement l'opérateur hamiltonien, la fonction d'onde et l'énergie totale du système, est impossible dans le cas général.

La résolution approchée d'une telle équation se fait généralement dans le cadre de l'approximation non relativiste et de l'approximation de Born-Oppenheimer [2].

L'approximation non relativiste 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], appelée aussi approximation adiabatique, permet de séparer les mouvements des électrons de celui des noyaux.

Compte tenu de cette dernière approximation, l'équation (III-1) se scinde en deux équations :

■ Une première équation décrivant les mouvements de vibration, rotations ou translations des noyaux, dans la molécule.

■ Une deuxième équation décrivant les électrons situés dans le champ des noyaux supposés fixes. Cette dernière s'écrit :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{III-2})$$

■ L'hamiltonien électronique H_e d'un système comportant N électrons et M noyaux, est donnée en unités atomiques (ua), par la relation suivante :

$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{i=1}^N \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{r_{iK}} + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad \text{en (ua)} \quad (\text{III-3})$$

avec

$$\Delta_i = \nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (\text{Opérateur Laplacien}) \quad (\text{III-4})$$

dans laquelle Z_K représente le numéro atomique du noyau k, r_{iK} la distance entre l'électron i et le noyau K, r_{ij} la distance entre les électrons i et j et x_i, y_i, z_i les coordonnées de l'électron i.

La fonction d'onde électronique ψ_e dépend paramétriquement des coordonnées nucléaires $\{\vec{r}_K\}$.

$$\Psi_e = \Psi_e \left(\left\{ \vec{r}_i \right\}, \left\{ \vec{r}_K \right\} \right) \quad (\text{III-5})$$

L'énergie adiabatique du système est la somme de deux contributions énergétiques, électronique et nucléaire :

$$E_{\text{adiabatique}} = E_e + E_N \quad (\text{III-6})$$

Avec

$$E_N = \sum_{K<L}^M \frac{Z_K Z_L}{r_{KL}} \quad (\text{III-7})$$

D'où l'équation :

$$E_{\text{adiabatique}} = E_e + \sum_{K<L}^M \frac{Z_K Z_L}{r_{KL}} \quad (\text{III-8})$$

L'existence dans l'équation (III-3), des termes de répulsion électronique en $1/r_{ij}$ empêchant la résolution analytique exacte de l'équation de Schrödinger, nous conduit à effectuer des approximations; celles-ci portent généralement sur la simplification de l'hamiltonien H_e ou de la forme analytique de la fonction d'onde ψ_e .

2. Le modèle de Hartree-Fock [3,4,5]

En supposant possible la définition des fonctions monoélectronique ϕ_K , appelées orbitales moléculaires (OM), la fonction d'onde polyélectronique Φ d'un système restreint à couches fermées (non radicalaire), ayant $N/2$ orbitales doublement occupées, s'écrit sous la forme d'un produit antisymétrisé (déterminant de Slater [6]) de spinorbitales moléculaires $\phi_i \alpha$ et $\phi_i \beta$ notées respectivement ϕ_i et $\bar{\phi}_i$ [7].

$$\Phi = \left| \phi_1 \bar{\phi}_1 \phi_2 \bar{\phi}_2 \dots \phi_{N/2} \bar{\phi}_{N/2} \right| \quad (\text{III-9})$$

Si l'on considère que H est l'hamiltonien donné par l'équation (III-3), l'énergie du système s'exprimera alors par :

$$E = \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \quad (\text{III-10})$$

De plus, si la fonction Φ , qui n'est pas fonction propre de l'hamiltonien H , est supposée normée, la relation (III-10) devient :

$$E = \langle \Phi | H | \Phi \rangle \quad (\text{III-11})$$

Dans l'approximation de Hartree-Fock-Slater, connue sous le nom de l'approximation de Hartree-Fock, la fonction d'onde polyélectronique Φ est déterminée par minimisation de l'énergie totale du système.

En introduisant l'opérateur monoélectronique de cœur $h(i)$ donné par :

$$h(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{r_{iK}} \quad (\text{III-12})$$

dans l'équation (III-3), nous obtenons:

$$H = \sum_{i=1}^N h(i) + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{III-13})$$

Le développement de la relation (III-11) nous conduit à l'expression suivante de l'énergie :

$$E = \sum_{k=1}^{N/2} \left[2h_{kk} + \sum_{l=1}^{N/2} (2J_{kl} - K_{kl}) \right] \quad (\text{III-14})$$

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

$$h_{kk} = \langle \phi_k | h | \phi_k \rangle \quad (\text{III-15})$$

$$J_{kl} = \langle \phi_k(1)\phi_l(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_k(1)\phi_l(2) \rangle \quad (\text{III-16})$$

$$K_{kl} = \langle \phi_k(1)\phi_l(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_k(2)\phi_l(1) \rangle \quad (\text{III-17})$$

Les meilleures OM sont celles qui correspondent au minimum de la fonctionnelle $E\{\phi_k\}$ par rapport à des variations $\{\delta\phi_k\}$ des orbitales, et auxquelles on impose la contrainte d'orthonormalisation.

La condition d'extremum s'écrit:

$$\delta E = 0 \quad (\text{III-18})$$

La condition d'orthonormalisation :

$$\forall (\phi_k, \phi_l) \in \{\phi_k\} \times \{\phi_k\}, \quad \langle \delta\phi_k, \phi_l \rangle + \langle \phi_k, \delta\phi_l \rangle = 0 \quad (\text{III-19})$$

Et la condition de minimum :

$$\delta E^2 > 0 \quad (\text{III-20})$$

L'utilisation de la méthode des multiplicateurs de Lagrange permet de résoudre simplement ce problème d'extremum avec contraintes et conduit aux équations de Hartree-Fock qui s'écrivent :

$$F \phi_k = e_k \phi_k \quad (\text{III-21})$$

où F est l'opérateur monoélectronique de Fock d'expression :

$$F = h + \sum_{l=1}^{N/2} (2J_l - K_l) \quad (\text{III-22})$$

h étant l'opérateur monoélectronique de cœur défini par la relation (III-12), J_l et K_l étant respectivement les opérateurs monoélectroniques coulombien de Hartree et d'échange de Fock-Dirac définis comme suit :

$$J_l(1) = \int_{(2)} \phi_l(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_l(2) d\tau_2 \quad (\text{III-23})$$

et

$$K_l(1)\phi_k(1) = \phi_l(1) \int_{(2)} \phi_l(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_k(2) d\tau_2 \quad (\text{III-24})$$

Rappelons que si la fonction d'onde polyélectronique Φ , n'est pas fonction propre de l'opérateur hamiltonien, elle est cependant fonction propre de l'opérateur de Fock, somme des opérateurs monoélectroniques, défini par la relation (III-22).

De même, puisque [7]:

$$e_i = h_{kk} + \sum_l^{N/2} (2J_{kl} - K_{kl}) \quad (\text{III-25})$$

la relation (III-14) devient :

$$E = \sum_k^{N/2} (e_k + h_{kk}) \quad (\text{III-26})$$

3. Les équations de Roothaan et Hall [8,9]

L'approximation LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) [7], introduite par Roothaan, consiste à développer toute OM inconnue en une

combinaison linéaire d'un nombre fini n d'orbitales atomiques (OA) φ_r connues.

$$\phi_k = \sum_{r=1}^n C_{rk} \varphi_r \quad (\text{III-27})$$

L'introduction de l'approximation LCAO dans les équations de Roothaan et Hall (III-28) et le formalisme dès lors obtenu est appelé formalisme de Hartree-Fock-Roothaan (HFR).

$$\sum_{s=1}^n C_{sk} (F_{rs} - e_k S_{rs}) = 0 \quad (\text{III-28})$$

où S_{rs} et F_{rs} sont respectivement les éléments de la matrice des recouvrements et de la matrice de Fock, tels que :

$$S_{rs} = \langle \varphi_r | \varphi_s \rangle \quad (\text{III-29})$$

$$F_{rs} = h_{rs} + \sum_{tu} P_{tu} \left[(rs/tu) - \frac{1}{2} (ru/ts) \right] \quad (\text{III-30})$$

h_{rs} , P_{tu} et $\langle rs/tu \rangle$ étant respectivement une intégrale monoélectronique de cœur, un élément de la matrice densité et une intégrale de répulsion biélectronique, donnés par les relations suivantes :

$$h_{rs} = \langle \varphi_r | h | \varphi_s \rangle \quad (\text{III-31})$$

$$P_{tu} = 2 \sum_l^{occ} C_{tl} C_{ul} \quad (\text{III-32})$$

$$(rs/tu) = \left\langle \varphi_r(1) \varphi_s(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_t(1) \varphi_u(2) \right\rangle \quad (\text{III-33})$$

Les n équations linéaires homogènes de Roothaan et Hall se mettent sous la forme matricielle :

$$\mathbf{F} \mathbf{C} = \mathbf{S} \mathbf{C} \mathbf{E} \quad (\text{III-34})$$

et la condition d'orthogonalisation des OM s'exprime alors par :

\mathbf{I} étant la matrice unité.

$$\mathbf{C}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{C} = \mathbf{I} \quad (\text{III-35})$$

Les équations (III-30) et (III-32) montrent que les éléments de matrice qui interviennent dans les équations à résoudre, dépendent explicitement des solutions C_{tk} de ces systèmes; le procédé de résolution est donc itératif.

La matrice des intégrales monoélectroniques H peut être utilisée comme matrice de départ F_0 et l'équation (III-34) est alors résolue soit directement, soit en la ramenant à un problème normal aux valeurs propres, en utilisant par exemple le procédé d'orthogonalisation symétrique de Löwdin [10].

II. Les méthodes rigoureuses (ab initio)

Dans les méthodes de type ab initio, les intégrales (rs/tu) sont calculées exactement. Le nombre d'intégrales à calculer dépend essentiellement de la taille du système considéré, de la base choisie [11] pour construire les orbitales atomiques et de la précision souhaitée.

1. Le choix de la base

La meilleure représentation des fonctions monoélectroniques, doit être développée sur une base complète (infinie) de φ_r . Dans ce cas on aura décrit rigoureusement les OM; on pourra obtenir l'énergie électronique exacte du système, et on aura atteint la limite de Hartree-Fock. Dans la pratique on utilise une base limitée d'OA. Le choix de la base des OA est déterminant tant pour la faisabilité des calculs que pour la validité des résultats.

1.1. Les bases d'orbitales de Slater : STO

Les premiers types d'orbitales utilisées pour les calculs moléculaires ont été les orbitales de Slater [12] (Slater Type Orbital). Elles sont déduites des orbitales hydrogénoïdes. Leur forme générale est :

$$\chi_{\zeta, ns, l, m}(r_A, \theta_A, \varphi_A) = [(2n_s)!]^{1/2} 2\zeta \frac{n_s + l}{2} r_s^{n_s - l} e^{-\zeta r_A} Y_{l, m}(\theta_A, \varphi_A) \quad (\text{III-36})$$

r_A , θ_A et φ_A sont les coordonnées sphériques de l'électron repéré par rapport au centre A. $Y_{l, m}(\theta_A, \varphi_A)$ sont les harmoniques sphériques. n_s , l et m sont des nombres quantiques

principal effectif, azimutal et magnétique. ζ est l'exposant de l'orbitale de Slater, définit par :

$$\zeta = \frac{Z_{eff}}{ns} \quad \text{avec} \quad Z_{eff} = Z - \sigma \quad (\text{III-37})$$

Z_{eff} étant la charge nucléaire effective

σ est la constante d'écran calculée avec les règles empiriques de Slater.

Les bases d'orbitales atomiques de type Slater possèdent un bon comportement à très courte et à très longue distance du noyau, cependant elles présentent l'inconvénient majeur de rendre difficile le calcul des intégrales biélectroniques multicentriques. Pour contourner la difficulté Boys [13] en 1950 proposa l'utilisation de fonctions gaussiennes.

1.2. Les bases de gaussiennes : GTO

Les fonctions gaussiennes ont été développées par Boys [13]. L'expression générale d'une orbitale atomique gaussienne en coordonnées cartésiennes, est :

$$g_A(\alpha, i, j, k) = N(\alpha, i, j, k) r_A^{n_S-1-j-k} x_A^i y_A^j z_A^k e^{-\alpha r_A^2} \quad (\text{III-38})$$

α représente l'exposant positif de la gaussienne. x_A , y_A et z_A sont les coordonnées de l'électron considéré, repéré par rapport au centre A.

$N(\alpha, i, j, k)$ est le facteur de normalisation définie par la relation :

$$N = \left[\left(\frac{\pi}{2\alpha} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{(2i-1)!! (2j-1)!! (2k-1)!!}{2^{2(i+j+k)} \cdot \alpha^{(i+j+k)}} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{III-39})$$

avec

$$(2i-1)!! = (2i-1) \cdot (2i-3) \cdot (2i-5) \cdots ((2i-1) - (2i-3))$$

les nombres i , j et k sont entiers et positifs dont la somme $l = i + j + k$, définissent la symétrie des orbitales.

$l = 0$, pour une orbitale s.

$l = 1$, pour une orbitale p.

$l = 2$, pour une orbitale d.

L'avantage des fonctions gaussiennes est que le calcul des intégrales biélectroniques devient beaucoup plus simple, car le produit de deux gaussiennes centrées respectivement sur deux noyaux A et B est une gaussienne centrée en un point C situé entre A et B de coordonnées :

$$C_i = \frac{\alpha_A A_i + \alpha_B B_i}{\alpha_A + \alpha_B} \quad i = x, y, z \quad (\text{III-40})$$

et dont l'exposant α_C est donné par :

$$\alpha_C = \frac{\alpha_A \alpha_B}{\alpha_A + \alpha_B} \quad (\text{III-41})$$

Ainsi les intégrales quadricentres se ramènent à des intégrales biélectroniques, le calcul de ces intégrales peut se faire analytiquement. Cependant les fonctions gaussiennes ne permettent pas une représentation correcte de la distribution électronique au voisinage des noyaux (effet de cusp), et à très longues distances où elles convergent trop vite. De cela il faut plusieurs gaussiennes pour obtenir la même précision qu'avec une seule Slater. L'emploi d'un grand nombre de gaussiennes entraîne une augmentation du nombre d'intégrales à calculer d'où le temps de calcul croît très vite.

Afin de minimiser le temps de calcul, une solution judicieuse à été adoptée qui consiste à grouper des gaussiennes et construire ainsi des fonctions dites contractées.

1.3. Les fonctions contractées CGTO

Une fonction contractée CGTO (Contracted Gaussian Type Orbital) est une combinaison linéaire de gaussiennes.

$$\varphi_k = \sum_i g_i a_{ik} \quad (\text{III-42})$$

g_i étant une gaussienne primitive [14].

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

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

- une base minimale [15] 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.

1.4. Les bases de Pople [16]

Dans les bases de Pople, les orbitales atomiques que ce soit ns ou np sont représentées par le même nombre de gaussiennes contractées, ces dernières ont les mêmes exposants et des coefficients différents.

1.5. Les fonctions de Polarisation [17]

Tenant compte de l'environnement d'un atome dans la molécule, qui entraîne la déformation du nuage électronique dans cette dernière, l'introduction des fonctions de polarisations fut nécessaire. Ces fonctions correspondent à des orbitales atomiques dont le nombre quantique l est supérieur à celui des fonctions de valence, qui sont ajoutées à la base d'OA. Elles sont donc de type p, d pour l'hydrogène, d, f et g pour les atomes de la deuxième et la troisième période, ..., etc. Ainsi l'addition des orbitales d à une base (6-31G) comportant des orbitales s et p conduit à la base 6-31G* et l'addition à cette dernière l'orbitale p de l'hydrogène conduit à 6-31G**.

1.6. Les fonctions diffuses

Un autre type de fonctions que les fonctions de polarisation permettent une bonne description de l'espace situé au-delà des orbitales de valence a été développé: ce sont les fonctions diffuses. Ces fonctions, dont le nombre quantique principal n est supérieur à celui des orbitales principales. Elles sont indispensables dès que le calcul est relatif à des espèces chargées négativement [18,19], ou à des molécules comportant des liaisons fortement ioniques telles que LiH [20]. Ainsi l'ajout d'orbitales de type s et p sur les atomes lourds de la base 6-31G* conduit à la base 6-31+G* et l'ajout de ces orbitales également sur les atomes d'hydrogène conduit à la base 6-31++G*.

2. Les 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. Par définition, l'énergie de corrélation [21,22] est la différence entre l'énergie exacte, fournie par l'expérience et l'énergie Hartree-Fock du système.

$$E_{corr} = E_{exact} - E_{HF} \quad (\text{III-43})$$

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 :

- Interaction de Configuration (IC)
- La méthode de perturbation Møller-Plesset (MP).

2.1. Interaction de Configuration (IC) [23,24]

L'origine du défaut du procédé Hartree-Fock, réside dans la structure de la fonction d'onde qui est formée d'un seul déterminant de Slater et qui ne s'annule pas lorsque deux électrons de spin opposés sont situés au même point de l'espace.

La fonction d'onde IC est développée une base de plusieurs déterminants de Slater, obtenus par excitation d'un ou plusieurs électrons des OM occupées vers les virtuelles dans la fonction d'onde Ψ_{HF} de l'état fondamental.

$$\Psi_{IC} = \sum_k C_k \phi_k \quad (\text{III-44})$$

les ϕ_k sont les configurations excitées, de même symétrie et même multiplicité.

Les coefficients C_k des différents déterminants intervenant dans la fonction d'onde IC sont déterminés par la méthode des variations.

2.2. La méthode Møller - Plesset (MP) [25,26]

La méthode de perturbation Møller-Plesset considère l'Hamiltonien total exact du système comme étant la somme de l'Hamiltonien d'ordre zéro H_0 et de l'opérateur de perturbation H_1 .

$$H_{exact} = H_0 + H_1 \quad (\text{III-45})$$

avec

$$H_{\text{exact}} = H_{\text{electronique}}$$

$$H_{\text{elec}} = \sum_{\mu=1}^N h(\mu) + \sum_{\mu \rangle \nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (\text{III-46})$$

et

$$H_0 = \sum_{\mu} h(\mu) + \sum_{\mu} \sum_{l=1}^{N/2} (2J_l(\mu) - K_l(\mu)) \quad (\text{III-47})$$

$$H_1 = H_{\text{elec}} - H_0 \quad (\text{III-48})$$

Les valeurs et fonctions propres de H_0 sont connues.

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

$$E_0 = E_0^0 + E_0^1 + E_0^2 + E_0^3 + E_0^4 + \dots \quad (\text{III-49})$$

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

$$E_0^0 = \sum_i^N \varepsilon_i \quad (\text{III-50})$$

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 .

2.2.1. Correction d'énergie au premier ordre

$$E_0^1 = \langle \phi_0 | H_1 | \phi_0 \rangle \quad (\text{III-51})$$

$$E_0^1 = \langle \phi_0 | \sum_{\mu \rangle \nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} + \sum_{\mu} \sum_{l=1}^{N/2} (2J_l(\mu) - K_l(\mu)) | \phi_0 \rangle \quad (\text{III-52})$$

L'énergie Hartree-Fock est donnée par E_{HF} :

$$E_{HF} = E_0^0 + E_0^1 \quad (\text{III-53})$$

L'énergie de corrélation est donnée par la somme des corrections énergétiques d'ordre supérieur à un.

2.2.2. Correction d'énergie au second ordre

$$E_0^2 = \sum_t \frac{|\langle \phi_0 | H_1 | \phi_t \rangle|^2}{E_0^0 - E_t^0} \quad (\text{III-54})$$

E_t^0 est l'énergie correspondant au déterminant doublement excité $\phi_t = \Phi_{ab}^{rs}$; (a,b) et (r,s) sont respectivement les orbitales occupées et virtuelles.

$$E_t^0 = E_0^0 - (e_a + e_b - e_r - e_s) \quad (\text{III-55})$$

On a donc :

$$E_0^{MP2} = E_0^{Hf} + E_0^2 \quad (\text{III-56})$$

2.2.3. Correction d'énergie au troisième ordre

$$E_0^3 = \sum_{t,u=1} \frac{\langle \phi_0^{(0)} | H_1 | \phi_t^{(0)} \rangle \langle \phi_t^{(0)} | H_1 | \phi_u^{(0)} \rangle \langle \phi_u^{(0)} | H_1 | \phi_0^{(0)} \rangle}{(E_t^0 - E_0^0)(E_u^0 - E_0^0)} \quad (\text{III-57})$$

où $\phi_t^{(0)}$ et $\phi_u^{(0)}$ sont des configurations diexcitées.

$$E_0^{MP3} = E_0^{MP2} + E_0^3 \quad (\text{III-58})$$

2.2.4. Correction d'énergie au quatrième ordre

$$E_0^4 = \sum_{t,u,v=1} \frac{\langle \phi_0^{(0)} | H_1 | \phi_t^{(0)} \rangle \langle \phi_t^{(0)} | H_1 | \phi_u^{(0)} \rangle \langle \phi_u^{(0)} | H_1 | \phi_v^{(0)} \rangle \langle \phi_v^{(0)} | H_1 | \phi_0^{(0)} \rangle}{(E_t^0 - E_0^0)(E_u^0 - E_0^0)(E_v^0 - E_0^0)} \quad (\text{III-59})$$

$\phi_t^{(0)}$, $\phi_u^{(0)}$ et $\phi_v^{(0)}$ sont des configurations diexcitées.

$$E_0^{MP4} = E_0^{MP3} + E_0^4 \quad (\text{III-60})$$

III. La résolution des équations de Hartree-Fock-Roothaan dans un cadre semi-empirique

La résolution itérative des équations de Roothaan peut se faire à plusieurs niveaux :

■ Soit en calculant rigoureusement l'ensemble des intégrales h_{rs} , S_{rs} et $\langle rs|tu \rangle$ par des méthodes numériques appropriées ; on dans ce cas une méthode dite *ab initio*.

■ Soit en négligeant un certain nombre d'intégrales, et en paramétrisant les intégrales restantes en faisant appel à des données expérimentales. De telles méthodes sont dites *semi-empiriques*.

Le nombre d'intégrales biélectroniques ainsi que la relative difficulté de leur calcul justifient le recours aux méthodes *semi-empiriques* par rapport aux méthodes *ab initio* dont l'usage est encore réservé le plus souvent au traitement de systèmes de petite taille.

1. Formulation mathématique des méthodes *semi-empiriques*

Nous rappelons que dans le formalisme HFR, les orbitales moléculaires ϕ_k sont exprimées comme combinaisons linéaires des orbitales atomiques de base $\{\varphi_r\}$, ces dernières étant supposées réelles.

L'énergie totale pour un système à couches fermées s'écrit :

$$E = \frac{1}{2} \sum_r^n \sum_s^n P_{rs} (h_{rs} + F_{rs}) + \sum_{K < L}^M \frac{Z_K Z_L}{r_{KL}} \quad (\text{III-61})$$

où F_{rs} , h_{rs} et P_{rs} sont exprimés respectivement par les équations (III-30), (III-31) et (III-32).

Pour un système à couches ouvertes, des fonctions spatiales différentes sont attribuées aux électrons de spin α et β [5,27].

$$\phi_k^\alpha = \sum_{r=1}^n C_{rk}^\alpha \varphi_r \quad (\text{III-62})$$

$$\phi_k^\beta = \sum_{r=1}^n C_{rk}^\beta \varphi_r \quad (\text{III-63})$$

L'énergie totale s'exprime par:

$$E = \frac{1}{2} \sum_r^n \sum_s^n \left\{ P_{rs}^\alpha [h_{rs} + F_{rs}^\alpha] + P_{rs}^\beta [h_{rs} + F_{rs}^\beta] \right\} + \sum_{K < L}^M \frac{Z_K Z_L}{r_{KL}} \quad (\text{III-64})$$

$$\text{où } P_{rs}^\alpha = \sum_{k=1}^{N/2} C_{rk}^\alpha C_{sk}^\alpha \quad (\text{III-65})$$

est la matrice densité de spin α .

F^α, F^β sont les matrices HFR de spin α, β , dont les éléments sont calculés par les relations ci-dessous :

$$F_{rs}^\alpha = h_{rs} + \sum_{t,u}^{n,n} \left[P_{tu} \langle rs / tu \rangle - \frac{1}{2} P_{tu}^\alpha \langle rt/su \rangle \right] \quad (\text{III-66})$$

$$F_{rs}^\beta = h_{rs} + \sum_{t,u}^{n,n} \left[P_{tu} \langle rs / tu \rangle - \frac{1}{2} P_{tu}^\beta \langle rt/su \rangle \right] \quad (\text{III-67})$$

dans lesquelles la matrice densité totale P est donnée par :

$$P = P^\alpha + P^\beta \quad (\text{III.68})$$

Le développement des méthodes semi-empiriques est basé sur les équations de Roothaan simplifiées et repose sur l'approximation ZDO (Zero Differential Overlap) ou RDN (Recouvrement Différentiel Nul) [28]. 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 calcul considérable.

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

1.1. Approximation ZDO (Zero Differential Overlap)

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

$$\varphi_r(i) \varphi_s(i) d\tau_i = \delta_{rs} \varphi_r(i) \varphi_s(i) d\tau_i \quad (\text{III-69})$$

où δ_{rs} est le symbole de Kronecker.

Plusieurs degrés d'application du ZDO peuvent être envisagés, il s'agit des approximations CNDO [29,30], INDO [31] et NDDO [29].

