

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Khider – Biskra

Faculté des Sciences Exactes
et Sciences de la Nature et de La vie
Département Sciences de la Matière



جامعة محمد خيضر –
كلية العلوم الدقيقة
والطبيعة والحياة

Référence :

..... :

Mémoire pour l'obtention du Diplôme de

Magister en Chimie

Option : Chimie du Solide

L'intitulé du Thème

**Etude des propriétés optiques non linéaire
quadratique de nouveaux matériaux
polymères disubstitués**

Présenté Par :

HAFID Abdelwahab

Devant le jury composé de :

Mr. MEKLID Abdelhek	M.C.A	Président	Univ. Biskra
Mr. DJEBAILI Abdelbaki	Pr.	Rapporteur	Univ. Batna 1
Mme. LAIB Souhila	M.C.A	Examineur	Univ. Batna 2
Mme. KHAMOULI Saida	M.C.A	Examineur	Univ. Biskra

Année Universitaire : 2021/2022



DÉDICACE

A mes chers parents, source inépuisable de tendresse, de patience et de sacrifice. Quoique je puisse dire et écrire, aucune dédicace ne saurait exprimer mes respects, ma reconnaissance et mon profond amour puisse dieu vous préserver et vous procurer santé et bonheur.

A Ma femme Darine et mes filles Sandra et Selia ...

A mes frères et sœurs ...

A mes amies Younes, Sami, Bouha, Latif .M et Latif .A



Merci !

Avant tout nous tenons nos remerciements à notre Dieu « Allah » de nous avoir donné la force et le courage pour finaliser ce travail.

Je voudrais tout d'abord remercier grandement mon rapporteur, Monsieur **DJEBAILI Abdelbaki**, professeur à l'université de Batna 1, pour tout son aide. Je suis ravi d'avoir travaillé en sa compagnie car outre son appui scientifique, il a toujours été là pour me soutenir et me conseiller au cours de l'élaboration de ce travail. Qu'il soit aussi remercié pour sa gentillesse.

Je remercie également, Monsieur **Messaoudi Abdelatif**, professeur à l'université de Batna 1 qui m'a Co-encadrement moral tout au long de cette thèse et qui m'a fait partager ses brillantes intuitions, il m'a aussi données de nombreux conseils pour bien rédiger cette thèse. J'espère qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie aussi, Monsieur **Moumni Moustafa**, professeur à l'université de Biskra, pour ces services.

Je remercie tous les membres du jury pour avoir accepté de participer à mon jury.

Sommaire

Remerciement	
Dédicace	
Sommaire	I
Liste des Figures	V
Liste des Tableaux	VII
Liste des Abréviations	IX
Introduction Générale	
Références	02
Chapitre I : Généralités sur le polycétylène	
I.1.	Introduction 07
I.2.	Synthèse de polyacétylène 07
I.2.1.	Synthèse de type Ito[(CH) _X Shirakawa] 07
I.2.2.	Synthèse de type Akagi 08
I.3.	Conformations du polyacétylène 08
I.4.	Morphologie 09
I.5.	Dopage 09
I.6.	Isomérisation du polyacétylène 09
I.6.1.	Isomérisation du polyacétylène suivie par IR 10
I.6.2.	Isomérisation du polyacétylène cis–trans suivie par RMN 10
I.6.3.	Isomérisation du polyacétylène cis–trans suivie par RPE 10
I.6.4.	Isomérisation du polyacétylène cis–trans suivie par spectroscopie Raman 11
I.6.5.	Isomérisation du polyacétylène cis–trans suivie par DSC 11
	Références 12
Chapitre II : Généralités sur les modélisations générales	
II.1.	Introduction 14
II.2.	Les méthodes quantiques 15
II.2.1.	Choix des types de base 16

Sommaire

II.2.1.a.	Les orbitales de type Slater (STO)	16
II.2.1.b.	Les orbitales gaussiennes (GTO)	17
II.3.	Propriétés optiques non linéaires (ONL)	17
II.4.	Etats excités-TDDFT	19
	Références	20

Chapitre III : Etude théorique des Propriétés structurales et ONL de quelques dérivés du polyacétylène

III.1.	Introduction	23
III.2.	Les conformères	24
III.2.1.	Définition	24
III.2.2.	Stabilité d'un conformère	24
III.3.	Détails de calculs	24
III.4.	Résultats et discussion	25
III.4.1.	Cas de la molécule 1 cis et trans : Dodécahexa-ènedisubstitué et de la molécule 2 cis et trans : 1-Amino Dodécahexa-ène nitro 12 :	25
III.4.1.a.	Optimisation géométrique	25
III.4.1.b.	Analyse énergétique	26
III.4.1.c.	Analyse des descripteurs de la réactivité chimique	27
III.4.1.d.	Propriétés optiques non linéaires (NLO)	28
III.5.	Spectres électroniques ultraviolet-visible	31
III.5.1.	Spectres d'absorption UV-Visible	31
III.5.2.	Etude des molécules 3, 4, 5, 6, 7 et 8	32
III.5.2.a.	Optimisation des géométries	33
III.5.2.b.	Analyse géométrique	33
III.5.2.c.	Analyse énergétique	35
III.5.2.d.	Analyse des descripteurs de la réactivité chimique	37

Sommaire

III.5.2.e.	Propriétés optiques non linéaires (NLO)	38
III.5.2.f.	Spectres électroniques ultraviolet-visible	40
III.6.	Conclusion	42
	Références	43

Chapitre IV : Analyse structurale, optique et ONL de l'héxatriène substitué par les halogènes

IV.1.	Introduction	46
IV.2.	Détails de calculs	47
IV.3.	Résultat et discussion	47
IV.3.1.	Héxatriène substitué par le Fluor	47
IV.3.1.a.	Optimisation géométrique	47
IV.3.1.b.	Analyse géométrique	47
IV.3.1.c.	Calcul de fréquence	48
IV.3.1.d.	Analyse des charges de Mulliken	49
IV.3.1.e.	Propriétés optiques non linéaires (ONL)	50
IV.3.1.f.	Spectres électroniques ultraviolet-visible	51
IV.3.2.	Hexatriène substitué par le Chlore	52
IV.3.2.a.	Optimisation géométrique	52
IV.3.2.b.	Analyse géométrique	52
IV.3.2.c.	Calcul de fréquence	54
IV.3.2.d.	Analyse des charges de Mulliken	55
IV.3.2.e.	Propriétés optiques non linéaires (ONL)	55
IV.3.2.f.	Spectres électroniques ultraviolet-visible	56
IV.3.3.	Hexatriène substitué par le Brome	57
IV.3.3.a.	Optimisation géométrique	57
IV.3.3.b.	Analyse géométrique	57
IV.3.3.c.	Calcul de fréquence	58
IV.3.3.d.	Analyse des charges de Mulliken	59

Sommaire

IV.3.3.e.	Propriétés optiques non linéaires (ONL)	60
IV.3.3.f.	Spectres électroniques ultraviolet-visible	60
IV.4.	Conclusion	62
	Références	63
Conclusion Générale		64
Résumé Général		

Liste des Figures

Figure I-1	Conformation cis-transoïde du polyacétylène	08
Figure I-2	Conformation trans-transoïde du polyacétylène.	08
Figure III-1	Quelques dérivées du polyacétylène (Dodécahexa-ène)	23
Figure III-2	Molécule 1 - Dodécahexa-ène Cis et Trans	25
Figure III-3	Molécule 2- 1-Amino Dodécahexa-ène nitro 12 Cis et Trans	25
Figure III-4	Représentation des orbitales moléculaires Frontières des conformations cis et trans des molécules 1 et 2.	27
Figure III-5	Spectres d'absorption UV-Visible des molécules 1 et 2	31
Figure III-6	Molécule 3: Dicyclopropenyl 1-12 Dodécahexa-ène Cis et Trans	32
Figure III-7	Molécule 4: Dicyclobutenyl 1-12 Dodécahexa-ène Cis et Trans	32
Figure III-8	Molécule 5: Cyclo propenyl 12 Dodécahexa-ène cyclo butenyl 1 Cis et Trans	32
Figure III-9	Molécule 6: Cyclo pentenyl 12 Dodécahexa-ène cyclo butenyl 1 Cis et Trans	32
Figure III-10	Molécule 7: Cyclo propenyl 12 Dodécahexa-ène cyclo propenyl 1 Cis et Trans	32
Figure III-11	Molécule 8: Dicyclopentenyl 1-12 Dodécahexa-ène 1 Cis et Trans	33
Figure III-12	Représentation des orbitales moléculaires Frontières des conformations cis et trans des molécules 3 et 4	36
Figure III-13	Représentation des orbitales moléculaires Frontières des conformations cis et trans des molécules 5 et 6	37
Figure III-14	Représentation des orbitales moléculaires Frontières des conformations cis et trans des molécules 7 et 8	37
Figure III-15	Spectres d'absorption UV-Visible des molécules 3 et 4	40
Figure III-16	Spectres d'absorption UV-Visible des molécules 5 et 6	41
Figure III-17	Spectres d'absorption UV-Visible des molécules 7 et 8	41
Figure IV-1	Géométries optimisées de l'hexatriène substitué par F	47
Figure IV-2	Diagramme des fréquences de l'hexatriène substitué par F de la molécule 1	48
Figure IV-3	Diagramme des fréquences de l'hexatriène substitué par F de la molécule 2	49
Figure IV-4	Diagramme des fréquences de l'hexatriène substitué par F de la molécule 3	49
Figure IV-5	Spectres d'absorption UV-Visible pour l'hexatriène substitué par F	52