1.2. 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.

$$\varphi_r(i) \varphi_s(i) d\tau_i = 0 \quad \forall r \neq s \quad (\text{III-70})$$

L'invariance rotationnelle des équations de HFR est préservée en supposant que ces intégrales ne dépendent que de la nature des atomes sur lesquels sont centrées les orbitales atomiques. Cette approximation a donné naissance aux paramétrisations CNDO/1 [30] et CNDO/2 [32].

1.3. Approximation INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap)

L'approximation INDO préserve le recouvrement différentiel monoatomique dans les intégrales monocentriques.

$$\varphi_r(1) \varphi_s(1) d\tau_1 = 0 \quad (\text{III-71})$$

sauf 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 [33], MINDO/2 [34] et MINDO/3 [35] 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.

1.4. Approximation NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap)

Dans cette approximation, toutes les intégrales biélectroniques, à un ou deux centres, sont prises en compte; on applique donc le ZDO uniquement à des OA appartenant à des atomes différents.

$$\varphi_r(1) \varphi_s(1) d\tau_1 = 0, \quad \text{si } r \in R \text{ et } s \in S \text{ avec } R \neq S \quad (\text{III-72})$$

Cette approximation a donné naissance à la méthode MNDO (Modified Neglect of Diatomic Differential Overlap) [36-38].

2. Formalisme de l'approximation NDDO dans les équations de Roothaan et Hall

L'approximation NDDO diffère des approximations CNDO et INDO par le fait que, dans ces dernières, la plupart des intégrales biélectroniques sont négligées, tandis que les autres prennent, pour une paire d'atomes R et S, une valeur commune γ_{RS} qui ne dépend pas de la nature s, p σ ou p π des OA concernées ; par contre, dans NDDO et sur une base d'OA (ns, np), vingt deux intégrales bicentriques sont à calculer [38]. Pour cela, un développement multipolaire est utilisé [36], chaque distribution $e\varphi_r, \varphi_s$ est assimilée à un multipôle représenté par une distribution de charges ponctuelles déterminée empiriquement, alors que γ_{RS} , l'unique intégrale biélectronique bicentrique des approximations CNDO et INDO, qui est évaluée à l'aide des OA sphériques ns, ne constitue qu'une seule interaction entre deux monopoles.

2.1. Formulation de l'approximation NDDO

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 :

$$\int \varphi_r(\mathbf{i}) \varphi_s(\mathbf{i}) d\tau_i = \delta_{RS} \int \varphi_r(\mathbf{i}) \varphi_s(\mathbf{i}) d\tau_i \quad (\text{III-73})$$

Examinons maintenant l'effet de l'introduction de cette approximation sur les éléments des matrices qui interviennent dans les équations de Roothaan.

2.2. Matrice des recouvrements

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

$$S_{r(R)s(S)} = \delta_{RS} \langle r(R) / s(S) \rangle \quad (\text{III-74})$$

L'approximation NDDO permet donc d'annuler toutes les intégrales des recouvrements bicentriques.

$$S_{r(R)s(S)} = 0 \quad \text{si } R \neq S \quad (\text{III-75})$$

Quant aux intégrales des recouvrements monocentriques, elles s'écriront :

$$S_{r(R)s(S)} = \langle r(R) / s(S) \rangle \quad (\text{III-76})$$

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,

$$S = I$$

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

$$F C_k = \epsilon_k C_k, \quad k = 1, \dots, n \quad (\text{III-77})$$

2.3. Matrice de Fock

Les éléments de la matrice de Fock sont donnés par la relation suivante :

$$F_{rs} = h_{rs} + G_{rs} \quad (\text{III-78})$$

dans laquelle h_{rs} et G_{rs} sont respectivement les éléments de matrice hamiltonienne monoélectronique de cœur et de la matrice des répulsions biélectroniques.

Examinons maintenant l'effet de l'introduction du NDDO sur chacune de ces deux matrices.

2.3.1. Matrice hamiltonienne monoélectronique de cœur

L'hamiltonien monoélectronique de cœur $h(i)$, d'un système moléculaire peut s'exprimer par :

$$\begin{aligned} h(i) &= \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{K=1}^M V_K(i) \\ &= T(i) + \sum_{K=1}^M -V_K(i) \end{aligned} \quad (\text{III-79})$$

où $T(i)$ représente l'opérateur associé à l'énergie cinétique de l'électron i et $V_K(i)$ est le potentiel créé sur cet électron, par le cœur K constitué par le noyau K entouré des électrons internes de l'atome K .

Les éléments diagonaux $h_{r(R)r(R)}$ et non diagonaux monocentriques $h_{r(R)s(R)}$ et bicentriques $h_{r(R)s(S)}$ sont exprimés par les relations suivantes:

$$\begin{aligned} \blacksquare \quad h_{r(R)r(R)} &= \left\langle r(R) / T - \sum_K V_K / r(R) \right\rangle \\ &= \left\langle r(R) / T - V_R / r(R) \right\rangle + \sum_{K \neq R} \left\langle r(R) / -V_K / r(R) \right\rangle \end{aligned} \quad (\text{III-80})$$

$$\blacksquare \quad h_{r(R)s(R)} = \left\langle r(R) / T - V_R / s(R) \right\rangle - \sum_{K \neq R} \left\langle r(R) / V_K / s(R) \right\rangle \quad (\text{III-81})$$

$$\blacksquare \quad h_{r(R)s(S)} = \left\langle r(R) / T - V_R - V_S / s(S) \right\rangle - \sum_{\substack{K \neq R \\ K \neq S}} \left\langle r(R) / V_K / s(S) \right\rangle \quad (\text{III-82})$$

Le potentiel de cœur $V_K(i)$, créé sur l'électron i par le cœur K , étant un scalaire, nous pouvons donc écrire :

$$\left\langle r(R) / V_K / s(S) \right\rangle = \int_{\tau_i} V_K(i) \varphi_{r(R)}(i) \varphi_{s(S)}(i) d\tau_i \quad (\text{III-83})$$

où

$$\left\langle r(R) / V_K / s(S) \right\rangle = V_{K,rs} \quad (\text{III-84})$$

Si l'on introduit l'approximation NDDO dans l'équation (III-84), on obtient :

$$\left\langle r(R) / V_K / s(S) \right\rangle = \delta_{RS} V_{K,rs} \quad (\text{III-85})$$

Si de plus, nous posons que :

$$\blacksquare \quad \left\langle r(R) / T - V_R / r(R) \right\rangle = U_{r(R)r(R)} = U_{rr} \quad (\text{III-86})$$

$$\blacksquare \quad \left\langle r(R) / T - V_R / s(R) \right\rangle = \beta_{r(R)s(R)} = \delta_{rs} \beta_{rs} \quad (\text{III-87})$$

et

$$\blacksquare \quad \left\langle r(R) / T - V_R / r(R) \right\rangle = \beta_{r(R)s(S)} = \beta_{rs} \quad (\text{III-88})$$

Les équations (III-80), (III-81) et (III-82) deviennent :

$$\begin{aligned}
\blacksquare \quad h_{r(R)r(R)} &= U_{rr} - \sum_{K \neq R} \langle r(R) / V_K / r(R) \rangle \\
&= U_{rr} - \sum_{K \neq R} V_{K,rr}
\end{aligned} \tag{III-89}$$

$$\blacksquare \quad h_{r(R)s(R)} = - \sum_{K \neq R} V_{K,rs} \tag{III-90}$$

$$\blacksquare \quad h_{r(R)s(S)} = \beta_{rs} - \sum_{\substack{K \neq R \\ K \neq S}} V_{K,rs} \tag{III-91}$$

Les termes $V_{K,r(R)s(S)}$ qui se rapportent aux faibles interactions tricentriques (les trois centres étant K, R et S), sont négligés et l'équation (III-91) se réduit à :

$$\blacksquare \quad h_{r(R)s(S)} = \beta_{rs} \tag{III-92}$$

2.3.2. Matrice des répulsions biélectroniques

Les éléments de la matrice des répulsions biélectroniques G sont exprimés par :

$$G_{r(R)s(S)} = \sum_t \sum_u P_{tu} \left[\langle rs / tu \rangle - \frac{1}{2} \langle rt / su \rangle \right] \tag{III-93}$$

En répartissant les orbitales r, s, t et u sur leurs atomes respectifs R, S, K, et L, la relation (III-93) devient :

$$G_{r(R)s(S)} = \sum_K \sum_{t(K)} \sum_L \sum_{u(L)} P_{tu} \left[\langle rs / tu \rangle - \frac{1}{2} \langle rt / su \rangle \right] \tag{III-94}$$

et s'écrit, compte tenu de l'approximation NDDO, comme suit :

$$G_{r(R)s(S)} = \sum_K \sum_{t(K)} \sum_L \sum_{u(L)} P_{tu} \left[\delta_{RS} \delta_{KL} \langle rs / tu \rangle - \frac{1}{2} \delta_{RK} \delta_{SL} \langle rt / su \rangle \right] \tag{III-95}$$

Nous déduisons donc les expressions des éléments diagonaux $G_{r(R)r(R)}$ et des éléments non diagonaux monocentriques $G_{r(R)s(R)}$ et bicentriques $G_{r(R)s(S)}$.

■ Les éléments diagonaux :

$$\begin{aligned}
G_{r(R)r(R)} &= \sum_K \sum_{t(K)} \sum_L \sum_{u(L)} P_{tu} \left[\delta_{KL} \langle rr / tu \rangle - \frac{1}{2} \delta_{RK} \delta_{RL} \langle rt / ru \rangle \right] \\
&= \sum_K \sum_{t(K)} \sum_{u(K)} P_{tu} \langle rr / tu \rangle - \frac{1}{2} \sum_{t(R)} \sum_{u(R)} P_{tu} \langle rt / ru \rangle
\end{aligned} \tag{III-96}$$

- Les éléments non diagonaux monocentriques :

$$\begin{aligned}
 G_{r(R)s(R)} &= \sum_K \sum_{t(K)} \sum_L \sum_{u(L)} P_{tu} \left[\delta_{KL} \langle rs / tu \rangle - \frac{1}{2} \delta_{RK} \delta_{RL} \langle rt / su \rangle \right] \\
 &= \sum_K \sum_{t(K)} \sum_{u(K)} P_{tu} \langle rs / tu \rangle - \frac{1}{2} \sum_{t(R)} \sum_{u(R)} P_{tu} \langle rt / su \rangle
 \end{aligned} \tag{III-97}$$

- Les éléments non diagonaux bicentriques:

$$\begin{aligned}
 G_{r(R)s(S)} &= \sum_K \sum_{t(K)} \sum_L \sum_{u(L)} P_{tu} \left[-\frac{1}{2} \delta_{RK} \delta_{SL} \langle rt / su \rangle \right] \\
 &= -\frac{1}{2} \sum_{t(R)} \sum_{u(S)} P_{tu} \langle rt / su \rangle
 \end{aligned} \tag{III-98}$$

Finalement, l'expression des éléments de la matrice de Fock, dans l'approximation NDDO, est obtenue en remplaçant dans l'équation (III-78) les éléments des matrices h et G , par leurs expressions correspondantes données respectivement par les relations (III-89), (III-90), (III-92), et (III-96), (III-97) et (III-98).

Les éléments de la matrice F obtenus s'écrivent sous la forme suivante :

- Les éléments diagonaux :

$$F_{r(R)r(R)} = U_{rr} - \sum_{K \neq R} V_{K,rr} + \sum_{t(R)} \sum_{u(R)} P_{tu} \left[(rr / tu) - \frac{1}{2} (rt / ru) \right] + \sum_{K \neq R} \sum_{t(K)} \sum_{u(K)} P_{tu} (rr / tu) \tag{III-99}$$

- Les éléments non diagonaux monocentriques :

$$F_{r(R)s(R)} = -\sum_{K \neq R} V_{K,rs} + \sum_{t(R)} \sum_{u(R)} P_{tu} \left[(rs / tu) - \frac{1}{2} (rt / ru) \right] + \sum_{K \neq R} \sum_{t(K)} \sum_{u(K)} P_{tu} (rs / tu) \tag{III-100}$$

- Les éléments non diagonaux bicentriques :

$$F_{r(R)s(S)} = \beta_{rs} - \frac{1}{2} \sum_{t(R)} \sum_{u(S)} P_{tu} (rt / su) \tag{III-101}$$

3. Formalisme de la méthode MNDO

La méthode MNDO a été développée en 1977 par Dewar et Thiel [36-38], pour reproduire les grandeurs moléculaires expérimentales de l'état fondamental.

Cette méthode qui est basée sur les équations de Roothaan simplifiées au moyen de l'approximation NDDO, est considérée comme l'une des méthodes semi-empiriques les plus élaborées. Son succès est dû, pour une bonne part, à l'importance qu'ont accordée, Dewar et Thiel à sa paramétrisation [36-38]. Il est dû également à la mise au point, par Thiel, d'un puissant programme de calcul Fortran [39] permettant l'optimisation complète de la géométrie moléculaire, selon un algorithme mathématique élaboré par Davidon, Fletcher et Powell (DFP) [40], corrigé par la suite par Broyden, Fletcher, Goldfarb et Shanno (BFGS) [41]. Ces deux algorithmes consistent en la recherche des points minima d'une hypersurface.

La paramétrisation de cette méthode permet de corriger les simplifications dues à l'approximation NDDO et les procédés qui y sont utilisés, tiennent compte, quelque peu, de la corrélation électronique.

En effet, les calculs MNDO effectués par Dewar et Thiel, sur un ensemble de molécules, ont montré que les géométries moléculaires, les énergies de formation, les chaleurs de réaction, les barrières de rotation, les stabilités des radicaux libres, les potentiels de première ionisation et les moments dipolaires obtenus sont en bon accord avec les données expérimentales. De plus, cette méthode a été étendue à l'étude, au niveau SCF-CI [42], des fréquences de vibration [43], des polymères unidimensionnels [44], des propriétés thermodynamiques [45], des constantes de force [43,46], des effets de substitution isotopique [47] et enfin des polarisabilités et des hyperpolarisabilités électriques moléculaires du premier et du second ordre [48-51].

Sur la base de données expérimentales, les trois paramétrisations MNDO [36-38], AM1 (Austin Model 1) [52] et PM3 (Parametric Method 3) [53] de la méthode MNDO ont été développées au moyen d'un critère qui utilise des fonctions de références, pour reproduire des caractéristiques moléculaires bien choisies ; l'usage de données atomiques, d'origine expérimentale, prenant en compte la corrélation électronique intra-atomique, permet de tenir compte, au moins partiellement, de certains effets de corrélation. Les fonctions de référence utilisées sont toutes basées sur

la reproduction de l'enthalpie de formation, du potentiel d'ionisation, du moment dipolaire et des géométries moléculaires de systèmes en phase gazeuse, à l'exception des paramètres géométriques, qui eux dérivent, le plus souvent, de mesures à rayons X (RX) sur les solides. Les enthalpies ΔH_f utilisées expérimentalement sont relatives aux éléments chimiques pris dans leur état standard, à l'exception du phosphore, pour lequel la phosphore blanc est utilisé au lieu du phosphore rouge.

Les potentiels de première ionisation sont ceux obtenus généralement par photoionisation plutôt que par impact électronique. De même, les géométries dérivant d'études micro-onde sont utilisées préférentiellement à celles provenant d'études RX.

Exceptionnellement cependant, les résultats de calculs *ab initio* sont utilisés quand les données expérimentales, particulièrement celles qui sont relatives aux paramètres géométriques, sont inexistantes ou non précises.

3.1. Paramétrisation MNDO

Pour reproduire les propriétés de l'état fondamental, les différents termes intervenant dans la matrice de Fock ainsi que les énergies de répulsion entre cœurs, ont été évalués par Dewar et Thiel, à partir de données expérimentales ou sur la base de fonctions paramétriques ne contenant que des paramètres atomiques ajustables (pas de paramètres de liaison). Le choix ou l'optimisation des différents paramètres a été fixé de manière à tenter, d'une part, de compenser les déficiences du modèle HFR dues à la non prise en compte de la corrélation électronique et d'autre part, de corriger les erreurs dues aux simplifications qu'entraîne l'approximation NDDO.

La paramétrisation, basée sur une technique d'optimisation itérative de type moindres carrés non linéaire, développée selon un algorithme de Bartels modifié, a d'abord concerné les atomes C, H, N et O [37]; pour cela, trois séries de composés chimiques ont servi de référence ; des hydrocarbures, des composés contenant les atomes C, H et N et des composés contenant les atomes C, H et O.

Dewar et Thiel affirment avoir d'abord déterminé les paramètres du carbone et de l'hydrogène, en se référant aux données expérimentales de la série de composés d'hydrocarbures convenablement choisis, puis ils ont déterminé les paramètres 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 [54], le bore [55], le fluor [54], l'aluminium [56], le silicium [57], le phosphore [58], le soufre [59], le chlore [60], le chrome [61], le zinc [62], le germanium [63], le brome [64], l'étain [65], l'iode [66], le mercure [67] et le plomb [68].

Chacun des atomes cités, sauf l'hydrogène, est défini par 21 paramètres ou plus dont :

- Sept sont optimisés :

$$U_{ss}, U_{pp}, \beta_s, \beta_p, \xi_s, \xi_p \text{ et } \alpha.$$

- Cinq intégrales des répulsions monocentriques :

$G_{ss}, G_{pp}, G_{sp}, G_{p2}$ et H_{sp} , telles que :

$$G_{ss} = \langle ss / ss \rangle \quad \text{(III-102)}$$

$$G_{pp} = \langle pp / pp \rangle \quad \text{(III-103)}$$

$$G_{sp} = \langle ss / pp \rangle \quad \text{(III-104)}$$

$$G_{p2} = \langle pp / p^*p^* \rangle \text{ } p^* \text{ est orthonormale à } p \quad \text{(III-105)}$$

$$H_{sp} = \langle sp / sp \rangle \quad \text{(III-106)}$$

Ces intégrales, étant en principe ajustées expérimentalement, sont déterminées à partir des spectres atomiques.

- Cinq paramètres introduits dans le modèle des interactions multipolaires, établi pour l'évaluation des intégrales des répulsions biélectroniques bicentriques.

- Quatre paramètres représentés par l'énergie électronique E_{el}^A et l'enthalpie de formation ΔH_f^A , relatives à l'atome A, ainsi que les potentiels de première ionisation de l'atome à partir d'une orbitale s, V_s , et d'une orbitale p, V_p .

Pour certains atomes ayant des électrons de valence de type d, d'autres paramètres ont été déterminés : U_{dd} , β_d et ξ_d ainsi que les contributions atomiques α_i , à la polarisabilité électrique moléculaire moyenne α (voir annexe).

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 .

3.1.1. Intégrales biélectroniques monocentriques

Les intégrales monocentriques biélectroniques coulombiennes $\langle rr/ss \rangle$ et biélectroniques d'échange $\langle rs/rs \rangle$ sont évaluées en utilisant un procédé [69] basé sur la méthode de Oleari [70]. Cette méthode consiste à paramétrer les énergies de divers états de valence d'un atome et de ses ions, de façon à reproduire les valeurs expérimentales.

3.1.2. Intégrales biélectroniques bicentriques

Les intégrales biélectroniques bicentriques de répulsion $\langle rs/tu \rangle$ représentent l'énergie d'interaction électrostatique entre les distributions de charge $e\varphi_r\varphi_s$ et $e\varphi_t\varphi_u$ centrées respectivement sur les atomes K et L.

De manière classique, ces intégrales sont égales à la somme des interactions entre tous les moments multipolaires $M_{\rho m}$ associés aux deux distributions de charge, les indices ρ et m définissant l'ordre et l'orientation du multipôle.

En se basant sur ce concept classique, Dewar et Thiel [36] ont développé ces intégrales en termes des interactions multipôle-multipôle $[M_{l_1 m}^K, M_{l_2 m}^L]$, tenant compte des effets de corrélation et devant vérifier certaines conditions aux limites.

$$\langle rs / tu \rangle = \sum_{l_1} \sum_{l_2} \sum_m [M_{l_1 m}^K, M_{l_2 m}^L] \quad (\text{III-107})$$

où les interactions multipôle-multipôle sont définies par la formule semi-empirique :

$$\left[M_{l_1 m}^K, M_{l_2 m}^L \right] = \frac{e^2}{2^{l_1+l_2}} \sum_{i=1}^{2^{l_1}} \sum_{j=1}^{2^{l_2}} f_1(R_{ij}) \quad (\text{III-108})$$

R_{ij} représente la distance séparant les charges ponctuelles i et j des multipôles $M_{l_1 m}^K$, $M_{l_2 m}^L$. Quant à la fonction semi-empirique $f_1(R_{ij})$ qui doit posséder un bon comportement asymptotique (quand $R_{ij} \rightarrow 0$ et $R_{ij} \rightarrow \infty$), Dewar et Thiel l'ont évaluée en adoptant une relation de type Dewar-Sabelli-Klopman (DSK) [71].

$$f_1(R_{ij}) = \frac{1}{\sqrt{R_{ij}^2 + (\rho_{l_1}^K \rho_{l_2}^L)^2}} \quad (\text{III-109})$$

$\rho_{l_1}^K$ et $\rho_{l_2}^L$ ($l_1, l_2 = 0, 1, 2$) étant des paramètres correspondant respectivement aux monopôle, dipôle et quadripôle associés aux distributions électroniques ns np de l'atome K.

Ces paramètres sont déterminés numériquement [37], de manière à ce que les conditions aux limites, devant être vérifiées pour les interactions définies par l'équation (III-108), soient satisfaites. Dewar et Thiel l'ont jugée préférable à une relation de type Mataga-Nishimoto (MN) [72],

$$f_1(R_{ij}) = \frac{1}{\left[\frac{1}{\rho_{l_1}^K + \rho_{l_2}^L} \right] + R_{ij}} \quad (\text{III-110})$$

Dans leur étude comparative des intégrales calculées analytiquement par rapport à celles de leur modèle semi-empirique [54], Dewar et Thiel [53] ont montré que, dans les deux méthodes, les fonctions utilisées ont, pratiquement, le même comportement et présentent la même dépendance par rapport aux distances interatomiques; cependant, la valeur absolue de chaque intégrale semi-empirique est toujours inférieure à celle correspondant à une intégrale analytique; ceci introduit dans le modèle semi-empirique, une amélioration de la description des répulsions électroniques qui sont surestimées dans l'approximation de Hartree-Fock.

3.1.3. Intégrales monocentriques monoélectroniques de cœur

Les intégrales monocentriques monoélectroniques de cœur U_{rr} peuvent être calculées au moyen de la technique semi-empirique de Oleari [70]; cependant, Dewar et Thiel [36] ont préféré les traiter comme des paramètres empiriquement adaptables, dépendant de la nature de l'OA r et de l'atome qui la porte. Leurs valeurs ont été alors déterminées de façon à reproduire, au mieux, les grandeurs expérimentales.

3.1.4. Intégrales de résonance de cœur

Pour déterminer les intégrales de résonance de cœur β_{rs} , Dewar et Thiel ont utilisé une formule de type Wolfsberg-Helmholtz, faisant intervenir des paramètres atomiques $\beta_{r(R)}$ et $\beta_{s(S)}$ dépendant de la nature des OA r et s .

$$\beta_{r(R)s(S)} = \frac{1}{2}(\beta_{r(R)} + \beta_{s(S)}) S_{r(R)s(S)} \quad (\text{III-111})$$

où

$S_{r(R)s(S)}$ est un élément de la matrice des recouvrements.

3.1.5. Intégrales des recouvrements

Les intégrales des recouvrements bicentriques qui ont été négligées du fait de l'approximation NDDO ont été réintroduites lors de cette paramétrisation, par l'intermédiaire des intégrales de résonance de cœur qui leur sont proportionnelles (approximation de Mulliken [73]).

Dewar et Thiel ont choisi de calculer les intégrales des recouvrements bicentriques, analytiquement sur une base d'OA de Slater, en utilisant un système de coordonnées elliptiques. Ces intégrales sont déterminées sur la base diatomique, à l'aide des formules analytiques de Mulliken [74], puis exprimées sur la base moléculaire. Cependant, les exposants de Slater ξ , qui interviennent dans ces intégrales, sont traités comme des paramètres atomiques empiriques, dépendant du type s ou p des orbitales concernées.

3.1.6. Intégrales d'attraction monoélectroniques bicentriques

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

$$V_{K,tu} = -Z_K \langle t(L)u(L) / s(K)s(K) \rangle \quad (\text{III-112})$$

où $s(K)$ est l'OA de valence de type s centrée sur l'atome K et $\langle t(L)u(L)/s(K)s(K) \rangle$ est l'intégrale de répulsion biélectronique entre un électron décrit par la distribution de charge $e\varphi_t\varphi_u$ centrée sur l'atome L et un autre électron décrit par la distribution de charge $e\varphi_t\varphi_u$ centrée sur l'atome K. Le cœur K supposé sphérique est donc décrit par l'OA de valence $s(K)$.

Physiquement, l'intégrale d'attraction $V_{K,tu}$, telle qu'elle est donnée par l'expression (III-112), représente l'interaction d'une charge $Z_K e$ décrite par la distribution $Z_K e\varphi_s\varphi_s$ avec un électron décrit par la distribution $e\varphi_t\varphi_u$.

3.1.7. Intégrales des répulsions entre cœurs

Comme les intégrales d'attraction entre cœurs et électrons, les intégrales des répulsions entre deux cœurs sont exprimées en fonction des intégrales des répulsions biélectroniques. Ainsi, l'énergie des répulsions E_{KL}^c , entre les cœurs K et L, est décrite comme une interaction entre les distributions de charges $Z_K e\varphi_s\varphi_s$ et $Z_L e\varphi_s\varphi_s$, centrées respectivement sur l'atome K et sur l'atome L, à laquelle, Dewar et Thiel ont ajouté une fonction $f(R_{KL})$ représentant la répulsion entre les atomes K et L considérés neutres :

$$E_{KL}^c = Z_K Z_L \langle s(K)s(K) | s(L)s(L) \rangle + f(R_{KL}) \quad (\text{III-113})$$

Cette fonction $f(R_{KL})$, qui doit s'annuler quand la distance internucléaire R_{KL} tend vers l'infini, a été choisie, dans le cadre MNDO, comme suit :

$$f(R_{KL}) = Z_K Z_L \langle s(K)s(K) | s(L)s(L) \rangle [\exp(-\alpha_K R_{KL}) + \exp(-\alpha_L R_{KL})] \quad (\text{III-114})$$

$$f(R_{XH}) = Z_X Z_H \langle s(X)s(X) | s(H)s(H) \rangle [\exp(-\alpha_X R_{XH}) + \exp(-\alpha_H R_{XH})] \quad (\text{III-115})$$

avec $X = N, O$

α_K , α_L , α_X et α_H sont des paramètres empiriquement adaptables, caractéristiques du type des atomes K, L, X et H.

3.1.8. Grandeurs énergétiques

Dans le cadre de la méthode de Roothaan et Hall [8,9], l'énergie électronique E_{el} , d'un système à couches fermées,

$$E_{el} = \frac{1}{2} \sum_t \sum_u P_{tu} (F_{tu} + h_{tu}) \quad (\text{III-116})$$

augmentée de l'énergie nucléaire E_{Nuc} , somme des répulsions entre cœurs E_{KL}^c :

$$E_{Nuc} = \sum_{K < L} E_{KL}^c \quad (\text{III-117})$$

conduit à l'énergie totale E_{tot}^{mol} , d'expression :

$$E_{tot}^{mol} = E_{el} + E_{Nuc} \quad (\text{III-118})$$

La chaleur de formation ΔH_f^{mol} , de ce système, est obtenue à partir de l'énergie totale (III-118), des énergies électroniques E_{el}^K et des chaleurs de formation expérimentales ΔH_f^K des atomes K de ce système, suivant la relation :

$$\Delta H_f^{mol} = E_{tot}^{mol} - \sum_K E_{el}^K + \sum_K \Delta H_f^K \quad (\text{III-119})$$

Conformément au théorème de Koopmans [75], les potentiels de première ionisation sont déterminés à partir des énergies de la HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital).

3.1.9. Moment dipolaire

Le moment dipolaire, dans le cadre MNDO, s'écrit comme une somme de deux termes [76]; le premier étant une contribution des charges ponctuelles et le second une contribution d'hybridation.

$$\begin{aligned} \vec{\mu} &= \vec{\mu}_{chg} + \vec{\mu}_{hyb} \\ &= e \sum_K^M \left[(Z_K - P_{KK}) \vec{R}_K - \sum_t^n \sum_u^n P_{tu} \left\langle t / \vec{\rho}_K / u \right\rangle \right] \end{aligned} \quad (\text{III-120})$$

$(Z_K - P_{KK})$ 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.

La première contribution μ_{chg} est indépendante de la paramétrisation, alors que la seconde contribution μ_{hyb} , est un terme d'hybridation dû à la non coïncidence du barycentre de la distribution électronique de l'atome K avec ses coordonnées ; elle mesure donc la contribution due au déplacement de la charge à partir du centre de gravité des positions nucléaires.

Les intégrales $\langle t/\rho_K/u \rangle$ appelées intégrales du moment dipolaire ou facteurs d'hybridation notés HYF_K , sont négligées sauf les biorbitales monocentriques. Sur une base de type ns np , les seules intégrales de ce type, qui ne soient pas nulles, correspondent à des OA t de type s et u de type p , et leur projection sur l'axe $\omega = x, y$ ou z , prendra alors la forme $\langle s/\omega_K/p_\omega \rangle$.

Dewar et Thiel ont exprimé ces termes monocentriques $\langle s/\omega_K/p_\omega \rangle$, 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 :

$$\langle s / \omega_K / p_\omega \rangle = c(n^*) \frac{\left[\begin{matrix} \xi_s^K & \xi_p^K \\ \xi_s^K & \xi_p^K \end{matrix} \right] \left(\frac{2n^*+1}{2} \right)}{\left[\xi_s^K + \xi_p^K \right] (2n^*+2)} \quad (\text{III-121})$$

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 :

$$\langle 2s / \omega_K / 2p_\omega \rangle = 469.56193322 \frac{[\xi_s^K \xi_p^K]^{\left(\frac{5}{2}\right)}}{[\xi_s^K + \xi_p^K]^6} \quad (\text{III-122})$$

- Pour les éléments de la 3^e période :

$$\langle 3s / \omega_K / 3p_\omega \rangle = 2629.107682607 \frac{[\xi_s^K \xi_p^K]^{\left(\frac{7}{2}\right)}}{[\xi_s^K + \xi_p^K]^8} \quad (\text{III-123})$$

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

$$\text{HYF}_K = 2 \times 2.10716 \text{ DD}(K) \quad (\text{III-124})$$

où 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 des répulsions biélectroniques.

Un des succès de la paramétrisation MNDO est son aptitude à reproduire toutes les propriétés de l'état fondamental, de toutes sortes de molécules, y compris celles qui n'ont pas servi à sa paramétrisation, telles que les radicaux, les ions et des espèces non classiques comme les hydrures du bore et les carbènes. Un de ses points faibles est la description de la liaison hydrogène. Dans le but d'en obtenir une meilleure description, Dewar a modifié la paramétrisation de sa méthode et en a proposé une deuxième version, appelée AM1 (Austin Model 1) [52].

3.2. Paramétrisation AM1

Comme dans MNDO, la paramétrisation de base de AM1 a porté sur les atomes de carbone et d'hydrogène [52], en considérant une série de composés convenablement choisis, puis, par une procédure d'extrapolation, les paramètres des atomes d'azote et d'oxygène [52] ont été déterminés ainsi que ceux du bore [77], du fluor [78], du silicium [79], du chlore [78], du zinc [80], du brome [78] et de l'iode [78].

Afin de pallier aux déficiences de MNDO dans la description de la liaison hydrogène, Dewar [52] a modifié l'expression de l'énergie des répulsions entre cœurs E_{KL}^c (III-113), en y introduisant une fonction d'amortissement $f(R_{KL})$, mieux affinée.

$$E_{KL}^c = Z_K Z_L \langle s(K)s(K) / s(L)s(L) \rangle + f(R_{KL}) \quad (\text{III-113})$$

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

$$f(R_{KL}) = f(K) + f(L) \quad (\text{III.125})$$

avec:

$$f(K) = Z_K Z_L \langle s(K)s(K) / s(L)s(L) \rangle \exp(-\alpha_K R_{KL}) + \frac{Z_K Z_L}{R_{KL}} \sum_i K_{Ki} \exp[L_{Ki} (R_{KL} - M_{Ki})^2]$$

$$f(L) = Z_K Z_L \langle s(K)s(K) / s(L)s(L) \rangle \exp(-\alpha_L R_{KL}) + \frac{Z_K Z_L}{R_{KL}} \sum_j K_{Lj} \exp[L_{Lj} (R_{KL} - M_{Lj})^2]$$

$$(\text{III-126})$$

ou

$$f(X) = Z_X Z_H R_{XH} \langle s(X)s(X) / s(H)s(H) \rangle \exp(-\alpha_X R_{XH}) + \frac{Z_X Z_H}{R_{XH}} \sum_i K_{Xi} \exp[L_{Xi} (R_{XH} - M_{Xi})^2]$$

$$f(H) = Z_X Z_H R_{XH} \langle s(X)s(X) / s(H)s(H) \rangle \exp(-\alpha_H R_{XH}) + \frac{Z_X Z_H}{R_{XH}} \sum_j K_{Hj} \exp[L_{Hj} (R_{XH} - M_{Hj})^2]$$

$$\text{pour } X = N, O \quad (\text{III-127})$$

Nous signalons que, relativement à MNDO, la paramétrisation AM1 a introduit un jeu supplémentaire de six paramètres atomiques K_{Ai} , K_{Aj} , L_{Ai} , L_{Aj} , M_{Ai} et M_{Aj} adaptés empiriquement et caractérisant le type de l'atome A et ce, afin de corriger les trop fortes répulsions à grande distance, intervenant dans le terme des répulsions entre cœurs, obtenues avec MNDO.

Dewar avait aussi pour objectif de réduire, dans la nouvelle paramétrisation [52], les énergies d'activation qui sont surestimées dans MNDO; cependant, l'aptitude de AM1 à prédire les chemins réactionnels n'a pas pu être testée systématiquement du fait que, seulement, très peu de calculs concernant quelques réactions simples, ont été effectuées.

3.3. Paramétrisation PM3

La paramétrisation PM3 (**P**arametric **M**ethod **3**) [53], repose sur le même formalisme que celui de AM1 et consiste en une reparamétrisation de la méthode, basée sur une procédure d'optimisation de tous les paramètres intervenant dans MNDO et AM1 et concernant les atomes C, H, N, O, F, Al, Si, P, S, Cl, Br et I [53]. Cette paramétrisation a été étendue récemment aux atomes Be, Mg, Zn, Ga, Ge, As, Se, Cd, In, Sn, Sb, Te, Hg, Tl, Pb et Bi [81].

Pour reproduire les données expérimentales des quatre propriétés moléculaires de l'état fondamental [53], Stewart a utilisé une technique de minimisation des erreurs obtenues à la suite de calculs MNDO et AM1. Parmi les composés chimiques de référence dans cette opération, nous citons les systèmes hypervalents qui n'ont pas été utilisés lors des paramétrisations des méthodes MNDO et AM1.

Cette paramétrisation [53] qui semble supérieure 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. Par ailleurs, l'étude, non encore entreprise, des phénomènes physiques tels que les hyperpolarisabilités électriques, les fréquences de vibration, les potentiels d'ionisation d'ordre supérieur, les barrières d'activation,...., etc, pourrait révéler d'autres déficiences de cette paramétrisation; ces dernières pourraient être corrigées par une simple modification de l'hamiltonien ou par une reparamétrisation avec optimisation des paramètres. Cette dernière possibilité est manifestement une opération difficile et cela pour trois raisons :

- Les données expérimentales de grande précision sont rares. En effet, seules les grandeurs moléculaires expérimentales de composés organiques simples, en phase gazeuse à l'état fondamental, existent.

■ L'optimisation des paramètres est une opération qui nécessite beaucoup de temps calcul du fait que la géométrie d'un grand nombre de composés doit être complètement optimisée au niveau semi-empirique.

■ Les paramètres à optimiser sont fortement interdépendants. Pour un jeu de paramètres optimisés, toute variation apportée à un paramètre doit être accompagnée d'une variation correspondante des autres paramètres. Cette interdépendance existe non seulement entre les paramètres d'un même élément chimique mais aussi entre ceux d'éléments différents; par exemple, la valeur optimisée de l'exposant ξ de l'hydrogène sera déterminée simultanément avec celles des exposants du carbone dans les hydrocarbures.

Selon Stewart [53,82], PM3 est supérieure à AM1. Ce jugement est sujet à controverse ; en effet, selon Dewar et al. [83], la comparaison effectuée par Stewart et al., n'est pas totalement fiable car elle n'inclut pas les composés de Al, S et P pour lesquels les paramètres AM1 ne sont pas encore disponibles.

Références bibliographiques

- [1]- E.Schrödinger, Ann.Physik, **79**, 361, **1926**
- [2]- M.Born, J.R.Oppenheimer, Ann.Physik, **84**, 457, **1927**
- [3]- D.R.Hartree, Proc.Cambridge Phil.Soc., **24**, 89, **1928**
- [4]- V.Fock, Z.Physik, **61**, 126, **1930**
- [5]- J.C.Slater, Phys.Rev., **35**, 210, **1930**
- [6]- J.C.Slater, Phys.Rev., **35**,509, **1930** ; ibid, **34**, 1293, **1929**
- [7]- J.A.Pople, D.L.Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory",
Mc Graw-Hill, New York, **1970**, p12, 31
- [8]- C.C.J.Roothaan, Revs.Mod.Phys., **23**, 69, **1951**
- [9]- G.G.Hall, Proc.Roy.Soc. (London), **A205**, 541, **1951**
- [10]- P.O.Löwdin, J.Chem.Phys., **18**, 365, **1950**
- [11]- J.L.Rivail, "Eléments de Chimie Quantique à l'Usage des Chimistes", Inter
Editions et Editions du CNRS, Paris, **1989**
- [12]- J.C.Slater, Phys.Rev., **42**, 33, 36, 57, **1930**
- [13]- S.F.Boys, Proc.Roy.Soc., **A200**, 542,**1950**
- [14]- B.Roos, P.Siegbahn, Theor.Chim.Acta, **17**,199, **1970**
- [15]- W.J.Hehre, R.F.Stewart, J.A.Pople, J.Chem.Phys., **5**, 2657, **1969**
- [16]- J.A.Pople, «Modern Theoretical Chemistry», **Vol.4**, H.F.Schaefer (Ed.), New
York, Plenum Press, **1977**
- [17]- P.C.Hariharan, J.A.Pople, Mol.Phys., **27**,209, **1974**
- [18]-a- F.Driessler , R.Ahlrichs , V.Staemmler , W.Kutzelnigg , Theor.Chim.Acta, **30** ,
315, **1973**
- b- R.S.Mulliken , J.Chem.Phys., **36**, 3428, **1962**
- c- T.J.Lee , H.F.Schaeffer III, J.Chem.Phys., **83**, 1784, **1985**
- d- T.Clark, J.Chandrasekhar, G.W.Spitznagel, P.Von, R.Schleyer, J.Comp.Chem.,
4, 293, **1983**
- [19]- R.Ahlrichs, P.R.Taylor, J.Chem.Phys., **78** , 315, **1981**
- [20]- B.Roos, A.J.Sadlej, Chem.Phys., **94**, 43, **1985**
- [21]- S.Wilson, «Electron Correlation in Molecules», Clarendon Press, Oxford, **1984**

- [22]- P.O.Löwdin, Rev.Mod.Phys.,35,496,**1963**; ibid, Adv.Chem.Phys.,14,283,**1969**
- [23]- I.Shavitt, «Methods of Electronic Structure Theory», H.F.Shafer (Ed.), Plenum Press, New York,p189,**1977**
- [24]- A.Julg, «Chimie Quantique Structurale et Eléments de Spectroscopie Théorique», **1978**
- [25]- C. Møller, M.S.Plesset, Phys.Rev.,46,618,**1934**
- [26]- J.A.Pople, J.S.Binkley, R.Seeger, Int.J.Quant.Chem.Symp., 10, 1, **1976**
- [27]- a- G.Berthier, C.R.Acad.Sci.Paris, 238, 91,**1954**; J.Chim.Phys., 51,363,**1954**
b- J.A.Pople, R.K.Nesbet, J.Chem.Phys., 22, 571, **1954**
- [28]- R.G.Parr, J.Chem.Phys., 20, 239, **1952**
- [29]- J.A.Pople, D.P.Santry, G.A.Segal, J.Chem.Phys., 43, S129, **1965**
- [30]- J.A.Pople, G.A.Segal, J.Chem.Phys., 43, S136, **1965**
- [31]- J.A.Pople, D.L.Beveridge, P.A.Dobosh, J.Chem.Phys., 47, 2026, **1967**
- [32]- J.A.Pople, G.A.Segal, J.Chem.Phys., 44, 3289, **1966**
- [33]- N.C.Baird, M.J.S.Dewar, J.Chem.Phys., 50, 1262, **1969**
- [34]- M.J.S.Dewar, E.Haselbach, J.Am.Chem.Soc., 92, 590, **1970**
- [35]- R.C.Bingham, M.J.S.Dewar, D.H.Lo, J.Am.Chem.Soc., 97, 1285, 1294, 1302, 1307, **1975**
- [36]- M.J.S.Dewar, W.Thiel, J.Am.Chem.Soc., 99, 4899, **1977**
- [37]- M.J.S.Dewar, W.Thiel, J.Am.Chem.Soc., 99, 4907, **1977**
- [38]- M.J.S.Dewar, W.Thiel, Theor.Chim.Acta, 46, 89, **1977**
- [39]- W.Thiel, QCPE, 11, 353, **1978**
- [40]-a- W.C.Davidon, Comput.J., 10, 406, **1986**
b- R.Fletcher, M.J.D.Powell, Comput.J., 6, 163, **1963**
c- R.Fletcher, Comput.J., 8, 33, **1965**
d- M.J.D.Powell, J.Inst.,Math.Appl.,7, 21, **1971**
- [41]-a- C.G.Broyden, J.Inst.,Math.Appl., 6, 222, **1970**
b- R.Fletcher, Comput.J., 13, 317, **1970**
c- D.Goldfarb, Math.Comput., 24, 23, **1970**
d- D.F.Shanno, Math.Comput., 24, 647, **1970**
- [42]- M.J.S.Dewar, C.Doubleday, J.Am.Chem.Soc., 100, 4935, **1978**

- [43]-a- M.J.S.Dewar, G.P.Ford, J.Am.Chem.Soc., **99**, 1685, **1977**
b- M.J.S.Dewar, G.P.Ford, M.Mckee, H.S.Rzepa, W.Thiel, Y.Yamaguchi,
J.Mol.Struct., **43**, 135, **1978**
- [44]- M.J.S.Dewar, Y.Yamaguchi, S.H.Suck, Chem.Phys.Lett., **50**, 175, 279, **1977**;
ibid., Chem.Phys., **43**, 145, **1979**
- [45]- M.J.S.Dewar, G.P.Ford, J.Am.Chem.Soc., **99**, 7822, **1977**
- [46]-a- B.I.Swanson, J.J.Raflko, H.S.Rzepa, M.J.S.Dewar, J.Am.Chem.Soc.,
99, 7829, **1977**
b- B.I.Swanson, T.H.Arnold, M.J.S.Dewar, J.J.Raflko, H.S.Rzepa,
Y.Yamaguchi, J.Am.Chem.Soc., **100**, 771, **1978**
c- B.I.Swanson, T.H.Arnold, Y.Yamaguchi, J.Mol.Spect., **78**, 125, 139, **1979**
d- D.Rinaldi, M.F.R.Lopez, J.L.Rivail, J.Chim.Phys., **81**, 295, **1984**
- [47]- M.J.S.Dewar, S.B.Brown, G.P.Ford, D.J.Nelson, H.S.Rzepa,
J.Am.Chem. Soc., **100**, 7832, **1978**
- [48]-a- M.J.S.Dewar, J.G.Bergman, S.H.Suck, P.K.Weiner, Chem.Phys.Lett.,
38, 226, **1976**
b- M.J.S.Dewar, Y.Yamaguchi, S.H.Suck, Chem.Phys.Lett., **59**, 541, **1978**
- [49]- M.J.S.Dewar, J.J.P.Stewart, Chem.Phys.Lett., **111**, 416, **1984**
- [50]- G.R.J.Williams, J.Mol.Struct.(Theochem), **151**, 215, **1987** ; ibid, **153**, 185,
191, **1987**
- [51]- H.A.Kurtz, J.J.P.Stewart, K.M.Dieter, J.Comp.Chem., **11**, 82, **1990**
- [52]- M.J.S.Dewar, E.G.Zoebisch, E.F.Healy, J.J.P.Stewart, J.Am.Chem.Soc.,
107, 3902, **1985**
- [53]- J.J.P.Stewart, J.Comp.Chem., **10**, 209, 221, **1989**
- [54]- M.J.S.Dewar, H.S.Rzepa, J.Am.Chem.Soc., **100**, 777, **1978**
- [55]- M.J.S.Dewar, M.L.Mckee, J.Am.Chem.Soc., **99**, 5231, **1977**
- [56]- L.P.Davis, R.M.Guidry, J.R.Williams, M.J.S.Dewar, H.S.Rzepa,
J.Comp.Chem., **2**, 433, **1981**
- [57]- M.J.S.Dewar, E.F.Healy, J.J.P.Stewart, J.E.Friedheim, G.L.Grady,
Organometallics, **5**, 375, **1986**
- [58]- M.J.S.Dewar, M.L.Mckee, H.S.Rzepa, J.Am.Chem.Soc., **100**, 3607, **1978**

- [59]- M.J.S.Dewar, C.H.Reynolds, J.Comp.Chem., 7, 140, **1986**
- [60]- M.J.S.Dewar, H.S.Rzepa, J.Comp.Chem., 4, 158, **1983**
- [61]- M.J.S.Dewar, E.F.Healy, J.J.P.Stewart, (sous presse)
- [62]- M.J.S.Dewar, K.M.Merz, Organometallics, 5, 1494, **1986**
- [63]- M.J.S.Dewar, G.L.Grady, E.F.Healy, Organometallics, 6, 186, **1987**
- [64]- M.J.S.Dewar, E.F.Healy, J.Comp.Chem., 4, 542, **1983**
- [65]- M.J.S.Dewar, G.L.Grady, J.J.P.Stewart, J.Am.Chem.Soc., 106, 6771, **1984**
- [66]- M.J.S.Dewar, E.F.Healy, J.J.P.Stewart, J.Comp.Chem., 5, 358, **1984**
- [67]- M.J.S.Dewar, G.L.Grady, K.L.Merzet, J.J.P.Stewart, Organometallics, 4, 1964, **1985**
- [68]- M.J.S.Dewar, M.K.Holloway, G.L.Grady, J.J.P.Stewart, Organometallics, 4, 1973, **1985**
- [69]- M.J.S.Dewar, D.H.Lo, J.Am.Chem.Soc., 94, 5296, **1972**
- [70]- L.Oleari, L.DiSipio, G.DeMichelis, Mol.Phys., 10, 97, **1966**
- [71]-a- M.J.S.Dewar, N.L.Hojvat-Sabelli, J.Chem.Phys., 34, 1232, **1961** ;
Proc.R.Soc., (London), Ser.A, 264, 431, **1961** ;
b- M.J.S.Dewar, N.L.Sabelli, Chem.Phys., 66, 2310, **1962**
c- G.Klopman, J.Am.Chem.Soc., 86, 4550, **1964**
- [72]- N.Mataga, K.Nishimoto, Z.Phys.Chem., (Frankfurt am Main) 13, **1957**
- [73]- R.S.Mulliken, J.Chem.Phys., 56, 295, **1952**
- [74]- R.S.Mulliken, C.A.Rieke, D.Orloff, M.Orloff, J.Chem.Phys., 17, 1248, **1948**
- [75]- T.Koopmans, Physica, 1, 104, **1933**
- [76]- J.A.Pople, D.L.Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", Mc Graw-Hill, New York, **1970**, p85
- [77]- M.J.S.Dewar, C.Jie, E.G.Zoebisch, Organometallics, 7, 513, **1988**
- [78]- M.J.S.Dewar, E.G.Zoebisch, Theochem, 180, 1, **1988**
- [79]- M.J.S.Dewar, C.Jie, Organometallics, 6, 1486, **1987**
- [80]- M.J.S.Dewar, K.M.Merz, Organometallics, 7, 522, **1988**
- [81]- J.J.P.Stewart, J.Comp.Chem., 12, 320, **1991**
- [82]- J.J.P.Stewart, J.Comp.Chem., 11, 543, **1990**
- [83]- M.J.S.Dewar, E.F.Healy, A.J.Holder, Y.C.Yuan, J.Comp.Chem., 11, 541, **1990**

I. Introduction

La méthode des perturbations couplées dépendantes du temps (CPHF) [1], plus connue sous le nom de TDHF (Time Dependent Hartree-Fock), fut introduite dans le cadre Hartree-Fock, par Sekino et Bartlett [2]. 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 $(2n+1)$ [3] 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 $(2n+1)$ [4-6]. Ce théorème fut déjà utilisé par Lazzeretti et Zanasi [7] puis par Hurst et coll. [8]. Pour le calcul des hyperpolarisabilités statiques dans le cadre de la méthode des perturbations couplées de Hartree-Fock indépendantes du temps. Klingbeil et coll. [3] se servirent aussi 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 coll. [3], les expressions permettant le calcul itératif satisfaisant le théorème $(2n+1)$, des grandeurs optiques statiques et dynamiques, telles qu'elles sont implémentées dans le Chem3D [9], le programme de calculs utilisé.