Liste des Figures

Figure IV-6	Géométries optimisées de l'hexatriène substitué par Cl	52
Figure IV-7	Diagramme des fréquences de l'hexatriène substitué par Cl de la molécule 1	54
Figure IV-8	Diagramme des fréquences de l'hexatriène substitué par Cl de la molécule 2	54
Figure IV-9	Diagramme des fréquences de l'hexatriène substitué par Cl de lamolécule 3	54
Figure IV-10	Spectres d'absorption UV-Visible pour l'hexatriène substitué par Cl	57
Figure IV-11	Géométries optimisées de l'hexatriène substitué par Br	57
Figure IV-12	Diagramme des fréquences de l'hexatriène substitué par Br de lamolécule 1	58
Figure IV-13	Diagramme des fréquences de l'hexatriène substitué par Br de lamolécule 2	58
Figure IV-14	Diagramme des fréquences de l'hexatriène substitué par Br de lamolécule 3	59
Figure IV-15	Spectres d'absorption UV-Visible pour l'hexatriène substitué par Br	61

Liste des Tableaux

Tableau III-1	Les paramètres géométriques (distances (Å) et angles (°)) des molécules 1 et 2	26
Tableau III-2	Energie totale E_{Total} et E_{gap} en eV des conformations cis/trans des molécules 1 et 2	26
Tableau III-3	Descripteurs de la réactivité chimique (eV) des molécules 1 et 2	28
Tableau III-4	Le moment dipolaire électrique (Debye), la polarisabilité (esu) et la première hyper polarisabilité (esu) des deux molécules 1 et 2	30
Tableau III-5	Les longueurs d'onde d'absorption maximale des deux molécules 1 et 2	31
Tableau III-6	Les paramètres géométriques (distances (Å) et angles (°)) des molécules 3 et 4	33
Tableau III-7	Les paramètres géométriques (distances (Å) et angles (°)) des molécules 5 et 6	34
Tableau III-8	Les paramètres géométriques (distances (Å) et angles (°)) des molécules 7 et 8	35
Tableau III-9	Energie totale E_{Total} et E_{gap} en eV des conformations cis/trans des molécules 3 et 4	36
Tableau III-10	Energie totale E_{Total} et E_{gap} en eV des conformations cis/trans des molécules 5 et 6	36
Tableau III-11	Energie totale E_{Total} et E_{gap} en eV des conformations cis/trans des molécules 7 et 8	36
Tableau III-12	Descripteurs de la réactivité chimique (eV) des molécules 3 et 4	37
Tableau III-13	Descripteurs de la réactivité chimique (eV) des molécules 5 et 6	38
Tableau III-14	Descripteurs de la réactivité chimique (eV) des molécules 7 et 8	38
Tableau III-15	Le moment dipolaire électrique (Debye), la polarisabilité (esu) et la première hyper polarisabilité (esu) des molécules 3 et 4.	38
Tableau III-16	Le moment dipolaire électrique (Debye), la polarisabilité (esu) et la première hyper polarisabilité (esu) des molécules 5 et 6.	39
Tableau III-17	Le moment dipolaire électrique (Debye), la polarisabilité (esu) et la première hyper polarisabilité (esu) des molécules 7 et 8	39
Tableau III-18	Les longueurs d'onde d'absorption maximale des deux molécules 3 et 4	41
Tableau III-19	Les longueurs d'onde d'absorption maximale des deux molécules 5 et 6.	41
Tableau III-20	Les longueurs d'onde d'absorption maximale des deux molécules 7 et 8	41
Tableau IV-1	Les paramètres géométriques (distances (Å) et angles (°)) de l'hexatriène substitué	47
Tableau IV-2	Charges atomiques de Mulliken de l'hexatriène substitué par F	49
Tableau IV-3	Moment dipolaire électrique, Polarisation et la Première hyper polarisation des molécules $C_6H_5F_3$.	50

Liste des Tableaux

Tableau IV-4	Longueurs d'absorption maximal ($\lambda^{\text{abs}}_{\text{max}}$) en nm	51
Tableau IV-5	Les paramètres géométriques (distances (Å) et angles (°)) de l'hexatriène substitué par Cl	52
Tableau IV-6	Charges atomiques de Mulliken de l'hexatriène substitué par Cl	55
Tableau IV-7	Moment dipolaire électrique, Polarisabilité et la Première hyper polarisabilité des molécules $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_3$.	56
Tableau IV-8	Longueurs d'absorption maximal ($\lambda^{\text{abs}}_{\text{max}}$) en nm	56
Tableau IV-9	Les paramètres géométriques (distances (Å) et angles (°)) de l'hexatriène substitué par Br	57
Tableau IV-10	Charges atomiques de Mulliken de l'hexatriène substitué par Br	59
Tableau IV-11	Moment dipolaire électrique, Polarisabilité et la Première hyper polarisabilité des molécules $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_3$.	60
Tableau IV-12	Longueurs d'absorption maximal ($\lambda^{\text{abs}}_{\text{max}}$) en nm	61

Liste des Abréviations

DFT	Density Functional Theory
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
OM	Orbitale Moléculaire
ONL	Optique Non Linéaire
TDDFT	Time Dependent Density Functional Theory
IC	Interaction de Configuration
HF	Hartree Fock
STO	Slater Type Orbital
GTO	Gaussienne Type Orbital
PA	Poly-Acétyle
ρ	Densité électronique
μ	Potentiel chimique
η	Dureté chimique
ω	Électrophilicité

Introduction générale

Introduction Générale

Les polymères ont une structure chimique (doubles liaisons conjuguées) qui permettent par dopage d'obtenir des matériaux ayant une conductivité électrique variable et des propriétés exceptionnelles.

Une activité de recherche a été consacrée pour étudier ces polymères, présentent un grand intérêt, notamment dans le domaine des technologies de l'information et de la communication.

Parmi ces matériaux conducteurs, et hautement conjugués, le polyacétylène, synthétisé pour la première fois par Natta [1] sous forme de poudre noire grâce à l'utilisation de catalyseur Ziegler-Natta.

L'importance de ce polymère conducteur a été reconnue par l'attribution du Prix Nobel de chimie [2] à trois scientifiques : H. Shirakawa, A. G. Mac diarmid et A. J. Heeger qui ont été les pionniers de ce nouveau champ de matériaux.

L'optique non linéaire (ONL) est l'étude des phénomènes qui interviennent lors de la modification des propriétés optiques d'un matériau diélectrique en présence d'une onde électromagnétique intense [3]. Ces phénomènes sont dits non linéaires à cause de la modification de la distribution des charges à l'équilibre sous l'effet du champ appliqué. Historiquement, l'apparition du domaine de l'ONL est née avec la découverte de la génération de seconde harmonique (GSH) par Franken et ses collaborateurs en 1961 [4], après la découverte du premier laser par Maiman en 1960 [5].

Le domaine de l'ONL ne cesse d'évoluer d'année en année et beaucoup d'efforts sont consentis pour essayer de comprendre les effets non linéaires par de nombreuses études théoriques [6-8] et par des applications pratiques [9-13] en citant à titre d'exemple :

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

Introduction Générale

Notre travail de recherche cible l'étude théorique dans quelques dérivées du polyacétylène dans le but de déterminer l'effet de substituant sur les propriétés structurales, optiques et optique non linéaires.

Tous les calculs effectués sur ces systèmes sont basés sur la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [14, 15], en utilisant le logiciel quantique Gaussian09[16].

Dans le premier chapitre un rappel bibliographique sur le polyacétylène d'une façon générale : synthèse, morphologie, dopage ...etc.

Le second chapitre est consacré à un rappel bibliographique sur les méthodes de calculs effectués dans notre travail.

Nous présentons dans le troisième chapitre l'étude de l'influence des différents substituants sur la structure électronique, la réactivité, les propriétés optiques non linéaires et spectroscopique dans ce type des molécules.

Le dernier chapitre porte sur l'étude structurale, optique et optiques non linéaires des dérivés du polyacétylène substitué par les halogènes F, Cl et Br.