II. 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 [10].

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

$$\lambda = E \left(e^{+i\omega t} + e^{-i\omega t} + 1 \right) \quad (\text{IV.1})$$

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

$$e^{\pm i\omega t} = E \left(e^{+i\omega t} + e^{-i\omega t} \right) \quad (\text{IV.2})$$

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

$$H^1(r, t) = \mu \cdot E \left(e^{\pm i\omega t} + 1 \right) \quad (\text{IV.3})$$

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

$$\mu = -\sum_j^N \left(e \cdot r_j \right) \quad (\text{IV.4})$$

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

$$\left[H^0(r) + H^1(r, t) - i \frac{\partial}{\partial t} \right] \Psi(r, t) = 0 \quad (\text{IV.5})$$

où

$$H^0(r) = \sum_j \left(-\frac{1}{2} \nabla_j^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{jA}} + \sum_{j < k} \frac{1}{r_{jk}} \right) \quad (\text{IV.6})$$

Pour la résolution de l'équation (IV.5), $\Psi(r,t)$ s'écrira 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 (IV.5), s'exprimera alors sous la forme matricielle suivante:

$$FC - i \frac{\partial}{\partial t} SC = SC \varepsilon \quad (\text{IV.7})$$

avec

$$\frac{\partial}{\partial t} C^+ SC = 0 \quad (\text{IV.8})$$

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:

$$\phi = \chi C \quad (\text{IV.9})$$

S- étant la matrice de recouvrement donnée par la relation:

$$S_{st}(1) = (\chi_s(1)/\chi_t(1)) \quad (\text{IV.10})$$

F- la matrice de Fock exprimée par:

$$F = H + D [2J - K] \quad (\text{IV.11})$$

et ε - la matrice des multiplicateurs de Lagrange.

Dans l'équation.(IV.11), H est la matrice des intégrales mono-électroniques, D - la matrice densité, J et K sont respectivement les matrices biélectroniques coulombienne et d'échange. La matrice densité D est définie par la relation:

$$D = C n C^+ \quad (\text{IV.12})$$

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

$$H_{st}(1) = \left(\chi_s(1) \left| -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \right| \chi_t(1) \right) \quad , \quad (\text{IV.13})$$

$$J_{stuv}(1,2) = \left(\chi_s(1) \chi_t(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_u(2) \chi_v(2) \right) \quad , \quad (\text{IV.14})$$

$$K_{stuv}(1,2) = \left(\chi_s(1) \chi_u(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_t(2) \chi_v(2) \right) \quad (\text{IV.15})$$

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

$$S \equiv S^{\circ}, \quad (\text{IV.16})$$

$$J \equiv J^{\circ}, \quad (\text{IV.17})$$

et
$$K \equiv K^{\circ}. \quad (\text{IV.18})$$

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 (IV.1), nous obtiendrons des développements suivants, en fonction de l'intensité et de la direction du champ électrique appliqué:

$$F = F^{\circ} + E^a F^a + (2!)^{-1} E^a E^b F^{ab} + (3!)^{-1} E^a E^b E^c F^{abc} + \dots, \quad (\text{IV.19})$$

$$C = C^{\circ} + E^a C^a + (2!)^{-1} E^a E^b C^{ab} + (3!)^{-1} E^a E^b E^c C^{abc} + \dots, \quad (\text{IV.20})$$

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} + E^a \varepsilon^a + (2!)^{-1} E^a E^b \varepsilon^{ab} + (3!)^{-1} E^a E^b E^c \varepsilon^{abc} + \dots, \quad (\text{IV.21})$$

$$D = D^{\circ} + E^a D^a + (2!)^{-1} E^a E^b D^{ab} + (3!)^{-1} E^a E^b E^c D^{abc} + \dots, \quad (\text{IV.22})$$

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:

$$F^a = F_a^{(1)}; \quad (a=x, y, z), \quad (\text{IV.23})$$

$$F^{ab} = F_{ab}^{(2)}; \quad (a, b=x, y, z), \quad (\text{IV.24})$$

$$F^{abc} = F_{abc}^{(3)}; \quad (a, b, c=x, y, z). \quad (\text{IV.25})$$

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

$$F^a = e^{\pm i\omega t} F^a(\pm\omega) + F^a(0), \quad (\text{IV.26})$$

$$F^{ab} = e^{\pm 2i\omega t} F^{ab}(\pm \omega, \pm \omega) + e^{\pm i\omega t} \{F^{ab}(0, \pm \omega) + F^{ab}(\pm \omega, 0)\} + F^{ab}(\pm \omega, \mp \omega) + F^{ab}(0, 0) \quad (IV.27)$$

$$F^{abc} = e^{\pm 3i\omega t} F^{abc}(\pm \omega, \pm \omega, \pm \omega) + e^{\pm 2i\omega t} \{F^{abc}(0, \pm \omega, \pm \omega) + F^{abc}(\pm \omega, 0, \pm \omega) + F^{abc}(\pm \omega, \pm \omega, 0)\} + e^{\pm i\omega t} \{F^{abc}(\pm \omega, \pm \omega, \mp \omega) + F^{abc}(\pm \omega, \mp \omega, \pm \omega) + F^{abc}(\pm \omega, \pm \omega, \pm \omega) + F^{abc}(\pm \omega, \pm \omega, \pm \omega)\} + e^{\pm i\omega t} \{F^{abc}(0, 0, \pm \omega) + F^{abc}(0, \pm \omega, 0) + F^{abc}(\pm \omega, 0, 0)\} + F^{abc}(0, \pm \omega, \mp \omega) + \{F^{abc}(\pm \omega, 0, \mp \omega) + F^{abc}(\pm \omega, \mp \omega, 0)\} + F^{abc}(\pm \omega, 0, 0) \quad (IV.28)$$

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. Equations CPHF

En remplaçant les équations (IV.19) à (IV.21) dans l'équation (IV.7) 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 IV.1 [10].

IV. 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 (IV.8). Pour les rendre explicites, remplaçant l'équation (IV.20) dans l'équation (IV.8) puis procédons à une séparation des ordres. Nous obtiendrons alors les équations, d'ordres de perturbation différents, données dans le tableau IV.2 [10].

Tableau IV.1. Equations CPHF [10]

The zeroth order

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

The first order

$$F^a(\pm\omega)C^0 + F^0 C^a(\pm\omega) \pm \omega S^0 C^a(\pm\omega) = S^0 C^a(\pm\omega)\varepsilon^0 + S^0 C^0 \varepsilon^a(\pm\omega)$$

$$F^a(0)C^0 + F^0 C^a(0) = S^0 C^a(0)\varepsilon^0 + S^0 C^0 \varepsilon^a(0)$$

The second order

$$F^{ab}(\pm\omega, \pm\omega)C^0 + F^a(\pm\omega)C^b(\pm\omega) + F^b(\pm\omega)C^a(\pm\omega) + F^0 C^{ab}(\pm\omega, \pm\omega) \pm 2\omega S^0 C^{ab}(\pm\omega, \pm\omega)$$

$$= S^0 C^{ab}(\pm\omega, \pm\omega)\varepsilon^0 + S^0 C^a(\pm\omega)\varepsilon^b(\pm\omega) + S^0 C^b(\pm\omega)\varepsilon^a(\pm\omega) + S^0 C^0 \varepsilon^{ab}(\pm\omega, \pm\omega)$$

$$F^{ab}(0, \pm\omega)C^0 + F^a(0)C^b(\pm\omega) + F^b(\pm\omega)C^a(0) + F^0 C^{ab}(0, \pm\omega) \pm \omega S^0 C^{ab}(0, \pm\omega)$$

$$= S^0 C^{ab}(0, \pm\omega)\varepsilon^0 + S^0 C^a(0)\varepsilon^b(\pm\omega) + S^0 C^b(\pm\omega)\varepsilon^a(0) + S^0 C^0 \varepsilon^{ab}(0, \pm\omega)$$

$$F^{ab}(\pm\omega, \mp\omega)C^0 + F^a(\pm\omega)C^b(\mp\omega) + F^b(\mp\omega)C^a(\pm\omega) + F^0 C^{ab}(\pm\omega, \mp\omega)$$

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

$$F^{ab}(0, 0)C^0 + F^a(0)C^b(0) + F^b(0)C^a(0) + F^0 C^{ab}(0, 0)$$

$$= S^0 C^{ab}(0, 0)\varepsilon^0 + S^0 C^a(0)\varepsilon^b(0) + S^0 C^b(0)\varepsilon^a(0) + S^0 C^0 \varepsilon^{ab}(0, 0)$$

The third order

$$F^{abc}(\pm\omega, \pm\omega, \pm\omega)C^0 + F^a(\pm\omega)C^{bc}(\pm\omega, \pm\omega) + F^{bc}(\pm\omega, \pm\omega)C^a(\pm\omega)$$

$$+ F^b(\pm\omega)C^{ac}(\pm\omega, \pm\omega) + F^{ac}(\pm\omega, \pm\omega)C^b(\pm\omega) + F^c(\pm\omega)C^{ab}(\pm\omega, \pm\omega) + F^{ab}(\pm\omega, \pm\omega)C^c(\pm\omega)$$

$$+ F^0 C^{abc}(\pm\omega, \pm\omega, \pm\omega) \pm 3\omega S^0 C^{abc}(\pm\omega, \pm\omega, \pm\omega)$$

$$= S^0 C^{abc}(\pm\omega, \pm\omega, \pm\omega)\varepsilon^0 + S^0 C^a(\pm\omega)\varepsilon^{bc}(\pm\omega, \pm\omega) + S^0 C^{bc}(\pm\omega, \pm\omega)\varepsilon^a(\pm\omega)$$

$$+ S^0 C^b(\pm\omega)\varepsilon^{ac}(\pm\omega, \pm\omega) + S^0 C^{ac}(\pm\omega, \pm\omega)\varepsilon^b(\pm\omega) + S^0 C^c(\pm\omega)\varepsilon^{ab}(\pm\omega, \pm\omega)$$

$$+ S^0 C^{ab}(\pm\omega, \pm\omega)\varepsilon^c(\pm\omega) + S^0 C^0 \varepsilon^{abc}(\pm\omega, \pm\omega, \pm\omega)$$

$$F^{abc}(0, \pm\omega, \pm\omega)C^0 + F^a(0)C^{bc}(\pm\omega, \pm\omega) + F^{bc}(\pm\omega, \pm\omega)C^a(0)$$

$$+ F^b(\pm\omega)C^{ac}(0, \pm\omega) + F^{ac}(0, \pm\omega)C^b(\pm\omega) + F^c(\pm\omega)C^{ab}(0, \pm\omega)$$

$$+ F^{ab}(0, \pm\omega)C^c(\pm\omega) + F^0 C^{abc}(0, \pm\omega, \pm\omega) \pm 2\omega S^0 C^{abc}(0, \pm\omega, \pm\omega)$$

$$= S^0 C^{abc}(0, \pm\omega, \pm\omega)\varepsilon^0 + S^0 C^a(0)\varepsilon^{bc}(\pm\omega, \pm\omega) + S^0 C^{bc}(\pm\omega, \pm\omega)\varepsilon^a(0)$$

$$+ S^0 C^b(\pm\omega)\varepsilon^{ac}(0, \pm\omega) + S^0 C^{ac}(0, \pm\omega)\varepsilon^b(\pm\omega) + S^0 C^c(\pm\omega)\varepsilon^{ab}(0, \pm\omega)$$

$$+ S^0 C^{ab}(0, \pm\omega)\varepsilon^c(\pm\omega) + S^0 C^0 \varepsilon^{abc}(0, \pm\omega, \pm\omega)$$

$$F^{abc}(\pm\omega, \pm\omega, \mp\omega)C^0 + F^a(\pm\omega)C^{bc}(\pm\omega, \mp\omega) + F^{bc}(\pm\omega, \mp\omega)C^a(\pm\omega)$$

$$+ F^b(\pm\omega)C^{ac}(\pm\omega, \mp\omega) + F^{ac}(\pm\omega, \mp\omega)C^b(\pm\omega) + F^c(\mp\omega)C^{ab}(\pm\omega, \pm\omega)$$

$$+ F^{ab}(\pm\omega, \pm\omega)C^c(\mp\omega) + F^0 C^{abc}(\pm\omega, \pm\omega, \mp\omega) \pm \omega S^0 C^{abc}(\pm\omega, \pm\omega, \mp\omega)$$

$$= S^0 C^{abc}(\pm\omega, \pm\omega, \mp\omega)\varepsilon^0 + S^0 C^a(\pm\omega)\varepsilon^{bc}(\pm\omega, \mp\omega) + S^0 C^{bc}(\pm\omega, \mp\omega)\varepsilon^a(\pm\omega)$$

$$+ S^0 C^b(\pm\omega)\varepsilon^{ac}(\pm\omega, \mp\omega) + S^0 C^{ac}(\pm\omega, \mp\omega)\varepsilon^b(\pm\omega) + S^0 C^c(\mp\omega)\varepsilon^{ab}(\pm\omega, \pm\omega)$$

$$+ S^0 C^{ab}(\pm\omega, \pm\omega)\varepsilon^c(\mp\omega) + S^0 C^0 \varepsilon^{abc}(\pm\omega, \pm\omega, \mp\omega)$$

$$F^{abc}(0, 0, \pm\omega)C^0 + F^a(0)C^{bc}(0, \pm\omega) + F^{bc}(0, \pm\omega)C^a(0) + F^b(0)C^{ac}(0, \pm\omega) + F^{ac}(0, \pm\omega)C^b(0)$$

$$+ F^c(\pm\omega)C^{ab}(0, 0) + F^{ab}(0, 0)C^c(\pm\omega) + F^0 C^{abc}(0, 0, \pm\omega) \pm \omega S^0 C^{abc}(0, 0, \pm\omega)$$

$$= S^0 C^{abc}(0, 0, \pm\omega)\varepsilon^0 + S^0 C^a(0)\varepsilon^{bc}(0, \pm\omega) + S^0 C^{bc}(0, \pm\omega)\varepsilon^a(0) + S^0 C^b(0)\varepsilon^{ac}(0, \pm\omega) + S^0 C^{ac}(0, \pm\omega)\varepsilon^b(0)$$

$$+ S^0 C^c(\pm\omega)\varepsilon^{ab}(0, 0) + S^0 C^{ab}(0, 0)\varepsilon^c(\pm\omega) + S^0 C^0 \varepsilon^{abc}(0, 0, \pm\omega)$$

$$F^{abc}(0, \pm\omega, \mp\omega)C^0 + F^a(0)C^{bc}(\pm\omega, \mp\omega) + F^{bc}(\pm\omega, \mp\omega)C^a(0) + F^b(\pm\omega)C^{ac}(0, \mp\omega) + F^{ac}(0, \mp\omega)C^b(\pm\omega)$$

$$+ F^c(\mp\omega)C^{ab}(0, \pm\omega) + F^{ab}(0, \pm\omega)C^c(\mp\omega) + F^0 C^{abc}(0, \pm\omega, \mp\omega)$$

$$= S^0 C^{abc}(0, \pm\omega, \mp\omega)\varepsilon^0 + S^0 C^a(0)\varepsilon^{bc}(\pm\omega, \mp\omega) + S^0 C^{bc}(\pm\omega, \mp\omega)\varepsilon^a(0)$$

$$+ S^0 C^b(\pm\omega)\varepsilon^{ac}(0, \mp\omega) + S^0 C^{ac}(0, \mp\omega)\varepsilon^b(\pm\omega) + S^0 C^c(\mp\omega)\varepsilon^{ab}(0, \pm\omega)$$

$$+ S^0 C^{ab}(0, \pm\omega)\varepsilon^c(\mp\omega) + S^0 C^0 \varepsilon^{abc}(0, \pm\omega, \mp\omega)$$

$$F^{abc}(0, 0, 0)C^0 + F^a(0)C^{bc}(0, 0) + F^{bc}(0, 0)C^a(0) + F^b(0)C^{ac}(0, 0) + F^{ac}(0, 0)C^b(0)$$

$$+ F^c(0)C^{ab}(0, 0) + F^{ab}(0, 0)C^c(0) + F^0 C^{abc}(0, 0, 0)$$

$$= S^0 C^{abc}(0, 0, 0)\varepsilon^0 + S^0 C^a(0)\varepsilon^{bc}(0, 0) + S^0 C^{bc}(0, 0)\varepsilon^a(0) + S^0 C^b(0)\varepsilon^{ac}(0, 0) + S^0 C^{ac}(0, 0)\varepsilon^b(0)$$

$$+ S^0 C^c(0)\varepsilon^{ab}(0, 0) + S^0 C^{ab}(0, 0)\varepsilon^c(0) + S^0 C^0 \varepsilon^{abc}(0, 0, 0)$$

Tableau IV.2. Equations de normalisation [10]

The zeroth order

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

The first order

$$C^{0i}S^0C^a(\pm\omega) + C^{a1}(\mp\omega)S^0C^0 = 0$$

$$C^{0i}S^0C^b(0) + C^{a1}(0)S^0C^0 = 0$$

The second order

$$C^{0i}S^0C^{ab}(\pm\omega, \pm\omega) + C^{a1}(\mp\omega)S^0C^b(\pm\omega) + C^{b1}(\mp\omega)S^0C^a(\pm\omega) + C^{ab1}(\mp\omega, \mp\omega)S^0C^0 = 0$$

$$C^{0i}S^0C^{ab}(0, \pm\omega) + C^{a1}(0)S^0C^b(\pm\omega) + C^{b1}(\mp\omega)S^0C^a(0) + C^{ab1}(0, \mp\omega)S^0C^0 = 0$$

$$C^{0i}S^0C^{ab}(\pm\omega, \mp\omega) + C^{a1}(\mp\omega)S^0C^b(\mp\omega) + C^{b1}(\pm\omega)S^0C^a(\pm\omega) + C^{ab1}(\mp\omega, \pm\omega)S^0C^0 = 0$$

$$C^{0i}S^0C^{ab}(0, 0) + C^{a1}(0)S^0C^b(0) + C^{b1}(0)S^0C^a(0) + C^{ab1}(0, 0)S^0C^0 = 0$$

The third order

$$C^{0i}S^0C^{abc}(\pm\omega, \pm\omega, \pm\omega) + C^{a1}(\mp\omega)S^0C^{bc}(\pm\omega, \pm\omega) + C^{bc1}(\mp\omega, \mp\omega)S^0C^a(\pm\omega) + C^{b1}(\mp\omega)S^0C^{ac}(\pm\omega, \pm\omega) + C^{act}(\mp\omega, \mp\omega)S^0C^0(\pm\omega) + C^{c1}(\mp\omega)S^0C^{ab}(\pm\omega, \pm\omega) + C^{ab1}(\mp\omega, \mp\omega)S^0C^c(\pm\omega) + C^{abc1}(\mp\omega, \mp\omega, \mp\omega)S^0C^0 = 0$$

$$C^{0i}S^0C^{abc}(0, \pm\omega, \pm\omega) + C^{a1}(0)S^0C^{bc}(\pm\omega, \pm\omega) + C^{bc1}(\mp\omega, \mp\omega)S^0C^a(0) + C^{b1}(\mp\omega)S^0C^{ac}(0, \pm\omega) + C^{act}(0, \mp\omega)S^0C^0(\pm\omega) + C^{c1}(\mp\omega)S^0C^{ab}(0, \pm\omega) + C^{ab1}(0, \mp\omega)S^0C^c(\pm\omega) + C^{abc1}(0, \mp\omega, \mp\omega)S^0C^0 = 0$$

$$C^{0i}S^0C^{abc}(\pm\omega, \pm\omega, \mp\omega) + C^{a1}(\mp\omega)S^0C^{bc}(\pm\omega, \mp\omega) + C^{bc1}(\mp\omega, \pm\omega)S^0C^a(\pm\omega) + C^{b1}(\mp\omega)S^0C^{ac}(\pm\omega, \mp\omega) + C^{act}(\mp\omega, \pm\omega)S^0C^0(\pm\omega) + C^{c1}(\pm\omega)S^0C^{ab}(\pm\omega, \pm\omega) + C^{ab1}(\mp\omega, \mp\omega)S^0C^c(\mp\omega) + C^{abc1}(\mp\omega, \mp\omega, \pm\omega)S^0C^0 = 0$$

$$C^{0i}S^0C^{abc}(0, 0, \pm\omega) + C^{a1}(0)S^0C^{bc}(0, \pm\omega) + C^{bc1}(0, \mp\omega)S^0C^a(0) + C^{b1}(0)S^0C^{ac}(0, \pm\omega) + C^{act}(0, \mp\omega)S^0C^0(0) + C^{c1}(\mp\omega)S^0C^{ab}(0, 0) + C^{ab1}(0, 0)S^0C^c(\pm\omega) + C^{abc1}(0, 0, \mp\omega)S^0C^0 = 0$$

$$C^{0i}S^0C^{abc}(0, \pm\omega, \mp\omega) + C^{a1}(0)S^0C^{bc}(\pm\omega, \mp\omega) + C^{bc1}(\mp\omega, \pm\omega)S^0C^a(0) + C^{b1}(\mp\omega)S^0C^{ac}(0, \mp\omega) + C^{act}(0, \pm\omega)S^0C^0(\pm\omega) + C^{c1}(\pm\omega)S^0C^{ab}(0, \pm\omega) + C^{ab1}(0, \mp\omega)S^0C^c(\mp\omega) + C^{abc1}(0, \mp\omega, \pm\omega)S^0C^0 = 0$$

$$C^{0i}S^0C^{abc}(0, 0, 0) + C^{a1}(0)S^0C^{bc}(0, 0) + C^{bc1}(0, 0)S^0C^a(0) + C^{b1}(0)S^0C^{ac}(0, 0) + C^{act}(0, 0)S^0C^0(0) + C^{c1}(0)S^0C^{ab}(0, 0) + C^{ab1}(0, 0)S^0C^c(0) + C^{abc1}(0, 0, 0)S^0C^0 = 0$$

V. Matrice densité

La matrice densité correspondant à la matrice perturbée des coefficients C est obtenue en substituant l'équation (IV.20) dans l'équation (IV.12). Les expressions qui en découlent sont rassemblées dans le tableau IV.3 [10].

Tableau IV.3. Equations de la matrice densité [10]

The zeroth order

$$D^0 = C^0 n C^{0†}$$

The first order

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

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

The second order

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

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

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

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

The third order

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

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

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

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

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

$$D^{abc}(0, 0, 0) = C^{abc}(0, 0, 0) n C^{0†} + C^a(0) n C^{bc†}(0, 0) + C^{bc}(0, 0) n C^{a†}(0) + C^b(0) n C^{ac†}(0, 0) + C^{ac}(0, 0) n C^{b†}(0) + C^c(0) n C^{ab†}(0, 0) + C^{ab}(0, 0) n C^{c†}(0) + C^0 n C^{abc†}(0, 0, 0)$$

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 IV.4 [10], mettant en jeu les matrices densité ainsi que les matrices H^a ($a = x, y, z$) du moment dipolaire définies par la relation:

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

VI. 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 IV.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

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

Génération de troisième harmonique

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

VII. Calcul non itératif des hyperpolarisabilités

Le calcul itératif des grandeurs ONL en utilisant les expressions du tableau IV.4 nécessite un total de 90 calculs itératifs équivalant chacun à un calcul SCF. L'utilisation du théorème (2n+1) pour la détermination des tenseurs β et γ (contenant respectivement 6 et 10 composantes indépendantes selon la symétrie de Kleinman), réduit le nombre de calculs itératifs à 40. Le calcul des hyperpolarisabilités du second ordre nécessite la connaissance des solutions des équations CPHF des ordres un et deux seulement tableau IV.5 [10].