Références :

- [1] G Natta, G Mazzanti et P Corradini. *Atti Accad Naz. Lincei Rend. Sci Fis Mat Nat.*, 1958, 25, 2.
- [2] H Shirakawa. *Synthetic Metals.*, 2002, 125, 10.
- [3] T Verbiest, K Clays, V Rodriguez. *Second-Order Nonlinear Optical Characterization techniques.* édité par CRC Press., Taylor et Francis group, 2009.
- [4] PA Franken, AE Hill, CW Peters, G Weinrich., *Phys Rev Letters.*, 1961, 7, 118.
- [5] TH Maiman. *Nature.*, 1960, 187, 493.
- [6] NA Wazzan, A Irfan. *Organic Electronics.*, 2018, 12, 63.
- [7] S Alturk, D Avci, O Tamer, Y Atalay. *Computational and Theoretical Chemistry.*, 2016, 1, 1100.
- [8] A Garza, OI Osman, AM Asiri, GE Scuseria, NA Wazzan. *J Theor Chem Acc.*, 2014,133, 1458.
- [9] L Dalton, A Harper, A Ren, F Wang, G Todorova, J Chen, C Zhang, M Lee. *Ind Eng Chem Res.*, 1999, 38, 8.
- [10] Y Luo, W She, S Wu, F Zeng, S Yao. *Appl phys, B: laser and optics.*, 2005, 80, 77.
- [11] M He, XC Yuan, NQ Ngo, J Bu, SH Tao. *J Opt., A: Pure and Applied Optics.*, 2004,694.
- [12] L d'Auria, JP Huignard, C Slezak, E Spitz. *Appl Opt.*,1974, 13, 808.
- [13] C Yu, S Mutlu, P Selvaganapathy, CH Mastrangelo, F Svec. *JMJ Frechet. Anal Chem* ,2003, 75, 1958.
- [14] PM Boerrigter, G te Velde, EJ Baerends. *Int J Quantum Chem.*, 1988, 33, 87.
- [15] G te Velde, EJ Baerends. *J Comput Phys.*, 1992, 84, 99.

[16] MJ Frisch, GW Trucks, HB Schlegel, GE Scuseria, MA Robb, JR Cheeseman, G Scalmani, V Barone, B Mennucci, GA Petersson, H Nakatsuji, M Caricato, HP Hratchian, A F Izmaylov, J Bloino, G Zheng, JL Sonnenberg, M Hada, M Ehara, K Toyota, R Fukuda, J Hasegawa, M Ishida, T Nakajima, Y Honda, O Kitao, H Nakai, T Vreven, JAJr Montgomery, JE Peralta, F Ogliaro, M Bearpark, JJ Heyd, E Brothers, KN Kudin, VN Staroverov, R Kobayashi, J Normand, K Raghavachari, A Rendell, JC Burant, SS Iyengar, J Tomasi, M Cossi, N Rega, JM Millam, MJ Klene, E Knox, JB Cross, V Bakken, C Adamo, J Jaramillo, R Gomperts, RE Stratmann, O Yazyev, AJ Austin, R Cammi, C Pomelli, JW Ochterski, RL Martin, K Morokuma, VG Zakrzewski, GA Voth, P Salvador, JJ Dannenberg, S Dapprich, AD Daniels, O Farkas, JB Foresman, JV Ortiz, J Cioslowski. Fox, DJ Gaussian 09. Revision A.1, Gaussian, Inc: Wallingford, 2009.

Chapitre I

Généralités sur le

polyacétylène

I.1. Introduction :

Le polyacétylène est l'un des membres connus dans la famille des polymères linéaires. En 1958 Natta et coll. [1] ont effectué la première synthèse de polyacétylène par catalyse hétérogène. Cependant le produit obtenu n'était pas un film mais une poudre. Il fallut attendre 1974 (Ito, Shirakawa et Ikeda) [2], ont réussi de synthétiser un polyacétylène sous forme de film souple. Cette nouvelle voie se faisait par catalyse homogène en utilisant un catalyseur de type Ziegler-Natta $[AlEt_3-Ti(OBu)_4]$. Ce type de film, communément appelé "Polyacétylène de type Shirakawa", est formé de fibres aléatoirement orientées. Ce matériau peut être étiré de trois fois à longueur initiale, provoquant une légère réorganisation des fibres parallèlement à l'axe d'étirement. Le polyacétylène garde, malgré ce traitement, une grande porosité (2/3 d'espaces vides).

I.2. Synthèse de polyacétylène :

I.2.1. Synthèse de type Ito [(CH)_xShirakawa] :

Les films de polyacétylène sont obtenus par polymérisation de l'acétylène sur un catalyseur de type Ziegler-Natta.

Avant d'être introduit dans le réacteur, l'acétylène est purifié par passage dans deux flacons d'acide sulfurique concentré. Ce traitement a pour but de capter l'eau résiduelle et les phosphines.

Plusieurs colonnes (silica gel, $CaCl_2$, tamis moléculaire ($\Phi=400$ pm) et mélange P_2O_5 / verre de silice) permettent ensuite d'éliminer les dernières traces d'eau. Enfin, l'acétylène, ainsi purifié, est stocké dans un ballon avant d'être utilisé.

La deuxième étape consiste à distiller, dans un réacteur, 20 ml de toluène, préalablement séché sur du sodium (ce séchage s'effectue plusieurs fois).

Le mélange catalytique est constitué par 1,7 ml de tétrabutoxy de titane $(Ti(OBu)_4)$ fraîchement distillé, et par 2,7 ml de triéthylaluminium $(AlEt_3)$, (produit Aldrich à utiliser avec d'infinies précautions, vu sa forte réactivité à l'air). Il est introduit dans le réacteur, sous argon pur, à l'aide d'une seringue hypodermique [2].

Chapitre I : Généralités sur le polycétylène

Le mélange catalytique ainsi obtenu est vieilli pendant une heure, sous courant d'argon.

La polymérisation débute dès l'instant où l'acétylène est introduit.

L'avancement de la réaction est contrôlé par la consommation d'acétylène, suivie grâce à un manomètre relié à une station de vide. La partie basse du réservoir, plongée dans de l'air liquide, piège l'excès d'acétylène.

I.2.2. Synthèse de type Akagi :

Le catalyseur (toujours de type Ziegler-Natta) est mis en solution dans du cumène purifié.

Le catalyseur est chauffé (180°C) pendant cinq heures sous agitation magnétique et sous courant d'argon. Le cumène en excès est éliminé sous vide dynamique une fois le mélange catalytique suffisamment visqueux. Comme précédemment, le catalyseur est répandu lentement sur les parois du réacteur placé dans un bain à -80°C.

I.3. Conformations du polyacétylène :

Le polyacétylène, polymère le plus simple, résulte de l'enchaînement linéaire d'unités (CH), liées entre elles par des simples et des doubles liaisons. Cette alternance conduit à deux conformations. Une conformation cis-transoïde (cis) (**Figure I-1**) obtenue en fin de polymérisation et une forme trans-transoïde (trans) (**Figure I-2**).

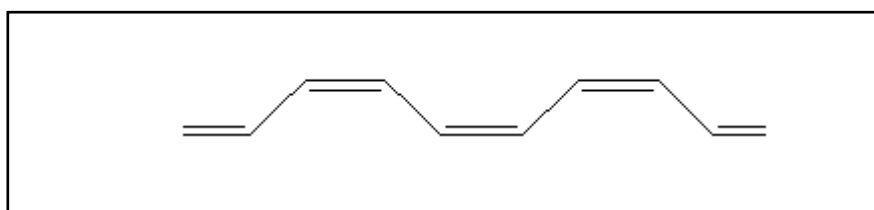


Figure I-1 : Conformation cis-transoïde du polyacétylène.

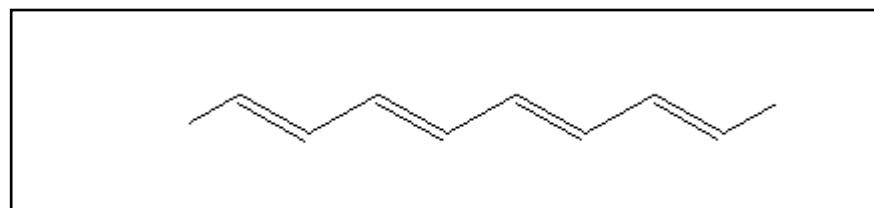


Figure I-2 : Conformation trans-transoïde du polyacétylène.

I.4 Morphologie :

La morphologie du PA, dépend généralement des conditions expérimentales de synthèse (température de vieillissement du catalyseur et concentration).

Les expériences réalisées par Ito et al. [3], lors de préparation des films de polyacétylène, montrent que ce matériau se compose de fibrilles de diamètres d'environ 20nm. L'observation avec le MEB, montre le polyacétylène comme un enchevêtrement de fibrilles qui interfèrent entre elles, dans des directions différentes et aléatoires. Ces fibrilles tordues forment des fibrilles comme le polyacétylène nanofibre avec un diamètre environ 70 nm -100 nm [4]. Cependant la distance trouvée dans les interconnexions des fibrilles est située entre 200 et 500 Å [3], avec des distances interfibrillaires estimées entre 1200 à 1500Å.

Les matériaux obtenus sont très compacts et aucune structure fibrillaire n'est observée même à fort grossissement.

La structure fibrillaire est retrouvée pour des rapports molaires $[Al]/[Ti]=7$ et 8, les diamètres des fibrilles sont de l'ordre de 150 Å pour $[Al] / [Ti] = 7$ et 400 Å pour $[Al] / [Ti] = 8$ [3].

I.5. Dopage :

Le dopage conduit à un changement dans la conductivité du polyacétylène près de douze ordres de grandeur aussi bien que ses propriétés électriques, optiques et magnétiques. Le dopage peut être de type-p, réalisé avec brome, chlore, iode, AsF_5 , SbF_6 , $HClO_4$, H_2SO_4 , $(NO)(PF_6)$, ou $Ag(ClO_4)$, ou de type-n, réalisé avec le lithium, sodium ou potassium [10].

I.6. Isomérisation du polyacétylène :

Le polyacétylène existe sous différentes formes isomériques, où ces microstructures sont : Trans-Transoid, Cis-Transoid, Trans-Cisoid.

Ainsi l'isomérisation cis-trans, est irréversible et exothermique conduisant à l'isomère le plus stable, et dépend essentiellement des facteurs chimiques ou thermiques.

Après synthèse, l'isomérisation sera induite par différentes méthodes, soit par dopage chimique ou électrochimique. L'isomérisation cis – trans du polyacétylène a été suivie par plusieurs méthodes spectroscopiques (IR, RMN, RPE, Raman, et DSC) :

I.6.1. Isomérisation du polyacétylène suivie par IR :

L'isomérisation induite par dopage a été suivie par spectroscopie IR qui révèle une décroissance du cis que celle trans, mettant en évidence l'isomérisation par dopage d'une partie du film. Chien et coll. [4] ont étudié l'isomérisation du polyacétylène cis par dopage type n à l'état métallique avec la solution de naphthalide de sodium et compressé sous 0,1 torr avec la vapeur d'AsF₅.

Ils ont obtenu du polyacétylène–trans pur. La quantité d'unités trans est négligeable pour un taux de dopage bas et devient appréciable quand le polymère est dopé à un certain pourcentage. L'isomérisation complète exige un dopage fort du polyacétylène à l'état métallique. L'inconvénient c'est la contamination par l'oxygène.

I.6.2. Isomérisation du polyacétylène cis–trans suivie par RMN :

La haute résolution du RMN ¹³C avait été employée par Bernier et al [5] pour suivre le taux d'isomérisation. Ils ont remarqué qu'à 453K le pic cis à 126 ppm disparaît très rapidement, accompagné par une augmentation correspondante de la résonance de trans à 136 ppm dans le TMS. Ainsi, en une minute de traitement avec la chaleur, le polymère a été isomérisé à 90% en trans, indiquant que l'isomérisation est complète. Donc, l'isomérisation est extrêmement rapide à 453K.

I.6.3. Isomérisation du polyacétylène cis–trans suivie par RPE :

François et col [6] ont suivi l'isomérisation du PA–cis par R.P.E. Lorsqu'un film (CH)_x riche en isomère cis est dopé chimiquement avec une solution de Na et Benzophénone dans le THF, ils avaient observé une décroissance rapide de la largeur de raie RPE qui passe de ~8Gauss caractéristique du cis au départ à ~0,28G.

Cette valeur est faible comparée à celle généralement obtenue avec PA-(CH)_x isomérisé par voie thermique (ΔH pp.) ~1G. Par conséquent, le rétrécissement de la largeur de raie RPE observé sous l'effet du dopage est lié au processus d'isomérisation des chaînes du polymère.

L'isomérisation par voie thermique a un inconvénient due au traitement prolongé de la chaleur qui cause la réduction de la conductivité et le changement de la structure en cristal.

I.6.4. Isomérisation du polyacétylène cis–trans suivie par spectroscopie Raman :

Kusmany et col ont montré qu'en dopant un film $(-CH)_x$ -cis avec AsF_5 , le spectre Raman observé après dopage est similaire à $(-CH)_x$ -trans pur, indiquant qu'une isomérisation s'est produite sous l'effet du dopage.

Ainsi, Lefrant et Aldissi [7] ont suivi l'isomérisation thermique par dispersion Raman. Ils ont remarqué qu'à la température 388K l'intensité des bandes cis diminue et disparaît après 400 min; et les bandes de trans à 1100 et 1380 cm^{-1} étaient larges avec les dessus plutôt plats. A 418K les bandes cis ont disparu en moins de 10mn. Aucune n'a été observée à 463K, indiquant une dégradation du film.

I.6.5. Isomérisation du polyacétylène cis–trans suivie par DSC :

La conversion d'une structure cristalline cis en trans est une transition de phase. A $T=418K$ par méthode DSC, aucun exotherme correspondant pour le polymère trans.

Une étude préliminaire par DSC [8] sur de nombreux échantillons répondant à des paramètres de synthèse différents (t_v , T_v , T_p , Al / Ti , Pac) avait montré que l'isomérisation du polyacétylène se manifeste par un pic exothermique centré à 145°C.

L'échantillon soumis à un deuxième cycle de montée en température ne traduit plus la présence d'exotherme, indiquant par là qu'il est totalement isomérisé.

Références :

- [1] G Natta, G Mazzanti et P CorradiniAtti, Accad, Naz, Lincei. Mat Nat Rend., 1958, 25,3.
- [2] T Ito, H Shirakawa et S Ikeda. J Polym Science, Polym Chem Ed., 1974, J2, 11.
- [3] M Rolland, MJM Abadie, M Cadene. Rev Phys Appl., 1984, 19, 187.
- [4] JCW Chien. Chem Ed., 1985, 18, 45.
- [5] P Bernier, F Schue, J Sledz, M Rolland, L Giral. Chem Scr., 1981, 17,151
- [6] B Francois, M Bernardand JJ Andre. J Chem Phys., 1981, 75, 4142.
- [7] S Lefrant, E Rzepka, P Bernier, M Rolland and M Aldissi. Polymer., 1980, 21, 1235.
- [8] A Djebaili, MJM Abadie. Synthetic Metals., 2000, 53-63.
- [9] S Lefrant, E Faulques, L Lauchlan, MJ Kletter and S Etemad. Mol Cryst Liq Cryst.,1982, 83,1149.
- [10] J. A. Chrobozek et S. Summerfield. J. Phys. Coll. C3 Suppl. Au N° 6, 44, C3-517 (1983).

Chapitre II
Généralités sur les
modélisations générales

II.1. Introduction :

Au début du XX^{ème} siècle, les lois de la mécanique classique ne permettaient pas de décrire le comportement de petites particules telles que les électrons [1], les noyaux ou les molécules. Les propriétés physico-chimiques sont multiples, telle que :

- Structures et énergies moléculaires
- Energies et structures des états de transition
- Fréquences de vibration
- Spectres IR et Raman
- Propriétés thermochimiques
- Energies de liaison
- Chemins réactionnels
- Orbitales moléculaires
- Charges atomiques
- Moments multipolaires
- Déplacements chimiques RMN et susceptibilités magnétiques
- Affinités électroniques et potentiels d'ionisation
- Polarisabilités et hyper polarisabilités
- Potentiels électrostatiques et densités électroniques

II.2. Les méthodes quantiques :

Les calculs quantiques constituent des outils fiables et utiles dans l'étude de la structure électronique et de la réactivité des systèmes moléculaires.

On distingue généralement deux catégories de méthodes quantiques :

- Les méthodes issues du cadre Hartree-Fock (HF), dans lesquelles la détermination des propriétés électroniques d'un système moléculaire à n électrons, nécessite la connaissance de la fonction d'onde poly électronique $\Psi(1,2,\dots,n)$.
- La méthode dite de la théorie de la fonctionnelle densité (DFT), basée sur une approximation différente, où s'est imposée en chimie, comme un outil de modélisation.

Le principe de DFT est de chercher à formuler l'énergie exacte de l'état fondamental d'un système moléculaire comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ .

Le problème majeur pour DFT est de trouver une bonne approximation pour l'énergie échange-corrélation (Exc).

Il faut chercher des approximations qui permettent de décrire convenablement les propriétés étudiées :

- L'approximation LDA.
- L'approximation du gradient généralisé (GGA).

L'approximation GGA permet d'obtenir une amélioration des résultats par rapport à une approche locale. Cependant, comme décrit plus haut, l'approche GGA n'est pas toujours suffisante pour une description correcte de diverses propriétés chimiques des composés.

- Fonctionnelle hybride.

Les méthodes qui introduisent l'échange exact sont appelées fonctionnelles hybrides. Ces fonctionnelles sont moins performantes en temps de calcul.

Il existe plusieurs fonctionnelles hybrides : B3LYP [2], PBE0 [3, 4] et B3 [5,6]....etc.

II.2.1. Choix des types de base :

Le choix de la base représente un des critères les plus importants pour juger la qualité des calculs ab initio de la structure électronique. La série CLOA (Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques) par laquelle l'orbitale moléculaire de Hartree-Fock est approchée, doit présenter une convergence assez rapide.

En pratique, deux fonctions mathématiques sont généralement utilisées : de type Slater (STO) et de type Gaussiennes (GTO).

II.2.1.a. Les orbitales de type Slater (STO) :

On distingue plusieurs types de base STO :

- **Les bases minimales Simple-Zeta (SZ) :**
Chaque Orbitale Atomique (de cœur et de valence) est représentée par une seule STO.
Ces bases très peu flexibles et sont rarement utilisées.
- **Les bases N-Zeta :**
Chaque orbitale atomique est représentée par N fonctions STO, tel que N=D (double) Zêta (DZ), triple Zêta (TZ), Q(quadruple),,
- **Les bases étendues polarisées :**
Ces bases contiennent en plus des fonctions qui représentent les orbitales de cœur et de valence, des fonctions dites de polarisation c'est-à-dire des orbitales 'p' sur l'atome d'hydrogène et des orbitales 'd' sur les atomes lourds des deuxième et troisième périodes.