Tableau IV.5. Expressions des hyperpolarisabilités γ_{THG} , statique et dynamique obtenues suivant un calcul non itératif [10]

Static second hyperpolarizability

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

THG

$$\begin{aligned} \text{Tr}\{H^a D^{bcd}(-3\omega, +\omega, +\omega)\} &= \text{Tr}\{n\{C^{a1}(+3\omega)F^b(+\omega)C^c(+\omega, +\omega) + C^{cd1}(-\omega, -\omega)F^{b1}(-\omega)C^a(-3\omega) + C^{a1}(+3\omega)F^c(+\omega)C^{bd}(+\omega, +\omega) \\ &+ C^{bd1}(-\omega, -\omega)F^{c1}(-\omega)C^a(-3\omega) + C^{a1}(+3\omega)F^d(+\omega)C^{bc}(+\omega, +\omega) + C^{bc1}(-\omega, -\omega)F^{d1}(-\omega)C^a(-3\omega) \\ &+ C^{a1}(+3\omega)F^{bd}(+\omega, +\omega)C^c(+\omega) + C^{b1}(-\omega)F^{cd1}(-\omega, -\omega)C^a(-3\omega) + C^{a1}(+3\omega)F^{bd}(+\omega, +\omega)C^c(+\omega) \\ &+ C^{c1}(-\omega)F^{bd1}(-\omega, -\omega)C^a(-3\omega) + C^{a1}(+3\omega)F^{bc}(+\omega, +\omega)C^d(+\omega) + C^{d1}(-\omega)F^{bc1}(-\omega, -\omega)C^a(-3\omega) \\ &- C^{a1}(+3\omega)S^0C^b(+\omega)\varepsilon^{cd}(+\omega, +\omega) - \varepsilon^{cd1}(-\omega, -\omega)C^{b1}(-\omega)S^0C^a(-3\omega) - C^{a1}(+3\omega)S^0C^c(+\omega)\varepsilon^{bd}(+\omega, +\omega) \\ &- \varepsilon^{bd1}(-\omega, -\omega)C^{c1}(-\omega)S^0C^a(-3\omega) - C^{a1}(+3\omega)S^0C^d(+\omega)\varepsilon^{bc}(+\omega, +\omega) - \varepsilon^{bc1}(-\omega, -\omega)C^{d1}(-\omega)S^0C^a(-3\omega) \\ &- C^{a1}(+3\omega)S^0C^{cd}(+\omega, +\omega)\varepsilon^b(+\omega) - \varepsilon^{b1}(-\omega)C^{cd1}(-\omega, -\omega)S^0C^a(-3\omega) - C^{a1}(+3\omega)S^0C^{bd}(+\omega, +\omega)\varepsilon^c(+\omega) \\ &- \varepsilon^{c1}(-\omega)C^{bd1}(-\omega, -\omega)S^0C^a(-3\omega) - C^{a1}(+3\omega)S^0C^{bc}(+\omega, +\omega)\varepsilon^d(+\omega) - \varepsilon^{d1}(-\omega)C^{bc1}(-\omega, -\omega)S^0C^a(-3\omega) \\ &- C^{b1}(-\omega)S^0C^{cd}(+\omega, +\omega)\varepsilon^a(-3\omega) - \varepsilon^{a1}(+3\omega)C^{cd1}(-\omega, -\omega)S^0C^a(+\omega) - C^{c1}(-\omega)S^0C^{bd}(+\omega, +\omega)\varepsilon^a(-3\omega) \\ &- \varepsilon^{a1}(+3\omega)C^{bd1}(-\omega, -\omega)S^0C^c(+\omega) - C^{d1}(-\omega)S^0C^{bc}(+\omega, +\omega)\varepsilon^a(-3\omega) - \varepsilon^{a1}(+3\omega)C^{bc1}(-\omega, -\omega)S^0C^d(+\omega) \\ &+ C^{b1}(-\omega)F^a(-3\omega)C^{cd}(+\omega, +\omega) + C^{cd1}(-\omega, -\omega)F^{a1}(+3\omega)C^b(+\omega) + C^{c1}(-\omega)F^a(-3\omega)C^{bd}(+\omega, +\omega) \\ &+ C^{bd1}(-\omega, -\omega)F^{a1}(+3\omega)C^c(+\omega) + C^{d1}(-\omega)F^a(-3\omega)C^{bc}(+\omega, +\omega) + C^{bc1}(-\omega, -\omega)F^{a1}(+3\omega)C^d(+\omega)\}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \gamma_{abcd}(-3\omega; +\omega, +\omega, +\omega) &= -\text{Tr}\{n\{U^{a1}(+3\omega)G^b(+\omega)U^{cd}(+\omega, +\omega) + U^{cd1}(-\omega, -\omega)G^{b1}(-\omega)U^a(-3\omega) + U^{a1}(+3\omega)G^c(+\omega)U^{bd}(+\omega, +\omega) \\ &+ U^{bd1}(-\omega, -\omega)G^{c1}(-\omega)U^a(-3\omega) + U^{a1}(+3\omega)G^d(+\omega)U^{bc}(+\omega, +\omega) + U^{bc1}(-\omega, -\omega)G^{d1}(-\omega)U^a(-3\omega) \\ &- U^{a1}(+3\omega)U^{cd}(+\omega, +\omega)\varepsilon^b(+\omega) - U^{cd1}(-\omega, -\omega)U^a(-3\omega)\varepsilon^b(-\omega) - U^{a1}(+3\omega)U^{bd}(+\omega, +\omega)\varepsilon^c(+\omega) \\ &- U^{bd1}(-\omega, -\omega)U^a(-3\omega)\varepsilon^c(-\omega) - U^{a1}(+3\omega)U^{bc}(+\omega, +\omega)\varepsilon^d(+\omega) - U^{bc1}(-\omega, -\omega)U^a(-3\omega)\varepsilon^d(-\omega)\} \\ &+ n\{U^{a1}(+3\omega)G^{cd}(+\omega, +\omega)U^b(+\omega) + U^{b1}(-\omega)G^{cd1}(-\omega, -\omega)U^a(-3\omega) + U^{a1}(+3\omega)G^{bd}(+\omega, +\omega)U^c(+\omega) \\ &+ U^{c1}(-\omega)G^{bd1}(-\omega, -\omega)U^a(-3\omega) + U^{a1}(+3\omega)G^{bc}(+\omega, +\omega)U^d(+\omega) + U^{d1}(-\omega)G^{bc1}(-\omega, -\omega)U^a(-3\omega) \\ &- U^{a1}(+3\omega)U^b(+\omega)\varepsilon^{cd}(+\omega, +\omega) - U^{b1}(-\omega)U^a(-3\omega)\varepsilon^{cd}(-\omega, -\omega) - U^{a1}(+3\omega)U^c(+\omega)\varepsilon^{bd}(+\omega, +\omega) \\ &- U^{c1}(-\omega)U^a(-3\omega)\varepsilon^{bd}(-\omega, -\omega) - U^{a1}(+3\omega)U^d(+\omega)\varepsilon^{bc}(+\omega, +\omega) - U^{d1}(-\omega)U^a(-3\omega)\varepsilon^{bc}(-\omega, -\omega)\} \\ &+ n\{U^{b1}(-\omega)G^a(-3\omega)U^{cd}(+\omega, +\omega) + U^{cd1}(-\omega, -\omega)G^{a1}(+3\omega)U^b(+\omega) + U^{c1}(-\omega)G^a(-3\omega)U^{bd}(+\omega, +\omega) \\ &+ U^{bd1}(-\omega, -\omega)G^{a1}(+3\omega)U^c(+\omega) + U^{d1}(-\omega)G^a(-3\omega)U^{bc}(+\omega, +\omega) + U^{bc1}(-\omega, -\omega)G^{a1}(+3\omega)U^d(+\omega) \\ &- U^{b1}(-\omega)U^{cd}(+\omega, +\omega)\varepsilon^a(-3\omega) - U^{cd1}(-\omega, -\omega)U^b(+\omega)\varepsilon^a(+3\omega) - U^{c1}(-\omega)U^{bd}(+\omega, +\omega)\varepsilon^a(-3\omega) \\ &- U^{bd1}(-\omega, -\omega)U^c(+\omega)\varepsilon^a(+3\omega) - U^{d1}(-\omega)\varepsilon^a(-3\omega)U^{bc}(+\omega, +\omega) - U^{bc1}(-\omega, -\omega)\varepsilon^a(+3\omega)U^d(+\omega)\}. \end{aligned}$$

Références bibliographiques

- [1]- J. Gerratt, I.M. Mills, J.Chem.Phys.,**49**,1719,**1968**
- [2]- H. Sekino, R.J. Bartlett, J.Chem.Phys.,**85**, 976,**1986**
- [3]- R. Klingbeil, V.G. Kaveeshwar, R.P. Hurst, Phys.Rev.A,**4**,1760,**1971**
- [4]- A. Dalgarno, A.L. Stewart, Proc.Roy.Soc.(London),**A238**,269,**1956**
- [5]- S.T. Epstein, Chem.Phys.Lett.,**70**,311,**1980**
- [6]- T.S. Nee, R.G. Parr, R. J. Bartlett, J.Chem.Phys.,**64**,2216,**1976**
- [7]- P. Lazzeretti, R. Zanasi, J.Chem.Phys.,**74**,5216,1981
- [8]- G.J.B. Hurst, M. Dupuis, E. Clementi, J.Chem.Phys.,**89**,385,**1988**
- [9]- Chem3D Ultra 5.0, Avril , **1999**; J.J.P. Stewart, CS MOPAC Pro, (Fujitsu, Ltd.),**2001**.
- [10]- S.P. Karna, M. Dupuis, J.Comput.Chem.,**12**,487,**1991**

Introduction

Les propriétés d'optique non linéaire (ONL) 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 [1-5].

Des efforts considérables ont été menés pour l'optimisation des molécules organiques présentant, à l'échelle macroscopique, de fortes non linéarités optiques. Les chromophores ONL les plus étudiés sont les systèmes conjugués substitués, de type push-pull [6-8]. Un des inconvénients les plus importants de ces composés dipolaires est que les interactions électrostatiques de type dipôle-dipôle mènent souvent à un arrangement moléculaire antiparallèle centrosymétrique, annulant de ce fait la non linéarité macroscopique [9-11].

Zyss et coll. ont introduit le concept de systèmes octupolaires [7,12]. Ceux-ci sont non polaires mais aussi non centrosymétriques et présentent des propriétés ONL très intéressantes [5,13-15]. De telles structures peuvent être bi- ou tridimensionnelles [16,18], comme le montrent les quelques exemples du schéma IV.1. Les avantages des structures octupolaires, sur leurs homologues dipolaires, seraient liés à l'absence de moment dipolaire, donc d'interactions dipolaires et consistent, par conséquent, en leur organisation, à l'échelle macroscopique, dans des structures non centrosymétriques [19-21].

La recherche en ingénierie moléculaire octupolaire fait l'objet de travaux intensifs, tant sur le plan expérimental que théorique [22-24]. Le 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzène, connu sous le nom de TATB, en est le prototype.

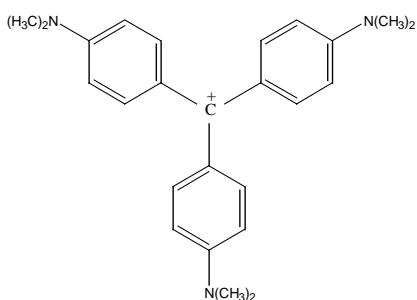
Dans ce chapitre, nous présenterons les valeurs des polarisabilités α et γ de tous les composés étudiés [25-32]. Nous tenterons ensuite de trouver une relation structure-activité nous permettant l'optimisation de ces propriétés optiques ainsi que la prédiction de nouveaux matériaux ONL qui seraient encore plus actifs.

Molécules bidimensionnelles

Molécules constituées d'un atome central électrodonneur ou électro-accepteur, lié par un pont conjugué à trois substituants respectivement électroaccepteurs ou électrodonneurs.

Cas du Cristal Violet (CV)

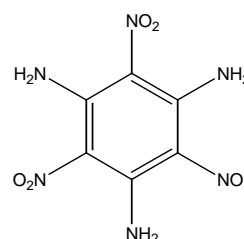
$$\beta(0) = 50 \cdot 10^{-30} \text{ ues}$$



Molécules constituées d'une entité centrale conjuguée substituée par des groupements électroaccepteurs et/ou électrodonneurs.

Cas du 1,3,5-TriAmino-2,4,6-TrinitroBenzène (TATB)

$$\beta(0) = 10 \cdot 10^{-30} \text{ ues}$$



Molécules tridimensionnelles

Molécules présentant un transfert de charge métal-ligands tridimensionnel qui conduit à une hyperpolarisabilité β élevée.

Cas du complexe de ruthénium-tris-bipyridine

$$\beta(0) = 800 \cdot 10^{-30} \text{ ues}$$

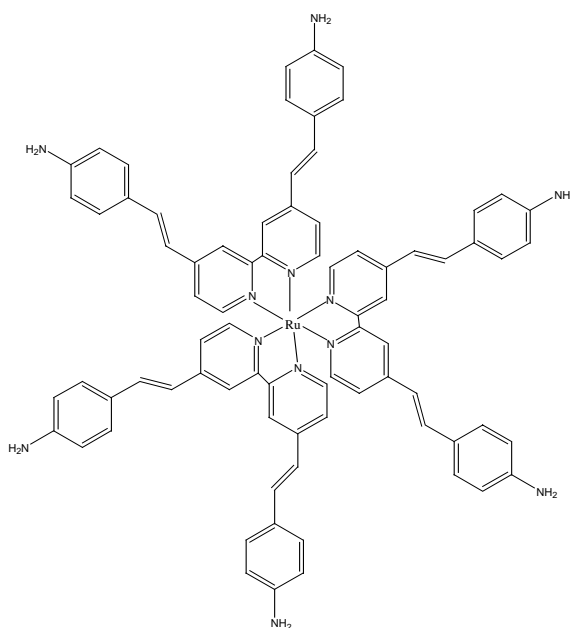


Schéma IV.1. Exemples de structures octupolaires

Références bibliographiques

- [1]- J.Zyss (Eds): "Molecular Nonlinear Optics: Materials, Physics and Devices", Academic Press, New York, **1993**
- [2]- 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**,1653,**1998**.
- [3]- A.M. McDonagh, M.G. Humphrey, M. Samoc, B.Luther-Davies, *Organometallics*, **18**,5195,**1999**
- [4]- 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**,12234,**2004**
- [5]- X.Zhou, J.K.Feng, A.M.Ren, *Chem.Phys.Lett.*, **403**,7,**2005**
- [6]- B.F. Levine, C.G. Bethea, *J.Chem.Phys.*, **63**,2666,**1975**
- [7]- J. Zyss, *Nonlinear Optics*, **1**,3,**1991**.
- [8]- J.L. Brédas, C. Adant, P. Tackx, A. Persoons, B.M. Pierce, *Chem.Rev.*, **94**,243,**1994**
- [9]- J. Zyss, D.S. Chemla, J.F. Nicoud, *J.Chem.Phys.*, **74**,4800,**1981**
- [10]- M. Joffre, D. Yaron, R.J. Silbey, J. Zyss, *J.Chem.Phys.*, **97**,5607,**1992**
- [11]- J. Zyss, S. Brasselet, V.R. Thalladi, G.R. Desiraju, *J.Chem.Phys.*, **109**,658,**1998**
- [12]- J. Zyss, I. Ledoux, *Chem.Rev.*, **94**,77,**1994**.
- [13]- W. Lin, Z. Wang, L. Ma, *J.Amer.Chem.Soc.*, **121**,11249,**1999**
- [14]- I. Ledoux, J. Zyss, *C.R.Phys.*, **3**,407,**2002**
- [15]- I. Ledoux-Rak, J. Zyss, T. Le Bouder, O. Maury, A. Bondon, H. Le Bozec, *J.Lumin.*, **111**,307,**2005**
- [16]- J. Zyss, *J.Chem.Phys.*, **98**,6583,**1993**.
- [17]- C. Dhenault, I. Ledoux, I.D.W. Samuel, J. Zyss, M. Bourgault, H. Le Bozec, *Nature*, **374**,339,**1995**.
- [18]- A.-J. Attias, *L'Actualité Chimique*, mars **2000**, p.12
- [19]- V.R. Thalladi, S. Brasselet, H.-C. Weiss, D. Bläser, A.K. Katz, H.L. Carrell, R. Boese, J. Zyss, A. Nangia, G.R. Desiraju, *J.Am.Chem.Soc.*, **120**,2563,**1998**.
- [20]- B.R. Cho, S.J. Lee, S.H. Lee, K.H. Son, Y.H. Kim, J.-Y. Doo, G.J. Lee, T.I. Kang, Y.K. Lee, M. Cho, S.-J. Jeon, *Chem.Mater.*, **13**,1438,**2001**.

- [21]- B.R. Cho, S.B. Park, S.J. Lee, K.H. Son, S.H. Lee, M.-J. Lee, J. Yoo, Y.K. Lee, G.J. Lee, T.I. Kang, M. Cho, S.-J. Jeon, *J.Am.Chem.Soc.*, **123**,6421,**2001**.
- [22]- B.R. Cho, M.J. Piao, K.H. Son, S.H. Lee, S.J. Yoon, S.-J. Jeon, M. Cho, *Chem.Eur.J.*, **8**,3907,**2002**.
- [23]- K. Sénéchal, O. Maury, H. Le Bozec, I. Ledoux, J. Zyss, *J.Am.Chem.Soc.*, **124**, 4560,**2002**.
- [24]- Y.Z. Cui, Q. Fang, Z.L. Huang, G. Xue, W.T. Yu, H. Lei, *Opt.Mater.*, **27**,1571, **2005**
- [25]- Y. Bitar, D. Hammoutène, communication présentée au NATO-ASI: Organic Conductors, Superconductors and Magnets : from Synthesis to Molecular Electronics, du 29/04 au 11/05/**2003** à Corfou (Grèce)
- [26]- D.Hammoutène, Y.Bitars, communication présentée aux VI Journées de Chimie, du 13/04 au 15/04/**2004** à Constantine (Algérie)
- [27]- Y.Bitars, D.Hammoutène, deux communications présentées au CSM4 (Quatrième Colloque Franco-Libanais sur la Science des Matériaux) du 26 au 28/05/**2004** à Beyrouth (Liban)
- [28]- Y. Bitar, D. Hammoutène, A. Boucekkine, communication présentée à MolMat 2004 (International Symposium on Molecular Materials and Organometallics) du 12 au 14/05/**2004** à Rennes (France).
- [29]- Y. Bitar, D. Hammoutène, A. Boucekkine, communication présentée au RCTF'9 (9e Rencontre de Chimistes Théoriciens Francophones) du 20 au 24/09/**2004** à Pau (France).
- [30]- Y. Bitar, D. Hammoutène, A. Boucekkine, communication présentée au QSCP-X (Tenth Workshop on Quantum Systems in Chemistry and Physics) du 01 au 07/09/**2005** à Carthage (Tunisie).
- [31]- Y. Bitar, F. Ibersiene, D. Hammoutène, A. Boucekkine, communication présentée au JICEC'05 (Fifth International Chemical Engineering Conference) du 12 au 15/09/**2005** à Amman (Jordanie).
- [32]- Y. Bitar, D. Hammoutène, A. Boucekkine, communication acceptée pour les JCQ'7 (7èmes Journées de Chimie Quantique) du 11 au 13/11/**2005** à Taghit (Algérie).

I. Introduction

La molécule de TATB, dans sa conformation toute plane, présente une symétrie D_{3h} et est non-centrosymétrique. Une étude par diffraction aux rayons X a confirmé la structure plane du TATB [1]. D'autres propriétés physiques et physico-chimiques ont été aussi rapportées. Ce composé est insoluble dans la plupart des solvants, à l'exception de l'acide sulfurique concentré et se sublime, en se décomposant, au-delà de 300°C. Le cristal présente une importante anisotropie optique et exhibe une forte biréfringence [1].

La planéité de la molécule est due à la forte liaison hydrogène intramoléculaire et à la conjugaison push-pull existant entre les groupements amino (NH_2) et nitro (NO_2). A l'état cristallin, chaque molécule est liée à six autres molécules voisines, par une liaison hydrogène intermoléculaire entre les groupements NO_2 et NH_2 . Par conséquent, la structure cristalline exhibe une configuration fortement lamellaire analogue à celle du graphite, où de fortes liaisons hydrogène bloquent les groupements NO_2 et NH_2 , des molécules adjacentes, dans un réseau trigonal plan non centrosymétrique (schéma V.1) [2-4].

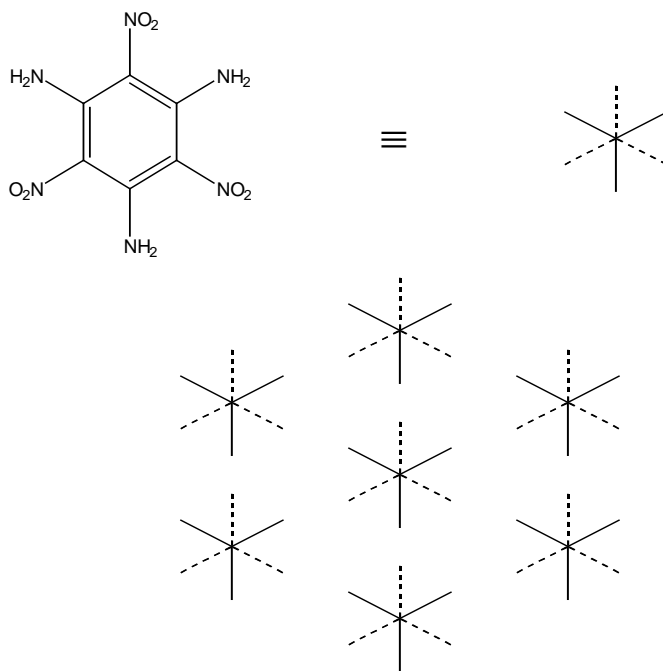


Schéma V.1. Réseau trigonal plan non centrosymétrique du TATB

Un spectre électronique du TATB a été déterminé en utilisant un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 9 [4]. Ce composé, dissous dans du dichloroéthane, a présenté un maximum d'absorption à une longueur d'onde égale à 351 nm.

La symétrie D_{3h} , de la molécule de TATB, a conduit à l'annulation de son moment dipolaire à l'état fondamental. Par conséquent, les propriétés ONL quadratiques ne peuvent être mesurées en solution au moyen de la technique EFISH basée sur l'alignement des molécules le long de l'axe du moment dipolaire.

La détermination expérimentale de ces grandeurs optiques quadratiques du TATB en solution a été possible grâce à la technique Hyper-Rayleigh Scattering (HRS), récemment développée par Persoons et coll. au début des années 90 [5,6] et qui fut initialement introduite par Terhune et Maker [7,8]. Les deux principaux avantages de cette technique sont:

- elle peut être utilisée pour l'étude d'échantillons isotropiques de molécules aussi bien centrosymétriques que non-centrosymétriques.

- l'hyperpolarisabilité β est déterminée indépendamment du moment dipolaire et la réponse moyenne est mesurée le long de toutes les directions.

Pour ces raisons, les molécules ONL ayant une réponse provenant de distribution de charges octupolaire tels que le TATB, et celles pour lesquelles le vecteur β est non colinéaire au moment dipolaire, de même que les espèces ioniques peuvent être étudiées en utilisant cette technique.

Quant à la mesure sur poudre de la réponse SHG du TATB, elle a été effectuée par la technique standard de Kurtz et Perry [9], en utilisant un Laser Nd^{3+} :YAG (1.06 μm). Un signal de second harmonique, trois fois plus intense que celui de l'urée, a été généré, ce qui confirme bien la forte non linéarité du TATB [4].

II. Résultats et discussion

Dans le tableau 1 nous avons rassemblé les grandeurs optiques d'absorption maximale, mesurées en solution dans du chlorure de méthylène, pour la pNA et le TATB. Nous y avons aussi reporté les intensités du signal de second harmonique généré par le composé à l'état de poudre, en considérant l'urée comme référence. Enfin, y figurent les grandeurs électriques μ , α et γ_{THG} calculées en AM1/TDHF [10] à une fréquence de radiation incidente égale à $\xi = 0.5\text{eV}$.

Tableau 1: Grandeurs optiques d'absorption et grandeurs électriques du benzène et de ses dérivés.

Composé	λ_{max} (nm) ^(a)	$I^{2\omega}$ ^(b)	μ (D) ^(c)	α (ua) ^(c)	γ_{SHG} (10^{-36} esu) ^(d)	γ_{THG} (10^{-36} esu) ^(c)
Benzène	---	---	0	48.99	---	0.81
pNA	352	0	7.99	78.90	12.71	10.68
1,3,5-triaminobenzène	---	---	1.26	76.31	---	5.94
1,3,5-trinitrobenzène	---	---	0	98.53	---	7.00
TATB	351	3	0	128.53	30.65	17.70

a- longueur d'onde d'absorption maximale dans du chlorure de méthylène.

b- test sur poudre relatif à l'urée.

c- nos valeurs AM1/TDHF à $\xi = 0.5\text{eV}$.

d- valeurs AM1/FF [11].

Théoriquement, le TATB peut être vu comme la superposition de trois molécules dipolaires de pNA, ayant subi chacune une rotation de 0° , 120° et 240° ou alors, de deux molécules (1,3,5-triaminobenzène et 1,3,5-trinitrobenzène) ayant subi une rotation de 0° et 60° respectivement. En utilisant une loi d'additivité pour la prédiction des polarisabilités α et γ du TATB dérivant des deux protocoles définis ci-dessus, nous observons, d'après les résultats du tableau 1, que le second protocole qui permet de générer le TATB à partir d'une molécule de trinitrobenzène et d'une molécule de trianiline, donne de meilleurs résultats comparativement au premier qui utilise à cet effet, trois molécules de pNA.

La bisubstitution en para du benzène, avec deux groupements de nature opposée augmente considérablement le transfert de charge intramoléculaire du groupement donneur vers le groupement accepteur et conduit à une exaltation des grandeurs optiques α et γ d'un facteur 1.6 et 13 respectivement.

D'autre part, la trisubstitution du benzène avec des groupements de même nature nous mène à des polarisabilités α de même ordre de grandeur que celle de la pNA et à des hyperpolarisabilités γ beaucoup plus faibles.

Quant à l'hexasubstitution du benzène avec des groupements alternativement donneurs et accepteurs d'électrons, elle nous mène, dans le cas des groupements NO_2 et NH_2 , au TATB, composé ONL beaucoup plus performant que ses homologues bi- et trisubstitués. Sa polarisabilité α est double de celle de la pNA alors que son hyperpolarisabilité γ est exaltée d'un facteur 1.65, 3 et 22 respectivement par rapport au benzène bisubstitué (pNA), trisubstitué (triaminobenzène) et non substitué.

Nous en déduisons alors que, parmi les composés de même symétrie octupolaire, ceux dotés d'un transfert de charge intramoléculaire sont beaucoup plus performants et que parmi les composés à transfert de charge intramoléculaire mais de symétries différentes (octupolaire et dipolaire), les octupolaires semblent être de meilleurs chromophores ONL.

De cette étude comparative, nous concluons que les composés octupolaires à transfert de charge intramoléculaire sont de meilleurs candidats pour des applications en optique non linéaire.