L'avantage des STO est la très bonne description de la fonction d'onde exacte (au voisinage du noyau et à grandes distances) et un petit nombre de fonction approche la limite de Hartree. Cependant, bien que plus faciles à utiliser, elles présentent tout de même des inconvénients pour le calcul numérique (intégrations multicentriques délicates) et leur usage n'est pas très répandu.

II.2.1.b. Les orbitales gaussiennes (GTO) :

Le principal avantage de ces fonctions est que les intégrales utilisées lors des calculs peuvent être calculées de manière explicite, sans avoir recours à des intégrations numériques intermédiaires.

Il existe un grand nombre de base de fonctions gaussiennes mises au point par Pople, Huzinaga, Dunning, ..., etc [7-15].

- **Les bases STO-NG :**

Ce sont des bases minimales [10, 11] où chaque orbitale atomique (STO).

- **Les bases N-M1G :**

Ou K-LMG (K, L, M sont des entiers naturels), ce sont des bases où les orbitales de cœur (type s) sont représentées par une contraction de K gaussiennes et les orbitales de valence (type s et p) par une contraction de L gaussiennes augmentées de M gaussiennes isolées à caractère plus diffus.

- **Les bases N-M1G*(*) :**

Sont des bases [14] polarisées obtenues en complétant les bases N-M1G par des orbitales 'd' sur chaque atome lourd (N-M1G*) plus éventuellement des orbitales 'p' pour l'atome d'hydrogène (N-M1G**).

- **Les bases diffuses :**

Sont désignées par un signe + (ou ++ si la molécule possède des atomes d'hydrogène ou d'hélium) [16].

II.3. Propriétés optiques non linéaires (ONL) :

Comme dans la plupart des domaines d'ingénierie moléculaire, la mécanique quantique et ses méthodes peuvent apporter une part importante dans la compréhension des phénomènes, dans l'estimation des propriétés considérées et par là, dans l'aiguillage de la synthèse et l'orientation de la recherche vers les composés les plus prometteurs.

L'exploitation des méthodes de la chimie quantique permettent d'estimer les polarisabilités et d'établir des relations structure-propriété. R. Daudel [17] qui, en 1973 déclarait : « Faut-il en dire plus pour conclure que si depuis quarante années, l'homme est au service de la chimie quantique, cette science enfin passe au service de l'homme ». Ces

Chapitre II : Généralités des modélisations générales

méthodes sont toutes basées sur la résolution d'un nombre quasi infini d'opérations de tout genre : intégrales, diagonalisations de matrices, ...

Ceci démontre l'importance prise par le calcul en chimie quantique tout comme dans les autres disciplines.

A l'heure actuelle, il existe de nombreuses méthodes de calcul des polarisabilités moléculaires qui peuvent être classées selon deux facteurs. La première est basé sur la qualité de l'hamiltonien : empirique, semi-empirique ou ab initio. La seconde concerne le taux d'inclusion de la corrélation électronique, c'est-à-dire, l'ordre auquel on se limite dans le

développement perturbatif de l'opérateur de fluctuation. Ce dernier correspond à la différence entre l'interaction électrostatique exacte et le potentiel moyen de Hartree Fock. De toute évidence, plus le système est grand, moins la corrélation électronique peut être incluse et plus un calcul ab initio est long par rapport aux autres méthodes. Ces méthodes de calcul, adaptées pour ordinateurs électroniques et largement répandues dans la communauté scientifique, sont couramment utilisées afin de caractériser les systèmes moléculaires candidats à une application en optique non linéaire.

Ainsi, certaines études mentionnent le caractère additif de la polarisabilité. Chaque liaison possède alors sa contribution et les polarisabilités de groupe sont transférables d'un composé à d'autres afin d'en estimer le caractère polarisable [18]. Il n'en est pas de même pour les composés conjugués dont les polarisabilités évoluent exponentiellement avec la taille du système [19]. En conséquence, les recherches sont toujours orientées vers ces grands systèmes conjugués.

Les études des deux comportements types de la polarisabilité longitudinale en fonction de la taille du système. Dans le premier cas, la polarisabilité longitudinale présente un caractère additif, dans l'autre un caractère exalté avec la taille du système. Analysons le comportement général de ces systèmes plus en détail en représentant l'évolution de la polarisabilité par cellule-unité en fonction de la taille du système. Pour les systèmes conjugués, cette polarisabilité augmente avec la taille du système puis commence à se saturer pour finalement atteindre une polarisabilité asymptotique limite.

On se trouve alors en présence d'un régime additif :

L'ajout d'unités monomères supplémentaires ne modifie plus la polarisabilité par cellule-unité. Alors que dans la direction longitudinale, la densité électronique est fortement délocalisable d'un site vers un autre, surtout dans le cas des systèmes conjugués, elle ne peut être délocalisée dans les autres directions. Il s'ensuit un caractère linéaire des polarisabilités transversale et perpendiculaire en fonction de la taille des chaînes polymères.

II.4. Etats excités-TDDFT :

La prédiction ou l'interprétation du spectre de nombreuses molécules est une tâche ardue pour les méthodes quantiques.

La TDDFT [20-22] est une généralisation du formalisme de la fonctionnelle de la densité. Cette généralisation offre une voie rigoureuse pour le calcul de spectres d'excitation électronique. Elle nous permet de donner une situation plus générale, d'un système de charges et de spins soumis à l'action de champs externes variables en fonction du temps.

L'avantage de TDDFT réside dans la simplicité de son implémentation en comparaison des autres méthodes comme par exemple, Hartree-Fock dépendant du temps (TD-HF) ou bien (IC).

Dans notre travail, nous avons testé et caractérisé nos méthodes afin de les appliquer à des cas concrets en vue d'en extraire des informations utiles à l'ingénierie en optique non linéaire.

Références :

- [1] L de Broglie. Ann Physik., 1925, 3, 22.
- [2] DJ Tozer, RD Amos, NC Handy, BO Roos. L Mol Phys., 1999, 97, 859.
- [3] DR Hartree. Proc Cambridge Phil Soc., 1928, 24, 89.
- [4] V Fock, Z Physik., 1930, 61, 126.
- [5] PJ Stevens, JF Devlin, CF Chabalowski, MJ Frisch. J Phys Chem., 1994, 98, 11623.
- [6] JP Perdew, AD Burke, M Erzenhof. J Chem Phys., 1996, 105, 9982.
- [7] C Adamo, V Barone. J Chem Phys., 1999, 110, 6158.
- [8] AD Becke. J Chem Phys., 1993, 98, 1372.
- [9] AD Becke. Int J Quantum ChemSymp., 1994, 28, 625.
- [10] S Huzinaga. J Chem Phys., 1977, 67, 5973.
- [11] TH Jr Dunning. J Chem Phys., 1970, 53, 2823.
- [12] WJ Hehre, RF Stewart, JA Pople. J Chem Phys., 1969, 51, 2657.
- [13] R Ditchfield, WJ Hehre, JA Pople. J Chem Phys., 1970, 52, 5001.
- [14] B Roos, P Siegbahn. TheorChem Acta., 1970, 17, 199.
- [15] JA Pople. Modern Theoretical Chemistry. HF Schaefer Ed., New York, Plenum Press:1977, 4.
- [16] PC Hariharan, JA Pople. Mol Phys., 1974, 27, 209.
- [17] T Clark, I Clark, I Chandrasekhar, GW Spitznagel, PVR Schleyer. J CompChem., 1983,4, 294.
- [18] S Wilson. Electron Correlation in Molecules. Clarendon Press: Oxford, 1984.

[19] R Daudel. La Chimie Quantique. Paris: 1973, 120.

[20] ME Casida, H Chermette, D Jacquemin. Theochem., 2009, 1, 914.

[21] ME Casida. Theochem., 2009, 3, 914.

[22] MAL Marques, A Rubio. Phys Chem., 2009, 11, 4421.

Chapitre III

*Etude théorique des
Propriétés structurales
et ONL de quelques
dérivés du
polyacétylène*

Chapitre III : Etude théorique des Propriétés structurales et ONL de quelques dérivés du polyacétylène

III.1. Introduction :

Ce travail cible l'étude théorique de la structure électronique, de la réactivité, des propriétés optiques non linéaires (ONL) et des spectres d'absorptions Ultraviolet-Visible sur quelques dérivées du polyacétylène :

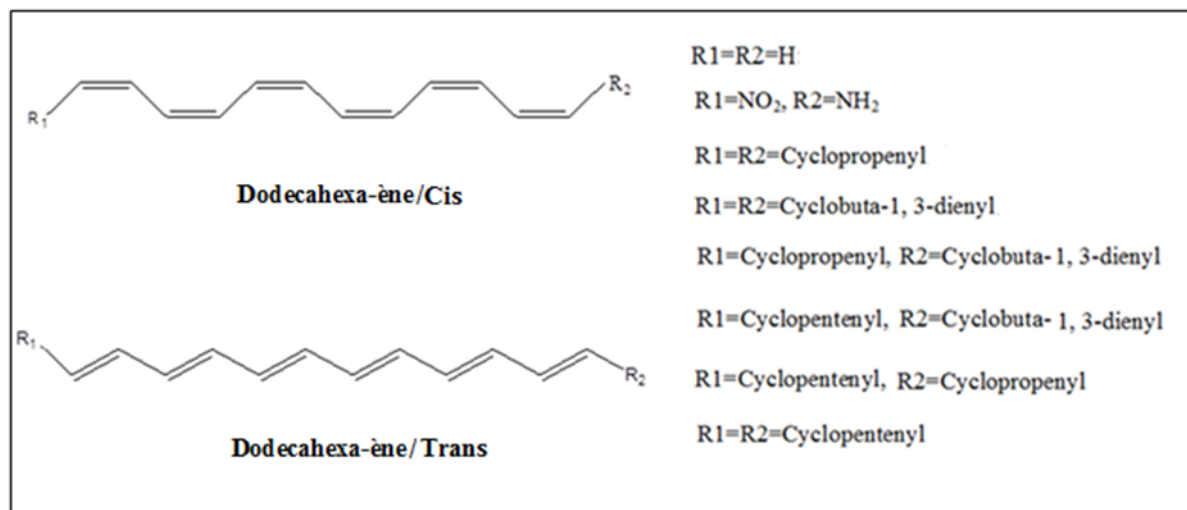


Figure III-1 : Quelques dérivées du polyacétylène (Dodecahexa-ène)

Notre analyse théorique débute par une étude de la géométrie des conformations cis et trans de chaque molécule, où nous allons déterminer les paramètres géométriques (longueurs de liaisons et angles).

Une étude de la stabilité chimique de ces molécules a été déterminée par une analyse des orbitales moléculaires frontières (OMF).

La détermination des descripteurs quantiques de la réactivité chimique issus de la méthode DFT [1, 2] est une étape d'une grande utilité avant d'aborder l'étude mécanistique dans ce type de molécules.

Une analyse des propriétés d'optique non linéaire (ONL) [3-5] et des propriétés spectroscopiques (UV-Visible).

Chapitre III : Etude théorique des Propriétés structurales et ONL de quelques dérivés du polyacétylène

III.2. Les conformères :

III.2.1. Définition :

En chimie, les molécules dans lesquelles les atomes sont liés chimiquement de la même façon, mais dans un arrangement spatial différent sont appelés “conformères”. La prise en compte de l’analyse conformationnelle dans la prévision de la réactivité des stéroïdes a été reconnue dès les années 50 par Sir Derek H. R. Barton. En 1969, le prix Nobel de chimie a été décerné à O. Hassel et D. Barton pour l’ensemble de leurs travaux sur ce sujet [6].

III.2.2. Stabilité d’un conformère :

Tous les conformères d’une molécule n’ont pas la même stabilité. Chaque conformère possède une énergie potentielle. Cette énergie est minimale quand la molécule est dans le plus stable et elle est au plus haut niveau quand la molécule adopte la conformation la moins stable.

III.3. Détails de calculs :

Tous les calculs ont été réalisés par les méthodes HF et DFT à l’aide d’un programme de calcul quantique Gaussian 09 [7], la fonctionnelle B3LYP [8] et la base 6-311G+(d, p).

Les différentes propriétés électroniques de ces composés (Le moment dipolaire, la polarisabilité et la première hyperpolarisabilité) ont été évalués avec les deux méthodes DFT et HF [9, 10] dans le but de comparer les résultats DFT avec des résultats HF.

Les études spectroscopiques de ces molécules ont été déterminées par l’approche théorique TD-DFT (Time Dependent Density Functional Theory) [11-13].

Chapitre III : Etude théorique des Propriétés structurales et ONL de quelques dérivés du polyacétylène

III.4. Résultats et discussion :

III.4.1. Cas de la molécule 1 cis et trans :Dodécahexa-ènedisubstitué et de la molécule 2 cis et trans : 1-Amino Dodécahexa-ènenitro 12 :

III.4.1.a. Optimisation géométrique :

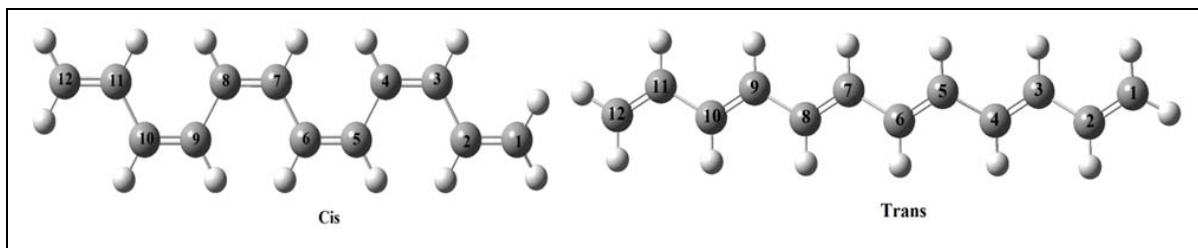


Figure III-2 :Molécule 1: Dodécahexa-ène Cis et Trans

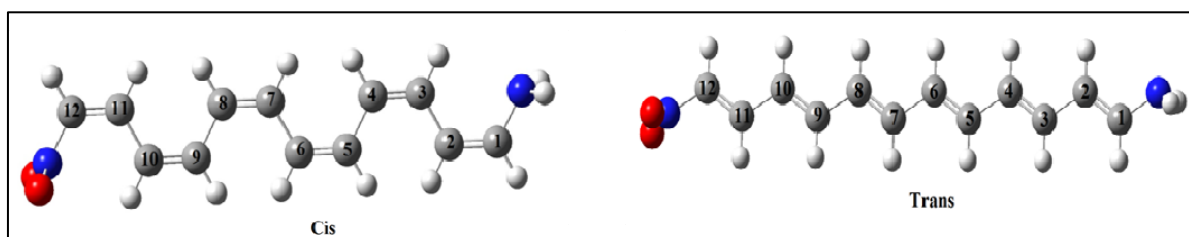


Figure III-3 :Molécule 2: 1-Amino Dodécahexa-ène nitro 12 Cis et Trans

Les principales données structurales des deux conformations cis/trans des deux molécules 1 et 2 sont rassemblées dans le **Tableau III-1**.

Pour **la molécule 1**, La plupart des paramètres géométriques (distances et angles) calculées sont similaires. Cependant, la valeur de l'angle C2-C3-C4 est plus longue dans la conformation cis par rapport à la conformation trans.

Pour **la molécule 2**, on peut observer une petite différence dans toutes les longueurs des liaisons (un peu plus longue dans la conformation cis par rapport à la conformation trans).

Les mêmes résultats peuvent être observés pour les valeurs des angles.

Chapitre III : Etude théorique des Propriétés structurales et ONL de quelques dérivés du polyacétylène

Tableau III-1 : Les paramètres géométriques (distances (Å) et angles (°)) des molécules 1 et 2

	Molécule 1			Molécule 2	
	Cis	Trans		Cis	Trans
	Distances			Distances	
C1-C2	1.342	1.342	C1-C2	1.360	1.357
C2-C3	1.448	1.445	C2-C3	1.433	1.428
C3-C4	1.358	1.355	C3-C4	1.366	1.363
C1-H	1.085	1.085	C1-N	1.371	1.368
C12-H	1.083	1.083	C12-N	1.442	1.439
	Angles			Angles	
C1-C2-C3	124	125	C1-C2-C3	125	123
C2-C3-C4	127	124	C2-C3-C4	128	126
C2-C1-H	121	121	C2-C1-N	128	126
C11-C12-H	122	122	C11-C12-N	126	121

III.4.1.b. Analyse énergétique :

Les calculs des énergies de ces molécules dans les conformations cis/trans de la molécule 1 et 2 obtenus en DFT sont donnés dans le **Tableau III-2**. Ces derniers résument les résultats concernant la stabilité de ces molécules déterminée à partir de l'énergie totale (E_{Total}) de chaque conformère et le gap énergétique orbitélaire (E_{gap}).

L'analyse des résultats obtenus dans le **Tableau III-2** montre un large écart énergétique entre les orbitales moléculaires HOMOs et LUMOs dans les deux conformations cis est trans, ceci traduit la grande stabilité des deux molécules.

Les orbitales frontières (HOMO et LUMO) de ces dérivés du polyacétylène sont regroupées dans la **Figure III-4**.

Tableau III-2 : Energie totale E_{Total} et E_{gap} en eV des conformations cis/trans des molécules 1 et 2

	Molécule 1			Molécule 2	
	Cis	Trans		Cis	Trans
E_{gap}	3.187	2.966	E_{gap}	2.373	2.338
E_{total}	-43379.02	-43380.14	E_{total}	-67590.57	-67591.96

Chapitre III : Etude théorique des Propriétés structurales et ONL de quelques dérivés du polyacétylène

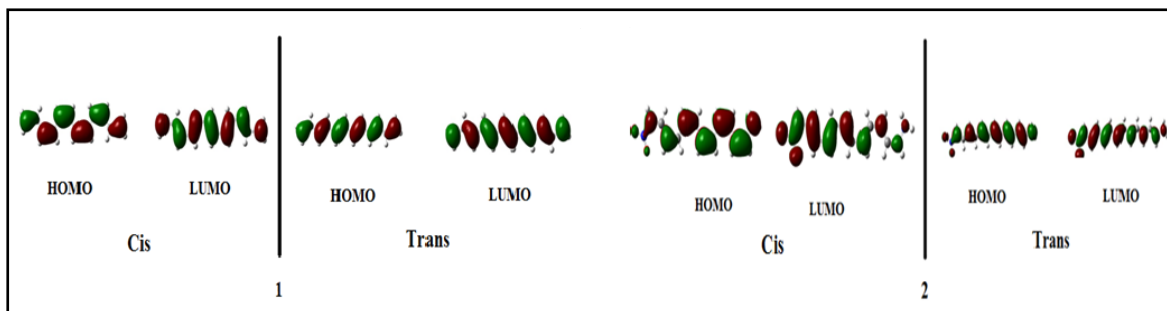


Figure III-4 :Représentation des orbitales moléculaires Frontières des conformations cis et trans des molécules 1 et 2.