Références bibliographiques

- [1]- H.H. Cady, A.C. Larson, Acta Cryst.,**18**,485,**1965**
- [2]- J. Zyss, Nonlinear Optics,**1**,3,**1991**.
- [3]- M. Joffre, D. Yaron, R.J. Silbey, J. Zyss, J.Chem.Phys.,**97**,5607,**1992**
- [4]- I. Ledoux, J. Zyss, J.S. Siegel, J. Brienne, J.-M. Lehn,Chem.Phys.Lett.,**172**,440,**1990**
- [5]- K. Clays, A. Persoons, Phys.Rev.Lett.,**66**,2980,**1991**
- [6]- T. Verbiest, K. Clays, A. Persoons, F. Meyers, J.L. Brédas, Opt.Lett.,**18**,525,**1993**
- [7]- R.W. Terhune, P.D. Maker, C.M. Savage, Phys.Rev.Lett.,**14**,681,**1965**
- [8]- P.D. Maker, Phys.Rev. A,**1**,923,**1970**
- [9]- S.K. Kurtz, T.T. Perry, J.Appl.Phys.,**39**,3789,**1968**
- [10]- Chem3D Ultra 5.0, Avril , **1999**; J.J.P. Stewart, CS MOPAC Pro, (Fujitsu, Ltd.),**2001**.
- [11]- H.S. Nalwa, T. Watanabe, S. Miyata, Opt.Mater.,**2**,73,**1993**

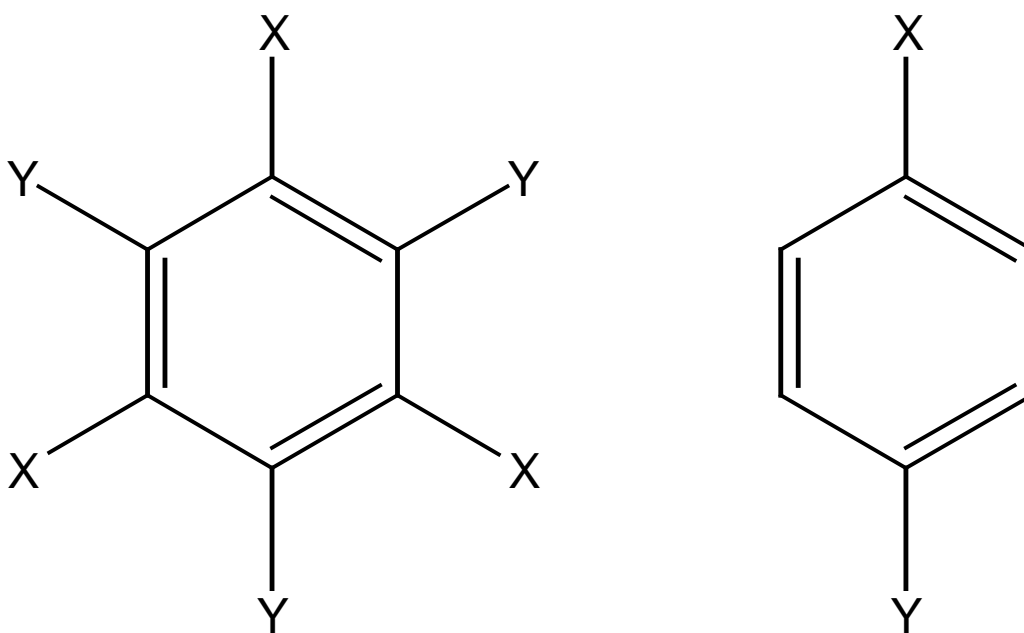
I. Introduction

Beaucoup d'intérêt a été porté pour les matériaux organiques exhibant de fortes non linéarités optiques. Durant ces trois dernières décennies, une large variété de chromophores organiques conjugués, optiquement actifs, a été étudiée, et cela, aussi bien sur le plan expérimental que sur le plan théorique [1-3]. Il a été alors montré que l'optimisation, à l'échelle moléculaire, des substituants ainsi que celle du pont conjugué menaient éventuellement à une exaltation des propriétés ONL microscopiques [4].

Des travaux antérieurs ont montré que les composés octupolaires contenant trois dipôles donneur-accepteur, au sein de la molécule, ont le triple avantage de présenter des hyperpolarisabilités de premier ordre élevées, une bonne stabilité thermique, et exhibent, à l'état de poudre, d'importants signaux de génération de second harmonique [5]. Dans le souci d'établir une relation structure/activité nous menant aux paramètres qui conduisent à l'optimisation des propriétés ONL microscopiques, nous nous sommes proposés d'étudier une série de dérivés du TATB qui nous semblent être de bons modèles chimiques pour atteindre notre objectif [6-10]. Par ailleurs, et à titre comparatif, nous avons étudié les composés dipolaires homologues de nos composés octupolaires. Les résultats obtenus nous permettraient de dégager les similitudes et différences au niveau du comportement des réponses ONL de ces deux types de composés, qui ne diffèrent que par leur symétrie.

II. Molécules étudiées

Dans cette partie de notre travail, nous avons procédé à l'étude d'une série de molécules octupolaires dérivées du TATB. Ces molécules contiennent le benzène comme noyau central, substitué alternativement avec des groupements donneurs (D) et accepteurs (A) d'électrons. En vue d'une comparaison, nous nous sommes proposés de considérer, dans cette étude, les homologues dipolaires, para-substitués, de tous nos composés octupolaires. Toutes ces molécules sont représentées par la figure V.1.

*Benzènes octupolaires**Analogues dipolaires*

	X	Y	
O_{1a}	H	NO ₂	D1a
O1b = TATB	NH ₂	NO ₂	pNA
O1c	p- C ₆ H ₄ -NH ₂	NO ₂	D1c
O1d	n-C ₆ H ₆ -NH ₂	NO ₂	D1d
O1e	n-C ₆ H ₆ -NH ₂	n-C ₆ H ₆ -NO ₂	D1e
O1f	p- C ₆ H ₄ -NH ₂	p- C ₆ H ₄ -NO ₂	D1f
O1g	NH ₂	p-C ₆ H ₄ -NO ₂	D1g#D1c
O1h	H	NH ₂	D1h
O1i	NH ₂	n-C ₆ H ₆ -NO ₂	D1i

Figure V.1. Benzènes hexasubstitués octupolaires et leurs homologues dipolaires.

Tableau V.1: Labels des molécules étudiées

(X)	groupements (Y)	symétrie de la molécule	
		octupolaire	dipolaire
H	NO ₂	O _{1a}	D1a
NH ₂	NO ₂	O _{1b} =TATB	pNA
p- C ₆ H ₄ -NH ₂	NO ₂	O1c	D1c
n-C ₆ H ₆ -NH ₂	NO ₂	O1d	D1d
n-C ₆ H ₆ -NH ₂	n-C ₆ H ₆ -NO ₂	O1e	D1e
p- C ₆ H ₄ -NH ₂	p- C ₆ H ₄ -NO ₂	O1f	D1f
NH ₂	p- C ₆ H ₄ -NO ₂	O1g	D1g=D1c
H	NH ₂	O1h	D1h
NH ₂	n-C ₆ H ₆ -NO ₂	O1i	D1i

III. Méthode 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]. Par ailleurs, la technique TDHF [13,14] a été combinée à la méthode AM1 pour la détermination des valeurs statiques et dynamiques des polarisabilités α et γ . Ces grandeurs optiques ont été calculées conformément au processus expérimental THG.

IV. Résultats et discussion

Dans les tableaux V.2a et V.2b, sont rassemblées les valeurs calculées des chaleurs de formations et des énergies des niveaux HOMO, LUMO et du gap |HOMO-LUMO| des composés octupolaires et dipolaires étudiés. Toutes ces grandeurs seront examinées pour une meilleure compréhension de la variation des polarisabilités de ces systèmes.

Tableau V.2a. Valeurs calculées de ΔH_f , HOMO, LUMO et du gap | HOMO-LUMO | des composés benzéniques.

Composé	ΔH_f (Kcal)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Gap (eV)
Benzène	21.95	-9.65	0.54	10.20
pNA	21.52	-9.16	-0.71	8.456
O _{1a}	44.66	-12.25	-2.53	9.72
O _{1b}	33.70	-10.23	-1.34	8.88
O _{1c}	128.68	-8.83	-1.37	7.46
O _{1d}	165.25	-8.16	-1.40	6.76
O _{1e}	271.29	-8.11	-1.56	6.56
O _{1f}	200.57	-8.80	-1.17	7.64
O _{1g}	105.72	-9.01	-1.42	7.59
O _{1h}	17.34	-8.26	0.86	9.12
O _{1i}	147.09	-8.54	-1.61	6.93

Tableau V.2b. Valeurs calculées de ΔH_f , HOMO, LUMO et du gap | HOMO-LUMO | des analogues dipolaires de nos composés benzéniques.

Analogues dipolaires	ΔH_f (Kcal)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	GAP (eV)
D _{1a}	25.18	-10.56	-1.07	9.49
D _{1c}	48.30	-8.73	-1.11	7.62
D _{1d}	60.79	-8.15	-1.23	6.92
D _{1e}	99.41	-7.93	-1.52	6.41
D _{1h}	21.40	-8.22	0.76	8.97
D _{1i}	60.99	-8.40	-1.42	6.98
D _{1f}	74.14	-8.49	-1.20	7.29

Dans le tableau V.3a seront rassemblées les valeurs statiques et dynamiques des polarisabilités α et γ calculées au niveau de théorie AM1/TDHF du programme Chem3D en utilisant des fréquences égales respectivement à 0.5 eV et 0.65 eV, correspondant aux fréquences le plus souvent utilisées par les expérimentateurs pour des mesures de γ_{THG} .

1. Structures géométriques et électroniques

L'optimisation complète de nos composés nous mène à une symétrie C_{2v} pour la pNA et C_{3h} pour les composés O_{1a} et O_{1b} . Toutes les autres molécules ont une symétrie C_s mais sont essentiellement plans à l'exception du composé O_{1f} qui est distordu en raison d'une gêne stérique provoquée par les gros groupements phényle présents aux six sommets du noyau benzénique.

Si nous suivons l'évolution des polarisabilités en fonction du gap HOMO-LUMO| des molécules hexasubstituées, nous remarquons qu'une parfaite corrélation est établie entre cette grandeur énergétique et l'hyperpolarisabilité γ , ce qui n'est guère le cas avec la polarisabilité α . En conséquence, les grandeurs électriques α et γ , contrairement à ce qui a déjà été observé dans nos travaux antérieurs et dans la littérature, ne sont nullement proportionnels.

2. Effet de dispersion

Tous les calculs de polarisabilités de premier ordre α et de troisième ordre γ ont été faits aux fréquences (0, 0.5 et 0.65 eV).

L'examen du tableau V.3a, dans lequel sont consignées les valeurs calculées des polarisabilités statiques et dynamiques, montre qu'en passant des grandeurs statiques vers les grandeurs dynamiques, les polarisabilités α restent du même ordre de grandeur alors que les hyperpolarisabilités γ sont exaltées d'un facteur allant de 1.13 à 2.36.

Composé	$\xi = 0.000 \text{ eV}$		$\xi = 0.500 \text{ eV}$		$\xi = 0.650 \text{ eV}$	
	α	γ	α	γ	α	γ
Benzène	48.74	0.75	48.99	0.81	49.15	0.86
pNA	78.30	8.44	78.90	10.68	79.33	12.88
O_{1a}	97.96	6.16	98.53	7.00	98.94	7.69
O_{1b}	127.57	14.41	128.53	17.70	129.20	20.07
O_{1c}	316.70	111.92	319.67	159.93	321.77	214.56
O_{1d}	440.26	603.96	448.24	1014.4	453.99	1591.93
O_{1e}	732.58	978.01	745.65	1488.30	755.03	2110.52
O_{1f}	462.86	62.56	466.40	73..86	468.89	84.09
O_{1g}	318.67	100.65	321.50	139.76	323.49	183.57
O_{1h}	75.78	5.08	76.31	5.94	76.68	6.68
O_{1i}	438.47	560.40	445.77	890.01	451.01	1322.11

Tableau V.3a. Valeurs moyennes de α (ua) et γ (10^{-36} ues) pour les composés benzéniques.

3. Isomérisme et effet de substitution

Les composés O_{1c} et O_{1g} , ainsi que O_{1d} et O_{1i} , sont, deux à deux, isomères de position et leurs stabilités diffèrent de plus de 20 kcal. Leurs polarisabilités α sont comparables mais leurs hyperpolarisabilités γ sont très différentes et sont d'autant plus élevées que le $\text{gap}|HOMO-LUMO|$ est faible.

Quand nous procédons à la substitution de trois groupements phényle (O_{1c} , O_{1g}) par trois groupements n-hexatriényle (O_{1d} , O_{1i}), les hyperpolarisabilités γ sont multipliées par un facteur 1.4 et 7 respectivement.

D'autre part, si nous substituons les six groupements phényle (O_{1f}) par six groupements n-hexatriényle (O_{1e}) alors les grandeurs α et γ sont exaltées d'un facteur 2 et 25 respectivement.

Ce phénomène est encore plus accentué si le pont conjugué entre les groupements donneur (NH_2) et accepteur (NO_2) du TATB est allongé par deux groupements n-hexatriényle (O_{1e}), dans ce cas, ces mêmes grandeurs électriques sont exaltées d'un facteur 6 et 100 respectivement.

En conclusion, nous pensons que les dendrimères ayant un benzène central branché avec des chaînes conjuguées aliphatiques, plutôt que cycliques, seraient d'excellents candidats pour des applications ONL.

4. Comparaison entre composés octupolaires et homologues dipolaires

Nous avons calculé, au même niveau de théorie, les propriétés électriques des composés dipolaires (D_{1a} - D_{1i}) analogues à nos composés octupolaires, et cela, en vue d'une comparaison de leur réponse ONL. Les valeurs obtenues et rassemblées dans le tableau V.3b, montrent que les polarisabilités α et γ des composés octupolaires sont deux fois plus élevées que celles de leurs homologues dipolaires, à l'exception du composé octupolaire O_{1f} qui est très distordu, par rapport à son homologue dipolaire pour lequel les trois noyaux benzéniques sont

Composés dipolaires	μ	$\xi=0.000$ eV		$\xi=0.500$ eV		$\xi=0.650$ eV	
		α	γ	α	γ	α	γ
D_{Ia}	5.24	65.05	2.91	65.41	3.33	65.65	3.69
D_{Ic}	7.59	143.29	54.45	144.59	74.55	145.51	96.41
D_{Id}	9.06	191.02	259.23	194.30	411.00	196.63	612.93
D_{Ie}	9.70	312.49	773.67	319.05	1285.34	323.82	2042.51
D_{If}	7.76	211.01	114.39	213.07	157.29	214.53	204.45
D_{Ih}	1.58	58.53	2.08	58.91	2.48	59.18	2.82
D_{Ii}	8.92	192.25	270.81	195.54	425.94	197.91	630.66

Tableau V.3b. Valeurs moyennes du moment dipolaire μ (D), α (ua) et γ (10^{-36} ues) pour les composés dipolaires homologues des composés benzéniques étudiés.

coplanaires. Quant au composé octupolaire O_{1f} , il se présente sous une conformation où les six substituants phényle, fonctionnalisés avec des groupements D/A, forment chacun un angle de 91° avec le noyau benzénique central. Par conséquent, la conjugaison entre les groupements terminaux D/A (NH_2/NO_2) et le pont conjugué, constitué par trois noyaux phényle, est interrompue de sorte que le transfert de charge intramoléculaire est amoindri. Ceci entraîne donc une diminution plus importante de γ par rapport à α du fait que l'hyperpolarisabilité γ est beaucoup plus sensible à une variation de la géométrie que la polarisabilité α .

5. Effet de l'allongement de la chaîne

Nous avons étudié l'effet, sur les grandeurs électriques, de l'allongement de la chaîne du pont conjugué entre les groupements D/A terminaux. Nous avons alors constaté que le passage de la pNA aux composés D_{1d} et D_{1i} , puis au composé D_{1e} , entraîne une augmentation significative de l'hyperpolarisabilité γ . Le même phénomène a été observé pour les composés octupolaires. A titre d'exemple, nous faisons remarquer que les composés D_{1d} et D_{1i} , qui contiennent le même nombre d'atomes lourds que le composé D_{1e} , voient leur hyperpolarisabilité γ exaltée d'un facteur 5-7 en remplaçant, dans le pont conjugué du composé D_{1e} , un noyau benzénique par une chaîne aliphatique n-hexatriénylique.

Nous concluons que les polarisabilités α et γ des composés octupolaires et de leurs homologues dipolaires sont d'autant plus élevées que la chaîne du pont conjugué, entre les groupements terminaux donneur et accepteur, est allongée.

V. Conclusion

La méthode semi-empirique AM1/TDHF a été utilisée pour l'étude des polarisabilités α et γ , statiques et dynamiques, de composés benzéniques, de symétrie octupolaire ou dipolaire.

Les résultats obtenus pour les composés benzéniques octupolaires montrent que la substitution de trois groupements phényl (O_{1c} , O_{1g}) par trois groupements n-hexatriényl (O_{1d} , O_{1i}), mène à une augmentation des hyperpolarisabilités γ par un facteur 1.4 et 7 respectivement.

D'autre part, la substitution des six groupements phényl (O_{1f}) par six groupements n-hexatriényl (O_{1e}) nous conduit à une exaltation des grandeurs électriques α et γ par un facteur 2 et 25 respectivement.

Enfin, ce phénomène a été trouvé encore plus accentué et ces mêmes grandeurs électriques α et γ ont été multipliées respectivement par un facteur 6 et 100 lorsque le pont conjugué entre les groupements donneur (NH_2) et accepteur (NO_2) du TATB a été allongé par deux groupements n-hexatriényl (O_{1e}).

Nous pensons donc que les dendrimères ayant un benzène central branché avec des chaînes conjuguées aliphatiques, plutôt que cycliques, représenteraient d'excellents candidats pour des applications en optique non linéaire.

Nous avons ensuite comparé, du point de vue de leurs propriétés électriques, nos composés octupolaires à leurs analogues dipolaires (D_{1a} - D_{1i}). Les résultats obtenus, en ce qui concerne leurs propriétés optiques, nous ont révélé que les composés octupolaires sont deux fois plus performants que leurs homologues dipolaires.

Références bibliographiques

- [1]- J.Zyss (Eds): "Molecular Nonlinear Optics: Materials, Physics and Devices", Academic Press, New York, **1993**
- [2]- J.L. Brédas, C. Adant, P. Tackx, A. Persoons, B.M. Pierce, Chem.Rev.,**94**,243, **1994**
- [3]- B.F. Levine, C.G. Bethea, J.Chem.Phys.,**63**,2666,**1975**
- [4]- A.G. Jiang, Y.G. Liu, D.Y. Huang, J.Mol.Struct. (Theochem),**449**,203,**2000**
- [5]- S. Brasselet, J. Zyss, J.Opt.Lett.,**22**,1464,**1997**
- [6]- Y.Bitars, D.Hammoutène, communication présentée au CSM4 (Quatrième Colloque Franco-Libanais sur la Science des Matériaux) du 26 au 28/05/**2004** à Beyrouth (Liban)
- [7]- Y. Bitars, D. Hammoutène, A. Boucekkine, communication présentée à MolMat 2004 (International Symposium on Molecular Materials and Organometallics) du 12 au 14/05/**2004** à Rennes (France).
- [8]- Y. Bitars, D. Hammoutène, A. Boucekkine, communication présentée au QSCP-X (Tenth Workshop on Quantum Systems in Chemistry and Physics) du 01 au 07/09/**2005** à Carthage (Tunisie).
- [9]- Y. Bitars, D. Hammoutène, A. Boucekkine, communication acceptée pour les JCQ'7 (7èmes Journées de Chimie Quantique) du 11 au 13/11/**2005** à Taghit (Algérie).
- [10]- Y. Bitars, D. Hammoutène, A. Boucekkine, publication à soumettre.
- [11]- Chem3D Ultra 5.0, 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**, 3902, **1985**
- [13]- H. Sekino, R.J. Bartlett, J.Chem.Phys.,**85**, 976,**1986**
- [14]- S.P. Karna, M. Dupuis, J.Comput.Chem.,**12**,487,**1991**

I. Introduction

Un autre type de géométries possibles ayant une structure trigonale, mais qui sont plus simples que celle du TATB [1], est donné par la figure 1a. Au lieu d'être hexasubstituée, une telle molécule peut être trisubstituée aux positions 1, 3 et 5, par des groupements donneurs ou accepteurs d'électrons. De nouvelles molécules octupolaires, analogues à celles-ci, peuvent être obtenues en remplaçant les atomes des positions 1, 3 et 5 par des hétéroatomes. Bien qu'il soit établi qu'une telle substitution entraîne une baisse de la réponse ONL, elle présente cependant un double avantage [1]:

- la présence de vides au niveau des sites non substitués peut être un paramètre stérique très favorable, comme le montre le schéma V.1.

- l'absence de substituants actifs aux positions 2, 4 et 6, réduit le transfert de charge dans le matériau et augmente par conséquent sa transparence.

La présence de vides au niveau des sites non substitués générerait des mailles de structure plus compacte qu'elle ne le sont dans le cas de molécules hexasubstituées. De plus, les interactions locales de type dipôle-dipôle seraient fortement réduites, sinon annulées.

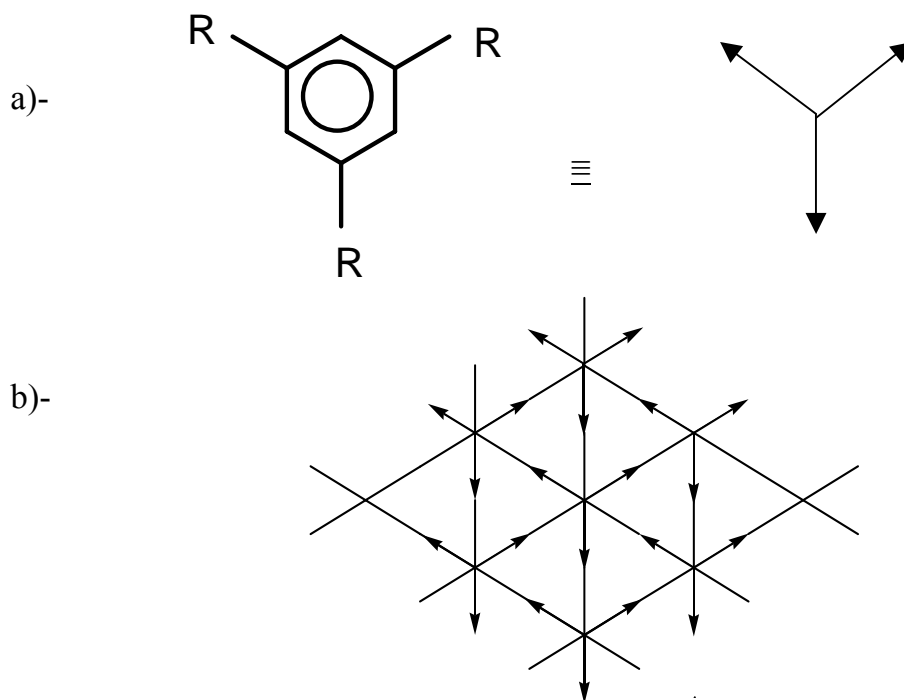


Schéma V.1. a)- Molécule octupolaire trisubstituée (R- groupement D ou A).
b)- Structure trigonale plane.

La triazine et ses dérivées représentent une nouvelle classe de systèmes organiques π -conjugués. Durant cette dernière décennie, quelques dérivés de la s-triazine ont été synthétisés et la mesure de leurs grandeurs SHG les ont révélés comme étant d'excellents candidats doubleurs de fréquence [2-4]. Depuis, très peu d'études théoriques ont été menées sur ce type de systèmes, pour tenter de trouver une corrélation entre la structure moléculaire et leur réponse ONL [5,6]. Quant aux données expérimentales, elles sont malheureusement très rares, notamment en ce qui concerne les grandeurs ONL [3,4,6,7].

II. Molécules étudiées

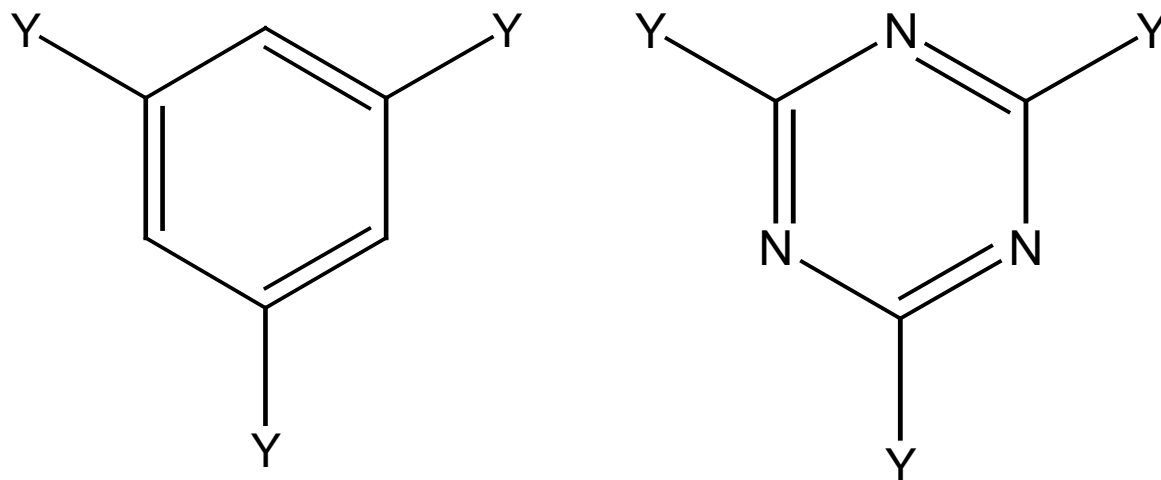
Les composés étudiés dans cette partie de notre travail [8-11], correspondent à une série de molécules octupolaires benzéniques trisubstituées avec des groupements donneurs. Leurs homologues s-triaziniques ont été aussi considérés en vue d'une étude comparative. Tous ces composés sont représentés par la figure V.1 et nommés dans le tableau V.1.