III.4.1.c. Analyse des descripteurs de la réactivité chimique :

Le potentiel chimique électronique ($\mu = -\chi$) [14] est donné ci-dessous :

Où:
$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right) V(r) \quad (1)$$

E: L'énergie électronique

N: Le nombre d'électron du système

V(r): Le potentiel externe

En 1983, Parr et Pearson identifient la dureté à la dérivée seconde de l'énergie par rapport au nombre d'électrons [15] :

$$\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right) V(r) \quad (2)$$

Le théorème de Koopman's est une méthode basée sur l'utilisation des énergies des orbitales moléculaires HOMOs et LUMOs pour calculer le potentiel chimique électronique et la dureté chimique respectivement.

L'indice globale d'électrophilicité (ω) a été défini par [16] et calculer à partir du potentiel chimique électronique (μ) et la dureté chimique (η) :

$$\omega = \left[\frac{\mu^2}{2\eta} \right] \quad (3)$$

Chapitre III : Etude théorique des Propriétés structurales et ONL de quelques dérivés du polyacétylène

On générale, l'interprétation des valeurs du potentiel chimique électronique (μ) et de la dureté chimique (η) sont déterminées par l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO).

Les valeurs des descripteurs de la réactivité chimique sont représentées dans le **Tableau III-3**.

Tableau III-3 : Descripteurs de la réactivité chimique (eV) des molécules **1** et **2**

	Molécule 1			Molécule 2	
	Cis	Trans		Cis	Trans
HOMO	-5.470	-5.339	HOMO	-5.449	-5.290
LUMO	-2.283	-2.373	LUMO	-3.076	-2.952
M	-3.26	-3.40	μ	-3.34	-3.31
H	2.33	2.58	η	2.09	1.97
Ω	2.28	2.24	ω	2.67	2.77

On peut remarquer que la conformation trans de la molécule 1 possède une dureté chimique plus élevée que celle les autres molécules, ceci traduit la grande stabilité de cette molécule.

III.4.1.d. Propriétés optiques non linéaires (NLO) :

Les propriétés telles que le moment dipolaire (μ), la polarisabilité (α_{ij}) et la première hyper polarisabilité (β_{ijj}), où ($i, j = x, y, z$) sont liés aux propriétés optiques non linéaires. Ces propriétés sont intéressantes pour la création de la structure moléculaire et l'assemblage de matériaux organiques.

Les équations utilisées pour calculer la grandeur du moment dipolaire total (μ_{tot}), la polarisabilité isotrope moyenne ($\langle\alpha\rangle$), l'anisotropie de la polarisabilité $\Delta\alpha$ et le première hyper polarisabilité (β_{tot}) sont les suivantes :

$$\mu_{tot} = \text{racine2}(\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2) \quad (4)$$

$$\langle\alpha\rangle = 1/3 (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (5)$$

$$\Delta\alpha = \text{racine2}(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{xx})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 \quad (6)$$

$$\beta_{tot} = \beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2 \quad (7)$$

Où : β_i ($i = x, y, z$) combine les différentes quantités.

$$\beta_i = (1/3) \sum_{j=x,y,z} (\beta_{ijj} + \beta_{jij} + \beta_{jji}) \quad (8)$$

Chapitre III : Etude théorique des Propriétés structurales et ONL de quelques dérivés du polyacétylène

Et la polarisabilité (α_{ij}) et les tenseurs d'hyper polarisabilité (β_{ijj}) sont ainsi calculés exprimés en unités électroniques (esu), ($\alpha; 1 \text{ au} = 0,1442 \cdot 10^{-24} \text{esu}$, $\beta; 1 \text{ au} = 8,6393 \cdot 10^{-33} \text{esu}$).

Le moment dipolaire, la polarisabilité et la première hyper polarisabilité des deux molécules 1 et 2 obtenue par la méthode DFT et HF sont représentés dans le **Tableau III-4**.

Les deux substituants sont H dans la molécule 1 sont identiques, donc cette molécule est totalement symétrique. On observe que les valeurs du moment dipolaire et de la première hyper polarisabilité de cette molécule sont presque nuls avec les deux méthodes (DFT et HF). (Voir **Tableau III-4**). Ces résultats ont permis de dire que la molécule 1 n'est pas candidate au matériau optique non linéaire.

La valeur maximale de la première hyper polarisabilité de la molécule 2 obtenue par la méthode DFT ($379 \cdot 10^{-30} \text{esu}$) est plus élevée que celle la valeur obtenue par la méthode HF ($213,51 \cdot 10^{-30} \text{esu}$). Dans ce cas, on peut dire que la force du donneur augmente avec la DFT, donc cette molécule possède des propriétés ONL très importantes.

Chapitre III : Etude théorique des Propriétés structurales et ONL de quelques dérivés du polyacétylène

Tableau III-4 : Le moment dipolaire électrique (Debye), la polarisabilité (esu) et la première hyper polarisabilité (esu) des deux molécules 1 et 2.

	Molécule 1				Molécule 2			
	DFT		HF		DFT		HF	
	Cis	Trans	Cis	Trans	Cis	Trans	Cis	Trans
μ_x	-0.0000	0.0000	-0.0000	0.0000	14.6055	-12.2070	14.6055	-11.584
μ_y	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-0.6829	-2.6698	-0.6829	-2.8545
μ_z	0.0000	0.0002	0.0001	0.0002	0.6207	0.6002	0.6207	0.6461
μ	0.0000	0.0002	0.0001	0.0002	14.6347	12.5099	14.6347	11.9481
α_{xxx}	641.497	526.753	548.974	498.627	773.448	793.792	773.448	664.493
α_{xyy}	39.608	1.925	66.709	5.086	83.718	-14.333	83.718	-18.187
α_{yyy}	120.672	117.015	119.714	107.927	146.894	143.310	146.894	131.791
α_{zz}	0.001	0.001	0.000	0.001	-0.151	0.224	-0.151	-0.130
α_{yyz}	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.021	0.146	-0.021	0.101
α_{zzz}	84.644	85.092	85.309	86.151	93.475	95.380	93.475	95.305
$\langle \alpha \rangle$	282.26	242.95	251.33	233.34	337.93	344.16	337.93	297.19
$\langle \alpha \rangle^a$	282.26	242.95	251.33	233.34	337.93	344.16	337.93	297.19
$\langle \alpha \rangle^b$	41.83	36.0	37.24	34.58	50.08	51.0	50.08	44.04
$\Delta \alpha^b$	79.98	63.22	66.31	59.0	97.05	100.14	97.05	81.78
β_{xxx}	-0.01639	-0.06534	0.000463	-0.03237	-43853.5	30216.6	-25161	9045.94
β_{xyy}	-0.00465	-0.00315	-0.00575	-0.0016	3866.48	266.47	2270.99	168.059
β_{yyy}	-0.00084	0.001435	-0.00125	0.001049	0.001339	366.088	505.7	325.908
β_{yyy}	0.00026	0.001519	0.0000274	0.001157	-41.845	-39.142	20.34	-62.121
β_{xxx}	0.076	-0.02349	0.03925	-0.014087	81.7425	72.8473	45.99	33.5714
β_{yyz}	-0.00228	0.03431	-0.002315	0.0288	0.077423	-4.15448	4.2027	-5.1935
β_{yyz}	-0.00188	-0.01349	-0.001735	-0.01196	-0.39105	2.12059	0.5782	2.1303
β_{zzz}	0.001259	-0.00140	0.0012506	-0.001289	134.663	-234.355	46.8158	-133.77
β_{yzz}	-0.000219	-0.00043	-0.000118	-0.000355	-15.0346	-4.65490	-8.894	6.79994
β_{zzz}	0.0196674	0.000177	0.014431	0.0029917	9.50406	11.5675	9.4531	9.09999
β_{tot} (a.u)	0.09531	0.07499	0.0522	0.03995	43871.25	30349.27	24714.4	9238.87
$\beta_{tot} \cdot 10^{-20}$ (esu)	0.00082	0.00064	0.00045	0.00034	379	262.19	213.5	79.81

Chapitre III : Etude théorique des Propriétés structurales et ONL de quelques dérivés du polyacétylène

III.5. Spectres électroniques ultraviolet-visible :

Les longueurs d'onde d'absorption maximale ($\lambda^{\text{abs max}}$) calculés pour tous les systèmes sont représentées dans le **Tableau III-5**.