Tableau V.1: Labels des molécules étudiées

groupements (Y)	<i>nature du noyau central</i>	
	benzénique	s-triazinique
H	benzène	s-triazine
Cl	O _{2a1}	O _{2b1}
OH	O _{2a2}	O _{2b2}
OMe	O _{2a3}	O _{2b3}
SH	O _{2a4}	O _{2b4}
Ph	O _{2a5}	O _{2b5}

III. Méthode de calcul

En partant d'une géométrie de départ générée par Chem3D [12], tous nos composés ont subi une optimisation complète à l'aide de la méthode AM1 [13] telle qu'elle est implémentée dans la chaîne de programmes MOPAC [14]. Nous rappelons que cette étude a été faite en phase gazeuse et à l'état isolé. Quant à la



Benzène 1,3,5-trisubstitué (a)

Triazine 1,3,5-trisubstituée (b)

Composé	1	2	3	4	5
Y	Cl	OH	OMe	SH	Ph

Figure V.1. Benzènes trisubstitués (O_{2a1} - O_{2a5}) et leurs homologues triaziniques (O_{2b1} - O_{2b5})

détermination des valeurs statiques et dynamiques des tenseurs α et γ_{THG} , nous avons eu recours à la méthode AM1/TDHF [15,16].

IV. Résultats et discussion

Dans le tableau V.2, sont rassemblées les valeurs calculées des énergies de la chaleur de formation ΔH_f , des niveaux HOMO, LUMO et du gap |HOMO-LUMO| des composés benzéniques et triaziniques considérés dans cette étude. Toutes ces grandeurs seront examinées pour une meilleure compréhension de l'évolution des polarisabilités.

Dans le tableau V.3 seront rassemblées les valeurs statiques et dynamiques des polarisabilités α et γ calculées au niveau de théorie AM1/TDHF du programme Chem3D en utilisant des fréquences égales respectivement à 0.5 eV et 0.65 eV, correspondant aux fréquences, le plus souvent utilisées par les expérimentateurs pour des mesures de γ_{THG} .

1. Structures géométriques

L'optimisation complète de nos composés nous a conduit à une symétrie D_{6h} (benzène), D_{3h} (triazine) et C_{3h} (pour les autres composés) essentiellement plane. Quant aux composés triphénylés (O_{2a5} et O_{2b5}), nous avons obtenu des structures de symétrie C_3 non plane, où les substituants phényl forment respectivement un angle de 41° et 37° , par rapport au plan du noyau central (figure V.2).

Un calcul supplémentaire de fréquences, effectué pour toutes nos molécules nous a confirmé leur stabilité. Nous en déduisons que nos structures optimisées correspondent bien à un état fondamental.

Tableau V.2. Valeurs calculées de ΔH_f , HOMO, LUMO, gap | HOMO-LUMO | des composés benzéniques et triaziniques.

Composé	ΔH_f (Kcal)	HOMO (ev)	LUMO (ev)	GAP (ev)
Benzène	21.95	-9.65	0.54	10.20
O_{2a1}	2.09	-9.92	-0.40	9.52
O_{2a2}	-111.68	-9.23	0.31	9.54
O_{2a3}	-92.40	-8.96	0.54	9.50
O_{2a4}	33.55	-8.54	-0.12	8.42
O_{2a5}	98.62	-8.90	-0.20	8.70
Triazine	57.93	-11.32	-0.55	10.77
O_{2b1}	47.69	-11.64	-1.31	10.33
O_{2b2}	-60.95	-11.17	-0.53	10.64
O_{2b3}	-42.83	-10.63	-0.16	10.47
O_{2b4}	65.82	-9.51	-0.76	8.75
O_{2b5}	144.00	-9.64	-0.73	8.91

Composé	$\xi=0.000$ eV		$\xi=0.500$ eV		$\xi=0.650$ eV	
	α	γ	α	γ	α	γ
Benzène	48.74	0.75	48.99	0.81	49.15	0.86
O_{2a1}	71.23	3.88	71.64	4.40	71.92	4.82
O_{2a2}	63.56	2.30	63.92	2.58	64.17	2.81
O_{2a3}	95.58	5.16	96.09	5.79	96.44	6.32
O_{2a4}	98.34	18.12	99.15	23.16	99.73	27.94
O_{2a5}	229.40	40.85	231.07	49.46	232.25	57.28
Triazine	39.19	0.46	39.33	0.49	39.42	0.52
O_{2b1}	64.90	4.18	65.18	4.66	65.38	5.04
O_{2b2}	55.08	1.61	55.30	1.76	55.44	1.88
O_{2b3}	87.97	4.64	88.33	5.13	88.58	5.53
O_{2b4}	96.67	15.81	97.43	20.18	97.96	24.31
O_{2b5}	219.76	40.30	221.21	48.69	222.23	56.25

Tableau V.3. Valeurs moyennes de α (ua) et γ (10^{-36} ues) pour les composés benzéniques trisubstitués et leurs homologues triaziniques.

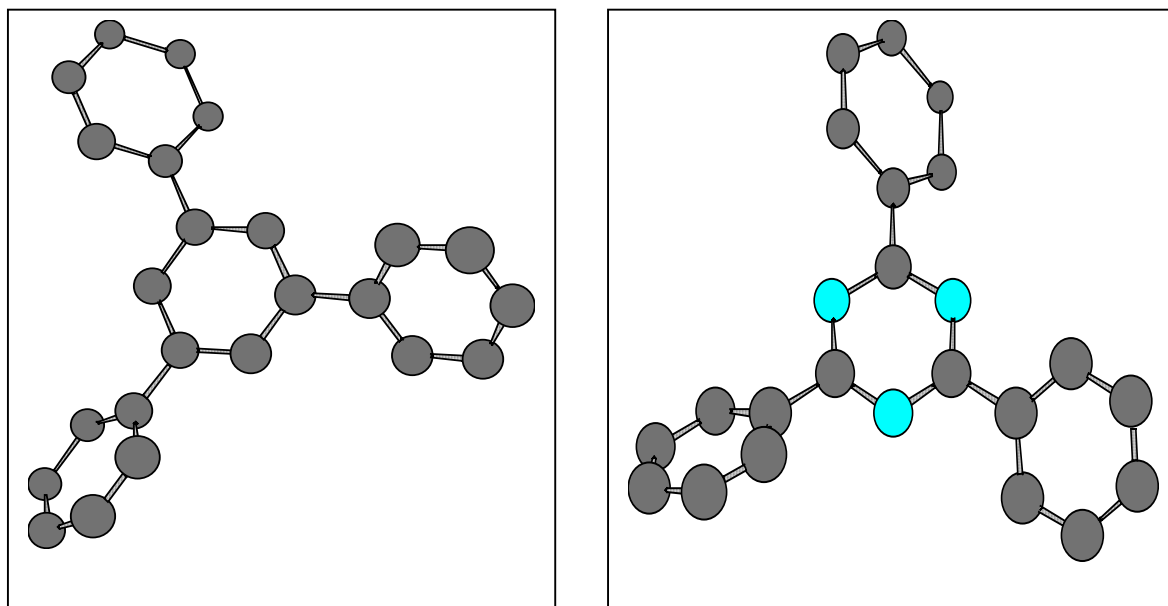


Figure V.2. Structures géométriques des composés octupolaires non plans O_{2a5} et O_{2b5} .

2. Energies HOMO, LUMO et $\text{gap}|\text{HOMO-LUMO}|$

Les valeurs calculées des énergies des niveaux HOMO, LUMO et du $\text{gap}|\text{HOMO-LUMO}|$ de toutes les molécules octupolaires optimisées sont rassemblées dans le tableau V.2. Quant aux valeurs des polarisabilités α et γ de ces mêmes molécules, elles sont consignées dans le tableau V.3. L'examen des deux tableaux montre que le $\text{gap}|\text{HOMO-LUMO}|$ est corrélé et varie dans le sens inverse des polarisabilités α et γ , à l'exception des composés triphénylés (O_{2a5} et O_{2b5}) qui ne respectent pas le classement attendu. Ce résultat est probablement dû à la non planéité de ces molécules qui semble avoir eu un effet plus important sur le gap énergétique $|\text{HOMO-LUMO}|$ que sur les propriétés électriques α et γ .

3. Effet de dispersion

Dans le tableau V.3, nous avons regroupé les valeurs AM1/TDHF des polarisabilités électriques (α et γ) respectivement pour les composés benzéniques trisubstitués (O_{2a1} - O_{2a5}) et leurs homologues triaziniques (O_{2b1} - O_{2b5}), et cela, pour les trois valeurs du champ électrique (0, 0.5 et 0.65 eV).

L'examen des valeurs de ce tableau montre que l'effet de la dispersion sur les propriétés électriques des composés benzéniques trisubstitués et triaziniques est le même que celui observé pour les composés benzéniques octupolaires et pour leurs homologues dipolaires. Les polarisabilités α dynamiques sont équivalentes aux polarisabilités statiques alors que les hyperpolarisabilités γ sont plus élevées d'un facteur allant de 1.14 à 1.41.

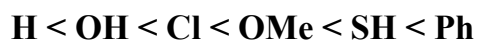
4. Effet de la substitution avec un groupement donneur

Les valeurs calculées des polarisabilités de premier ordre α et de troisième ordre γ , de toutes les molécules octupolaires considérées dans cette partie de notre travail, sont rassemblées dans le tableau V.3. L'examen de ce tableau nous mène à faire les constatations suivantes:

La substitution des molécules octupolaires benzéniques et/ou triaziniques, avec des groupements donneurs, conduit à:

- un accroissement de leurs polarisabilités α ,
- un accroissement de ses hyperpolarisabilités γ ,
- l'augmentation de γ est beaucoup plus importante que celle de α ,
- le même classement, par ordre croissant, des grandeurs α et γ a été

obtenu pour les composés benzéniques et triaziniques trisubstitués:



- ces deux grandeurs électriques ont été trouvées proportionnelles entre elles et suivent une évolution linéaire (figures V.3a et V.3b).

5. Effet de la nature du noyau central

L'examen des valeurs consignées dans le tableau V.3 nous mène à faire les constatations suivantes, quant à l'effet de la nature du noyau central:

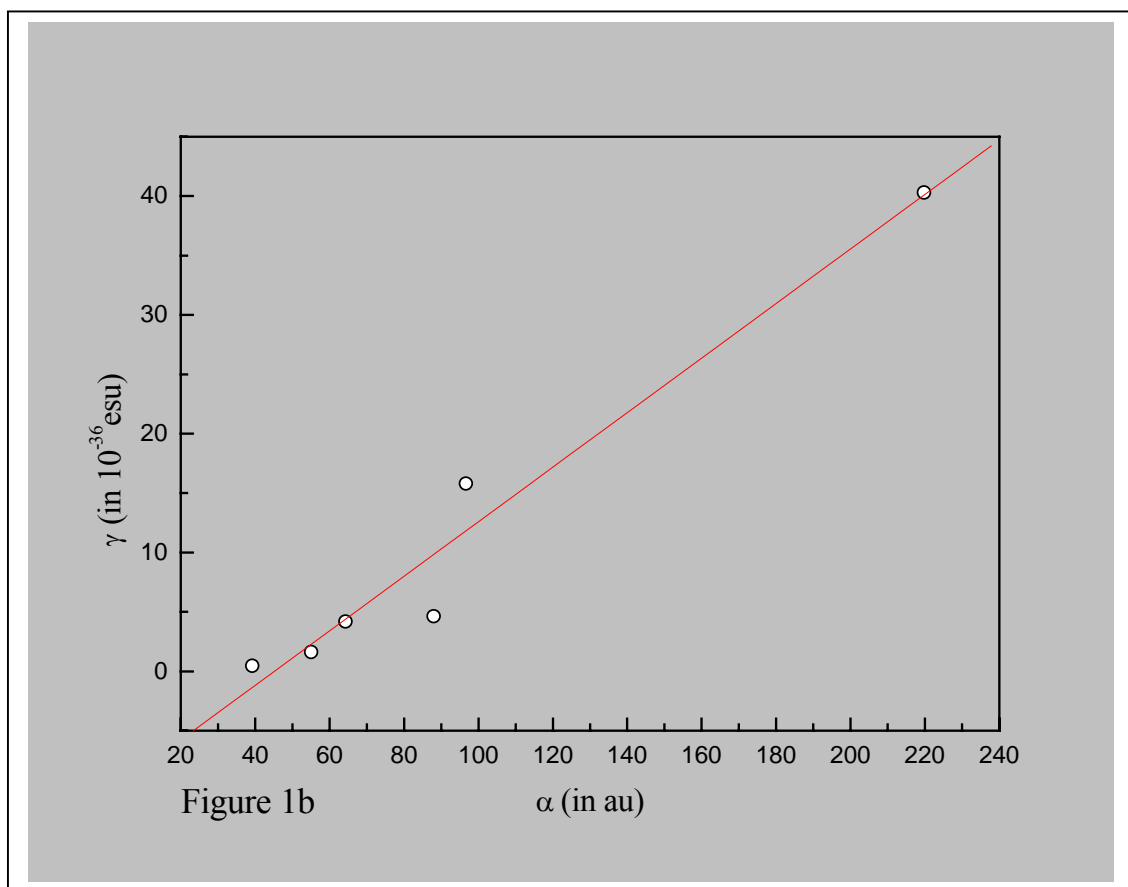
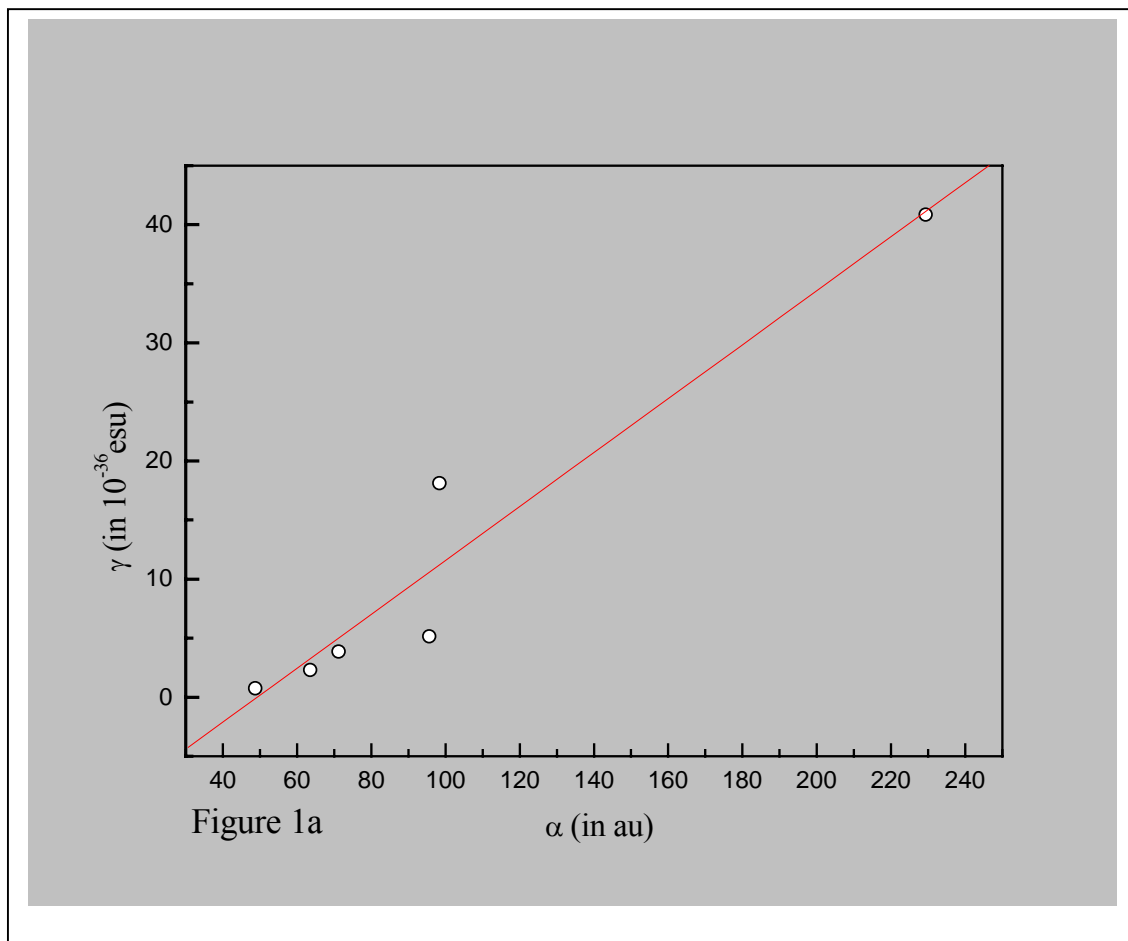


Figure V.3. Evolution des valeurs statiques de γ en fonction de α dans les composés benzéniques (a) et triaziniques (b).

- les polarisabilités α des composés benzéniques octupolaires sont de même ordre de grandeur mais légèrement plus élevées que celles de leurs homologues triaziniques.

- il en est de même pour les hyperpolarisabilités γ à l'exception de celle du composé trichloré qui est légèrement plus élevée dans le cas du dérivé triazinique comparativement à son homologue benzénique.

- l'évolution parallèle de l'hyperpolarisabilité γ en fonction de la polarisabilité α n'est pas altérée par une telle substitution.

6. Comparaison avec les résultats expérimentaux

Ray et Das [17] ont mesuré, à l'aide de la technique HRS, les hyperpolarisabilités de premier ordre $\langle\beta\rangle$, rassemblées dans le tableau V.4.

Tableau V.4. Valeurs expérimentales $\langle\beta\rangle^{\text{HRS}}$ en 10^{-30} ues [17] pour les composés benzéniques et leurs homologues triaziniques.

Composés benzéniques	$\langle\beta\rangle^{\text{HRS}}$	Composés triaziniques	$\langle\beta\rangle^{\text{HRS}}$
O _{2a1}	3.1	O _{2b1}	7.8
O _{2a2}	3.6	O _{2b2}	9.0
O _{2a3}	5.8	O _{2b3}	13.0
O _{2a4}	2.2	O _{2b4}	11.3
O _{2a5}	7.1	O _{2b5}	16.0

Les valeurs de ce tableau nous donnent deux classements des substituants, différents de celui que nous avons obtenu pour les polarisabilités α et γ .

- **SH < Cl < OH < OMe < Ph**, pour les composés benzéniques
- **Cl < OH < SH < OMe < Ph**, pour les composés triaziniques

Ceci est probablement dû au fait que l'hyperpolarisabilité β , contrairement aux polarisabilités α et γ , est d'autant plus élevée que le transfert de charge intramoléculaire qui s'effectue entre les groupements donneurs et accepteurs, via le pont conjugué, est important.

V. Conclusion

La méthode semi-empirique AM1/TDHF a été utilisée pour l'étude des polarisabilités α et γ , statiques et dynamiques, de composés octupolaires de type benzéniques trisubstitués et leurs homologues s-triaziniques.

Les résultats obtenus, aussi bien pour les composés benzéniques que pour les composés triaziniques, montrent que la substitution des hydrogènes des sommets 1, 3 et 5 par des groupements donneurs menait à une augmentation des polarisabilités, celle de γ étant plus importante que celle de α . Ces deux grandeurs optiques ont été trouvées proportionnelles entre elles et sont reliées par une relation linéaire.

Quant à la substitution du noyau benzénique par un noyau triazinique, elle ne semble pas altérer l'évolution parallèle de l'hyperpolarisabilité γ en fonction de la polarisabilité α , bien que les valeurs obtenues soient plus faibles que celles des composés benzéniques.

Un classement des substituants étudiés a été établi en fonction des polarisabilités α et γ . Il a été trouvé différent de celui proposé par Ray et Das [17] à l'issue de leurs mesures HRS de l'hyperpolarisabilité β . Ceci est probablement dû au fait que l'hyperpolarisabilité β , contrairement aux polarisabilités α et γ , est d'autant plus élevée que le transfert de charge intramoléculaire qui s'effectue entre les groupements donneurs et accepteurs, via le pont conjugué, est important.

Références bibliographiques

- [1]- J. Zyss, *Nonlinear Optics*,**1**,3,**1991**.
- [2]- H. Yonehara, W.B. Kang, M. Shimizu, *Nonlinear Opt.*,**2**,149,**1992**
- [3]- Y.Z. Cui, Q. Fang, H. Lei, G. Xue, W.T. Yu, *Chem.Phys.Lett.*,**377**,507,**2003**
- [4]- Y.Z. Cui, Q. Fang, Z.L. Huang, G. Xue, W.T. Yu, H. Lei, *Opt.Mater.*,**27**,1571,
2005
- [5]- Y.G. Liu, A.G. Jiang, L. Xiang, *Dyes Pigments*,**45**,189,**2000**
- [6]- L. Xiang, Y.G. Liu, A.G. Jiang, *Chem.Phys.Lett.*,**338**,167,**2001**
- [7]- L. Han, M.Z. Xue, L. Xiang, H.B. Qian, Y.G. Liu,*Opt.Mater.*,**27**,235,**2004**
- [8]- Y.Bitars, D.Hammoutène, communication présentée au CSM4 (Quatrième Colloque Franco-Libanais sur la Science des Matériaux) du 26 au 28/05/**2004** à Beyrouth (Liban)
- [9]- Y. Bitars, D. Hammoutène, A. Boucekkine, communication présentée à MolMat 2004 (International Symposium on Molecular Materials and Organometallics) du 12 au 14/05/**2004** à Rennes (France).
- [10]- Y. Bitars, D. Hammoutène, A. Boucekkine, communication présentée au QSCP-X (Tenth Workshop on Quantum Systems in Chemistry and Physics) du 01 au 07/09/**2005** à Carthage (Tunisie).
- [11]- Y. Bitars, D. Hammoutène, A. Boucekkine, communication acceptée pour les JCQ'7 (7èmes Journées de Chimie Quantique) du 11 au 13/11/**2005** à Taghit (Algérie).
- [12]- Chem3D Ultra 5.0, Avril , **1999**; J.J.P. Stewart, CS MOPAC Pro (Fujitsu, Ltd.),**2001**.
- [13]- M.J.S. Dewar,E.G. Zoebisch,E.P. Healy,J.J.P. Stewart, *J.Am.Chem.Soc.*,**107**, 3902, **1985**
- [14]- CS MOPAC Pro, version modifiée de MOPAC93 (J.J.P Stewart, (Fujitsu, Tokyo, Japan),**1993**) implémentée dans Chem3D.
- [15]- H. Sekino, R.J. Bartlett, *J.Chem.Phys.*,**85**, 976,**1986**
- [16]- S.P. Karna, M. Dupuis, *J.Comput.Chem.*,**12**,487,**1991**
- [17]- P.C.Ray, P.K.Das, *Chem.Phys.Lett.*,**244**,153,**1995**

I. Introduction

Au cours de l'étude précédemment menée sur les dérivés du TATB [1-3], des calculs AM1 des propriétés ONL de ces composés nous ont permis de constater que la substitution de six groupement phényl par six chaînes n-hexatriényl (leurs analogues aliphatiques) menait à des valeurs de γ sept fois plus élevées.

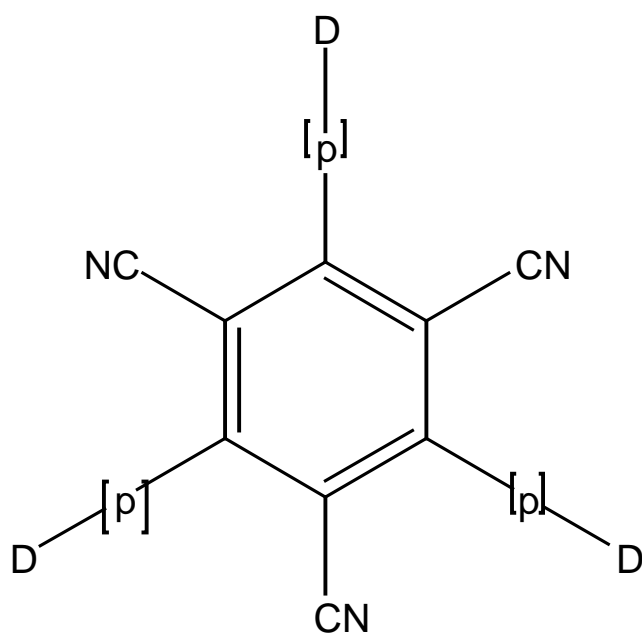
Dans d'autres travaux antérieurs [4,5], menés sur des chaînes hydrocarbonées aliphatiques et insaturées, les calculs effectués à l'aide de la méthode MNDO nous ont montré que l'hyperpolarisabilité γ de ces composés est d'autant plus élevée que l'alternance des liaisons était faible.

Sur la base de ces deux résultats, nous nous sommes proposés d'étudier une série de composés octupolaires substituées avec des chaînes aliphatiques de type polyénique, polyynique, diéthynyléthénique (dee) et cumulénique, fonctionnalisées en bout de chaîne avec des groupements donneurs d'électrons [6-8].

Le but de notre travail est d'aider à la mise en évidence de molécules octupolaires encore plus actives dans le domaine de l'optique non linéaire.

II. Molécules étudiées

Dans cette partie de notre travail, nous avons procédé à l'étude de quatre séries de molécules octupolaires représentées par la figure V.1. Toutes ces molécules contiennent le même noyau central accepteur, le 1,3,5-tricyanobenzène en l'occurrence, les trois groupements donneurs (D) étant reliés au noyau central via un pont conjugué [P] de type polyénique (A), polyynique (B), diéthynyléthénique (dee) (C) et cumulénique (D). Ces composés sont nommés suivant le tableau V.1.



D = H; CH₃; OH; OCH₃; NH₂; N(Me)₂; N(Et)₂

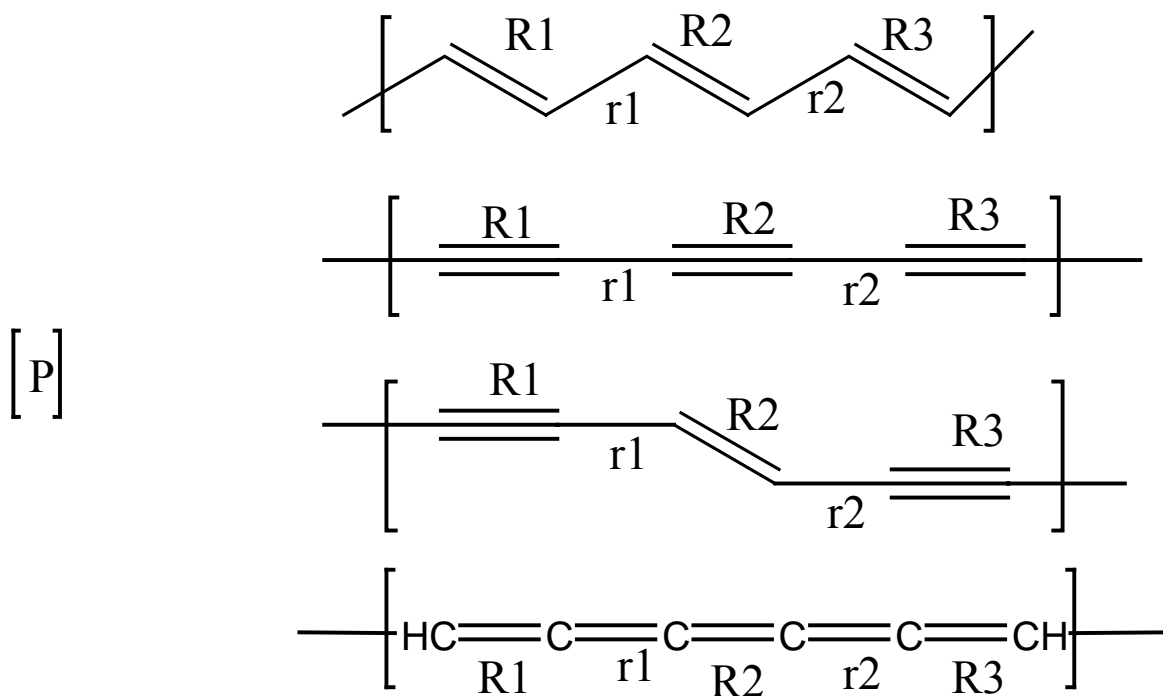


Figure V.1. Benzènes trisubstitués avec des chaînes aliphatiques (polyénique (A), polyynique (B), diéthynyléthenique (C) et cumulénique (D)).

Tableau V.1. Labels des molécules étudiées

#	groupements (D)	nature du pont conjugué [p]			
		polyène série A	polyyne série B	dee série C	cumulène série D
1	H	A1	B1	C1	D1
2	CH ₃	A2	B2	C2	D2
3	OH	A3	B3	C3	D3
4	OCH ₃	A4	B4	C4	D4
5	NH ₂	A5	B5	C5	D5
6	N(Me) ₂	A6	B6	C6	D6
7	N(Et) ₂	A7	B7	C7	D7

III. Méthode de calcul

Les géométries de départ de nos molécules ont été générées avec le programme Chem3D [9]. Celles-ci ont ensuite subi une optimisation complète au niveau semi-empirique AM1 [10]. Nous rappelons que nos molécules ont été considérées à l'état isolé et en phase gazeuse. La méthode AM1/TDHF [11,12] a été utilisée pour le calcul des polarisabilités α et γ de nos composés. Seules les grandeurs γ provenant du processus THG ont été évaluées, du fait que dans ce cas, la contribution vibrationnelle est nulle.

IV. Résultats et discussion

Dans les tableaux V.2A, V.2B, V.2C et V.2D, sont rassemblées les valeurs calculées des énergies de la chaleur de formation ΔH_f , des niveaux HOMO, LUMO et du gap $|\text{HOMO-LUMO}|$ et enfin de l'alternance des liaisons Δr des chaînes insaturées greffées au noyau benzénique. Toutes ces grandeurs seront examinées pour une meilleure compréhension de la variation des polarisabilités.

Tableau V.2A - V.2D. Valeurs calculées des énergies ΔH_f , HOMO, LUMO, Gap | HOMO-LUMO | et Δr .

Composé	ΔH_f Kcal	HOMO _{ev}	LUMO _{ev}	GAP _{ev}	Δr Å
A1	270.941	-8.769	-1.601	7.168	0.1050
A2	239.942	-8.600	-1.536	7.064	0.1020
A3	118.404	-8.491	-1.520	6.971	0.0961
A4	142.200	-8.358	-1.441	6.917	0.0965
A5	251.081	-7.742	-1.083	6.659	0.0874
A6	278.024	-7.642	-1.088	6.565	0.0887
A7	56.987	-7.548	-1.015	6.533	0.0866

Composé	ΔH_f Kcal	HOMO _{ev}	LUMO _{ev}	GAP _{ev}	Δr Å
B1	601.717	-9.645	-1.954	7.691	0.1482
B2	654.883	-9.431	-1.835	7.596	0.1456
B3	493.240	-9.363	-1.859	7.504	0.1437
B4	511.673	-9.218	-1.768	7.450	0.1430
B5	590.864	-8.638	-1.497	7.141	0.1377
B6	616.205	-8.417	-1.463	6.954	0.1380
B7	591.516	-8.310	-1.412	6.898	0.1371

Composé	ΔH_f Kcal	HOMO _{ev}	LUMO _{ev}	GAP _{ev}	Δr Å
C1	484.637	-9.294	-1.791	7.503	0.1266
C2	448.852	-9.100	-1.697	7.403	0.1243
C3	375.450	-9.023	-1.700	7.323	0.1221
C4	391.575	-8.907	-1.622	7.285	0.1216
C5	474.514	-8.306	-1.314	6.992	0.1149
C6	498.805	-8.139	-1.299	6.840	0.1148
C7	70.582	-8.035	-1.247	6.788	0.1135

Composé	ΔH_f Kcal	HOMO _{ev}	LUMO _{ev}	GAP _{ev}	Δr Å
D1	542.575	-8.681	-1.930	9.751	0.0267
D2	513.087	-8.464	-1.848	6.616	0.0311
D3	394.487	-8.331	-1.861	6.470	0.0397
D4	410.519	-8.227	-1.772	6.455	0.0401
D5	521.672	-7.496	-1.249	6.247	0.0498
D6	545.887	-7.387	1.210	6.177	0.0497
D7	521.987	-7.259	-1.088	6.171	0.0500

Dans les tableaux V.3A, V.3B, V.3C et V.3D seront rassemblées les valeurs statiques et dynamiques des polarisabilités α et γ calculées au niveau de théorie AM1/TDHF du programme Chem3D en utilisant des fréquences égales respectivement à 0.5 eV et 0.65 eV, correspondant aux fréquences le plus souvent utilisées par les expérimentateurs pour des mesures de γ_{THG} .

1. Structures géométriques et électroniques

L'optimisation complète de nos composés nous mène à une symétrie C_3 . En effet, ces molécules exhibent une distorsion de la chaîne par rapport au plan moléculaire d'où la réduction de leur symétrie. Malgré la déviation par rapport à la symétrie idéale D_{3h} , l'évolution générale des propriétés ONL de nos composés ne semble pas être trop affectée par ces faibles distorsions structurales.

2. Alternances de liaison

A partir des structures optimisées, nous avons extrait les valeurs AM1 des alternances de liaison définies par la grandeur Δr puis nous les avons rassemblées dans les tableaux V.2A à V.2D. Cette propriété structurale étant donnée par la relation:

$$\Delta r = \frac{|R_1 - r_1| + |r_1 - R_2| + |R_2 - r_2| + |r_2 - R_3|}{4}$$

où les longueurs de liaison R_i et r_i sont définies sur la figure V.1.

L'examen des hyperpolarisabilités γ rassemblées dans les tableaux V.3A à V.3D montre que cette grandeur augmente de manière plutôt monotone pour atteindre une valeur maximale correspondant au Δr le plus faible. Cette monotonie serait due à la symétrie C_3 de nos composés pour lesquels les trois branches sont identiques.

Composé	$\xi = 0.000$ ev		$\xi = 0.500$ ev		$\xi = 0.650$ ev	
	α	γ	α	γ	α	γ
A1	402.589	530.976	409.451	792.511	414.378	1113.225
A2	457.747	733.968	466.002	1125.617	471.953	1623.722
A3	449.014	785.703	457.800	1243.534	464.148	1851.849
A4	501.400	963.395	511.196	1546.401	518.277	2337.050
A5	506.949	1245.588	518.952	2188.076	527.703	3651.744
A6	600.637	1739.202	615.055	3173.696	625.581	—
A7	666.912	1947.292	682.549	3633.072	694.000	—

Composé	$\xi = 0.000$ ev		$\xi = 0.500$ ev		$\xi = 0.650$ ev	
	α	γ	α	γ	α	γ
B1	402.760	296.198	407.532	379.733	410.912	462.410
B2	471.738	420.698	477.589	544.935	481.737	669.950
B3	451.678	416.463	457.410	548.479	461.475	684.483
B4	503.991	502.349	510.413	667.262	514.970	839.282
B5	487.328	609.243	494.212	853.315	499.112	1128.983
B6	582.411	861.132	590.756	1241.462	596.706	1389.947
B7	646.543	958.711	655.513	1396.172	661.907	1920.275

Tableaux V.3A et V.3B. Valeurs calculées des grandeurs moyennes α (ua) et γ (10^{-36} ues) des composés des séries A et B.

Composé	$\xi = 0.000$ ev		$1\xi = 0.500$ ev		$\xi = 0.650$ ev	
	α	γ	α	γ	α	γ
C1	370.835	336.397	375.752	457.734	379.256	587.639
C2	430.871	474.035	436.848	656.754	441.114	858.851
C3	415.086	483.504	421.132	686.126	425.451	911.00
C4	459.693	569.162	466.332	810.545	471.074	108.638
C5	456.543	750.420	464.332	1135.898	469.927	1614.3611
C6	551.211	1087.097	560.790	1700.727	567.689	2500.905
C7	611.455	1202.349	621.745	1910.627	629.166	2856.903

Composé	$\xi = 0.000$ ev		$\xi = 0.500$ ev		$\xi = 0.650$ ev	
	α	γ	α	γ	α	γ
D1	516.594	525.154	526.928	850.704	534.408	1338.793
D2	589.386	735.208	602.454	1270.269	611.976	2191.288
D3	582.089	768.193	596.970	1470.549	607.922	2974.023
D4	612.680	833.694	637.539	1642.213	649.235	3494.733
D5	663.496	1011.193	684.857	2343.169	700.826	—
D6	819.584	1736.074	848.715	4490.620	870.686	—
D7	894.678	1877.741	925.806	5007.968	949.311	—

Tableaux V.3C et V.3D. Valeurs calculées des grandeurs moyennes α (ua) et γ (10^{-36} ues) des composés des séries C et D.

Les valeurs calculées des énergies des niveaux HOMO, LUMO et du gap $|\text{HOMO-LUMO}|$ de toutes les molécules octupolaires optimisées sont, elles aussi rassemblées dans les tableaux V.2A à V.2D. L'examen de ces valeurs montre que l'alternance de liaison ainsi que les valeurs du gap $|\text{HOMO-LUMO}|$ sont d'autant plus faibles que l'effet donneur, allant de H vers $\text{N}(\text{Et})_2$ s'accroît.

3. Effet de dispersion

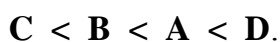
Tous les calculs de polarisabilités de premier ordre α et de troisième ordre γ ont été faits aux fréquences (0, 0.5 et 0.65 eV).

Les valeurs obtenues des polarisabilités statiques et dynamiques des quatre séries de molécules octupolaires sont consignées dans les tableaux V.3A à V.3D. L'examen de ces tableaux montre qu'en allant des valeurs statiques vers les valeurs dynamiques, les polarisabilités α restent similaires tandis que les polarisabilités γ , sont deux à trois fois plus élevées. Cette tendance est en accord avec les observations expérimentales.

4. Effet de la nature de la chaîne carbonée

Les valeurs calculées des polarisabilités de premier ordre α et de troisième ordre γ , de toutes les molécules octupolaires considérées dans ce travail, sont rassemblées dans les tableaux V.3A à V.3D. L'examen de ces tableaux nous mène à faire les constatations suivantes:

-les ponts conjugués qui sont de même taille (ayant six atomes de carbone) pour les quatre séries de composés devraient mener à des polarisabilités semblables. Cependant, les valeurs obtenues sont de plus en plus importantes en allant des diéthynylethènes vers les cumulènes, en passant par les polyynes puis par les polyènes. Elles augmentent donc sensiblement suivant le classement:



- un classement différent est obtenu pour les polarisabilités de troisième ordre γ :

$$\mathbf{B < C < A < D.}$$

- la variation de α est moins sensible que celle de γ . En effet, les valeurs de α restent similaires tandis que celles de γ deviennent trois fois plus importantes en allant des molécules octupolaires polyyniques vers les molécules cumuléniques.

- il est actuellement bien établi que l'hyperpolarisabilité γ est inversement proportionnelle au $\text{gap}|HOMO-LUMO|$. Les valeurs des tableaux V.3A à V.3D le confirment.

5. Effet de la substitution par un groupement donneur

Dans cette partie, nous étudions l'effet de la substitution, par un groupement donneur, sur les polarisabilités α et γ . L'analyse des tableaux V.3A à V.3D nous permet de constater que la substitution des molécules octupolaires, avec des groupements donneurs, conduit à:

- un accroissement de leurs polarisabilités α .
- un accroissement de leurs hyperpolarisabilités γ .
- l'augmentation de γ est beaucoup plus importante que celle de α .
- l'activité ONL est d'autant plus importante que le groupement donneur est fort, comme nous pouvons le constater en examinant la réponse ONL des espèces substituées respectivement avec les groupements NH_2 , $\text{N}(\text{Me})_2$ et $\text{N}(\text{Et})_2$.

6. Comparaison avec les résultats ab initio (HF/6-31G)

Cho et al. [13] ont calculé les polarisabilités α_{yy} et γ_{yyyy} des six premières molécules octupolaires de la série B. Pour cela, ils utilisèrent la méthode ab initio (HF/6-31G) [14] combinée avec la technique des perturbations finies (FF) [15]. Leurs résultats sont regroupés dans le tableau V.4.

L'évolution des grandeurs α et γ , telle qu'elle est estimée par nos calculs AM1/TDHF est analogue à celle prédite par les calculs ab initio (HF/6-31G). Ce résultat confirme bien la validité de notre approche semi-empirique qui est beaucoup moins onéreuse que celle des calculs ab initio.

Tableau V.4. Comparaison entre valeurs AM1/TDHF ⁽¹⁾ et (HF/6-31G)/FF ⁽²⁾ [13] des polarisabilités α (ua) et γ (10⁻³⁶ ues).

Composé	$\alpha_{yy}^{(1)}$	$\alpha^{(2)}$	$\gamma_{yyyy}^{(1)}$	$\gamma^{(2)}$
B1	245.32	402.8	291.5	296.2
B2	280.75	471.7	392.8	420.7
B3	263.20	451.7	370.7	416.5
B4	299.31	503.9	472.7	502.3
B5	289.18	487.3	592.2	609.2
B6	379.28	582.4	894.8	861.1

V. Conclusion

Nous nous sommes enfin intéressés à l'étude d'une troisième série de composés octupolaires de structure benzénique, trisubstitués avec des chaînes insaturées en C6, qui sont de type polyénique, polyynique, diéthynyléthénique et cumulénique. Les résultats obtenus nous ont révélé que, comme pour les composés aliphatiques unidimensionnels, les composés benzéniques octupolaires comportant des chaînes cumuléniques présentent les hyperpolarisabilités γ les plus élevées. Ces dernières seraient dues respectivement à la très faible valeur de leur gap énergétique $|\text{HOMO} - \text{LUMO}|$ et de leur alternance de liaison Δr .

La substitution de ces molécules octupolaires, avec des groupements donneurs nous a conduit à une activité ONL qui est d'autant plus importante que le groupement donneur est fort.

La comparaison de nos valeurs à celles obtenues en méthode non empirique, par Cho et coll., nous a révélé que l'évolution des grandeurs α et γ , telle qu'elle est estimée par nos calculs AM1/TDHF est analogue à celle prédite par les calculs ab initio (HF/6-31G). Ce résultat confirme bien la validité de notre approche semi-empirique qui est beaucoup moins onéreuse que celle des calculs ab initio.

Références bibliographiques

- [1]- Y.Bitars, D.Hammoutène, communication présentée au CSM4 (Quatrième Colloque Franco-Libanais sur la Science des Matériaux) du 26 au 28/05/2004 à Beyrouth (Liban)
- [2]- Y. Bitars, D. Hammoutène, A. Boucekkine, communication présentée à MolMat 2004 (International Symposium on Molecular Materials and Organometallics) du 12 au 14/05/2004 à Rennes (France).
- [3]- Y. Bitars, D. Hammoutène, A. Boucekkine, communication présentée au QSCP-X (Tenth Workshop on Quantum Systems in Chemistry and Physics) du 01 au 07/09/2005 à Carthage (Tunisie).
- [4]- D. Hammoutène, Thèse de Magister, Alger **1992**
- [5]- D. Hammoutène, G. Boucekkine, A. Boucekkine, dans "Strategies and Applications in Quantum Chemistry from Molecular Astrophysics to Molecular Engineering", Y.Ellinger, M.Defranceschi Eds., Kluwer Academic Publishers, 297,**1996**
- [6]- Y. Bitars, D. Hammoutène, A. Boucekkine, communication présentée au RCTF'9 (9e Rencontre de Chimistes Théoriciens Francophones) du 20 au 24/09/2004 à Pau (France).
- [7]- Y. Bitars, D. Hammoutène, A. Boucekkine, communication présentée au QSCP-X (Tenth Workshop on Quantum Systems in Chemistry and Physics) du 01 au 07/09/2005 à Carthage (Tunisie).
- [8]- Y. Bitars, F. Ibersiene, D. Hammoutène, A. Boucekkine, communication présentée au JICEC'05 (Fifth International Chemical Engineering Conference) du 12 au 15/09/2005 à Amman (Jordanie).
- [9]- Chem3D Ultra 5.0, Avril , **1999**; J.J.P. Stewart, CS MOPAC Pro, (Fujitsu, Ltd.),**2001**.
- [10]- M.J.S. Dewar,E.G. Zoebisch,E.P. Healy,J.J.P. Stewart, J.Am.Chem.Soc.,**107**, 3902, **1985**
- [11]- H. Sekino, R.J. Bartlett, J.Chem.Phys.,**85**, 976,**1986**

- [12]- S.P. Karna, M. Dupuis, J.Comput.Chem.,**12**,487,**1991**
- [13]- H. Lee, S.-Y. An, M. Cho, J.Phys.Chem.B,**103**,4992,**1999**
- [14]- A. Szabo, N.S.Ostlund, “Modern Quantum Chemistry”, McMillan, New York, **1982**
- [15]- J.A. Pople, J.W. McIver Jr, N.S. Ostlund, J.Chem.Phys., **49**, 2960, **1968**

Ce travail a porté sur les propriétés optique linéaire et non linéaire de molécules octupolaires tri- et hexasubstituées. L'optimisation de ces grandeurs optiques est un facteur déterminant pour l'efficacité de ces composés en tant que chromophores ONL. Nous nous sommes donc attachés à l'étude de ces molécules sur le plan théorique, en utilisant la méthode semi-empirique AM1/TDHF telle qu'elle est implémentée dans le programme Chem3D.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'étude d'une série de composés benzéniques hexasubstitués, dérivés du TATB. Nous avons ensuite étudié l'effet de l'allongement de la chaîne et de la substitution sur les propriétés ONL. Les résultats obtenus pour ces composés benzéniques octupolaires montrent que la substitution de trois groupements phényle (O_{1c}, O_{1g}) par trois groupements n-hexatriényl (O_{1d}, O_{1i}), mène à une augmentation considérable des hyperpolarisabilités γ , atteignant un facteur 7.

D'autre part, la substitution des six groupements phényle (O_{1f}) par six groupements n-hexatriényl (O_{1e}) nous a conduit à une exaltation des grandeurs électriques α et γ par un facteur 2 et 25 respectivement.

Enfin, ce phénomène a été trouvé encore plus accentué et ces mêmes grandeurs électriques, α et γ , ont été multipliées respectivement par un facteur 6 et 100 lorsque le pont conjugué entre les groupements donneur (NH_2) et accepteur (NO_2) du TATB a été allongé par deux groupements n-hexatriényl (O_{1e}).

Nous pensons donc que les dendrimères ayant un benzène central branché avec des chaînes conjuguées aliphatiques, plutôt que cycliques, représenteraient d'excellents candidats pour des applications en optique non linéaire.

Nous avons ensuite comparé, les réponses optiques de nos composés octupolaires à celles de leurs analogues dipolaires (D_{1a} - D_{1i}). Les résultats obtenus nous ont révélé que, en tant que matériaux ONL, les composés octupolaires sont deux fois plus performants que leurs homologues dipolaires.

La deuxième famille chimique étudiée est celles des composés octupolaires de type benzénique trisubstitué et triazinique. Les résultats obtenus, au niveau AM1/TDHF, aussi bien pour les composés benzéniques que pour leurs homologues triaziniques, ont montré que la substitution des hydrogènes des sommets 1, 3 et 5 par des groupements donneurs a mené à une augmentation des polarisabilités, plus importante pour γ que pour α . Ces deux grandeurs optiques ont été, par ailleurs, trouvées proportionnelles entre elles et reliées par une relation linéaire.

En ce qui concerne la substitution du noyau benzénique de nos composés octupolaires par un noyau triazinique, elle ne semble pas altérer l'évolution parallèle de l'hyperpolarisabilité γ en fonction de la polarisabilité α , bien que les valeurs obtenues soient plus faibles que celles des composés benzéniques.

Enfin, un classement des substituants donneurs étudiés a été établi en fonction des polarisabilités α et γ . Il a été trouvé différent de celui proposé par des expérimentateurs qui ont mesuré des hyperpolarisabilités β_{HRS} . Ce désaccord avec l'expérience est probablement dû au fait que l'hyperpolarisabilité β , contrairement aux polarisabilités α et γ , est d'autant plus élevée que le transfert de charge intramoléculaire qui s'effectue entre les groupements donneurs et accepteurs, via le pont conjugué, est important.

La troisième famille chimique à laquelle nous sommes enfin intéressés est celle d'une série de composés octupolaires de structure benzénique, trisubstitués avec des chaînes insaturées en C6, ces dernières étant de type polyénique, polyynique, diéthynyléthénique et cumulénique. Les résultats obtenus nous ont révélé que, comme pour les composés aliphatiques unidimensionnels, les composés benzéniques

octupolaires comportant des chaînes cumuléniques présentent les hyperpolarisabilités γ les plus élevées. Ce fait serait dû respectivement à la très faible valeur du gap énergétique $|\text{HOMO-LUMO}|$ et de l'alternance de liaison Δr des chaînes cumuléniques.

D'autre part, la substitution de ces molécules octupolaires, avec des groupements donneurs nous a conduit à une activité ONL qui est d'autant plus importante que le groupement donneur est fort.

Enfin, la comparaison de nos valeurs à celles obtenues dans la littérature, en méthode *ab initio* (HF/6-31G), nous a révélé que l'évolution des grandeurs α et γ , telle qu'elle est estimée par nos calculs AM1/TDHF est analogue à celle prédite par les calculs non empiriques. Ce résultat confirme bien la validité de notre approche semi-empirique qui est beaucoup moins onéreuse, et justifie sa grande aptitude à reproduire les propriétés ONL de nos composés.

A l'issue de tous les travaux réalisés, nous pouvons conclure que, bien que les simulations ne présentent pas toujours un bon accord quantitatif avec les résultats expérimentaux, elles permettent néanmoins d'obtenir des informations fiables sur le rôle de la structure géométrique, de la longueur de la chaîne, et des substituants sur les réponses ONL des familles chimiques étudiées. La simulation constitue un outil précieux pour prédire l'évolution des caractéristiques moléculaires et permet ainsi d'optimiser le choix des molécules avant de les synthétiser.

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:

$$1 \text{ unité atomique} = (a_0^5/e) (0.529 \times 10^{-8} \text{cm}/a_0)^5 (e/4.803 \times 10^{-10} \text{esu})$$

$$\text{ou } 1 \text{ unité atomique} = 8.641 \times 10^{-33} \text{ cm}^5 \cdot \text{esu}^{-1}$$

► 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.