Pour la molécule 1, le passage depuis la conformation cis vers la conformation transcrée un déplacement très important dans le spectre d'absorption ($\lambda^{\text{abs max}} = 384.48 \text{ nm} \rightarrow \lambda^{\text{abs max}} = 390.63 \text{ nm}$). Cette observation est caractérisée par un effet batho-chromique.

On observe aussi que l'intensité du spectre d'absorption dans la conformation Cis est plus élevée que dans la conformation trans (**Tableau III-5**), en peut dire dans ce cas que la conformation Cis est caractérisée par un effet hyper-chromique.

Dans la molécule 2, le spectre d'absorption maximale dans la conformation Cis donne une longueur d'onde d'absorption maximale plus petite que dans la conformation trans lors du passage depuis la conformation cis vers la conformation trans. Cette molécule est caractérisée par un effet batho-chromique très important. Ce spectre est observé dans le domaine d'absorption entre 200 nm et 800 nm.

III.5.1. Spectres d'absorption UV-Visible :

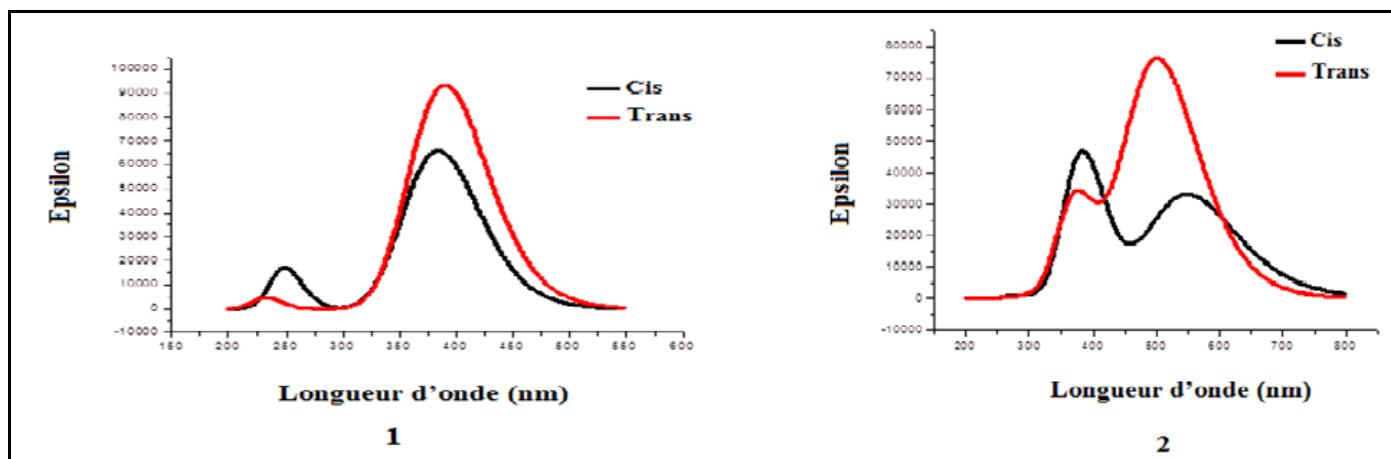


Figure III-5 : Spectres d'absorption UV-Visible des molécules 1 et 2.

Tableau III-5 : Les longueurs d'onde d'absorption maximale des deux molécules 1 et 2.

	Molécule 1			Molécule 2	
	Cis	Trans		Cis	Trans
$\lambda^{\text{abs max}}$	384.48	390.63	$\lambda^{\text{abs max}}$	383.61	502.15

Chapitre III : Etude théorique des Propriétés structurales et ONL de quelques dérivés du polyacétylène

III.5.2. Etude des molécules 3, 4, 5, 6, 7 et 8 :

Les calculs DFT sont effectués sur les différentes structures des dérivés du polyacétylène substitué (3, 4, 5, 6, 7 et 8).

III.5.2.a. Optimisation des géométries :

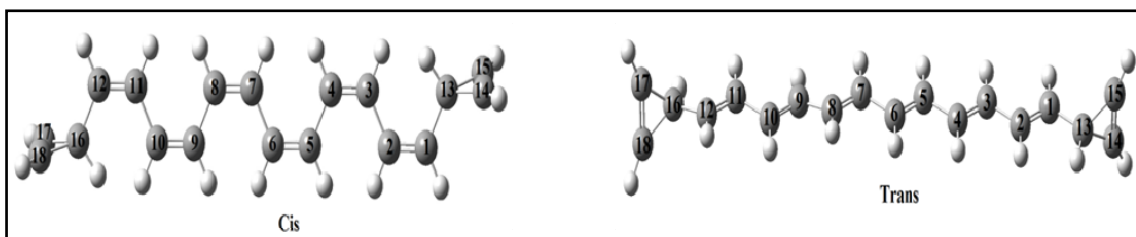


Figure III-6 :Molécule 3 :Dicyclopropenyl 1-12 Dodécahexa-èneCis et Trans

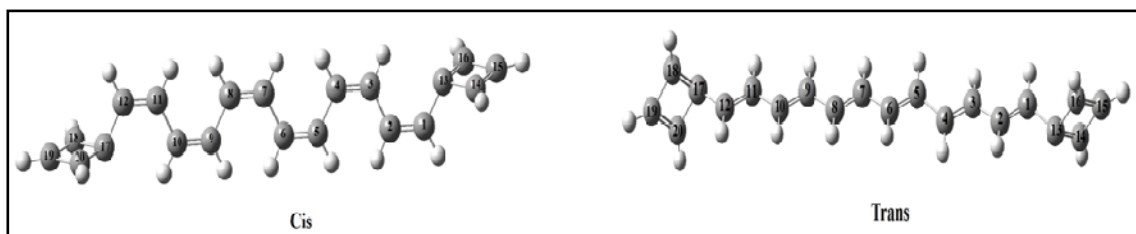


Figure III-7 :Molécule 4 :Dicyclobutenyl 1-12 Dodécahexa-èneCis et Trans

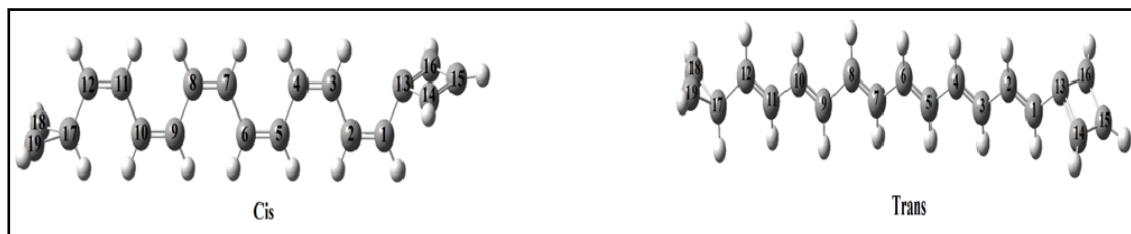


Figure III-8 :Molécule 5 :Cyclo propenyl 12 Dodécahexa-ène cyclo butenyl 1 Cis et Trans

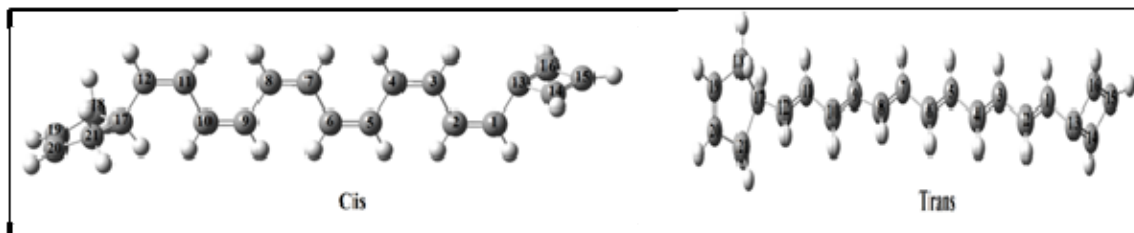


Figure III-9 :Molécule 6 :Cyclo pentenyl 12 Dodécahexa-ène cyclo butenyl 1 Cis et Trans

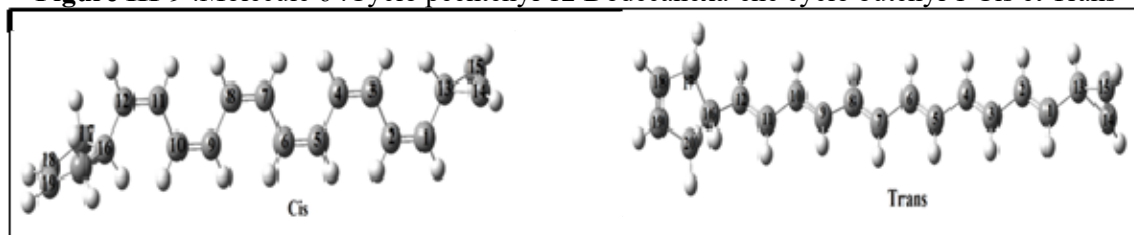


Figure III-10 :Molécule 7 :Cyclo propenyl 12 Dodécahexa-ène cyclo propenyl 1 Cis et Trans

Chapitre III : Etude théorique des Propriétés structurales et ONL de quelques dérivés du polyacétylène

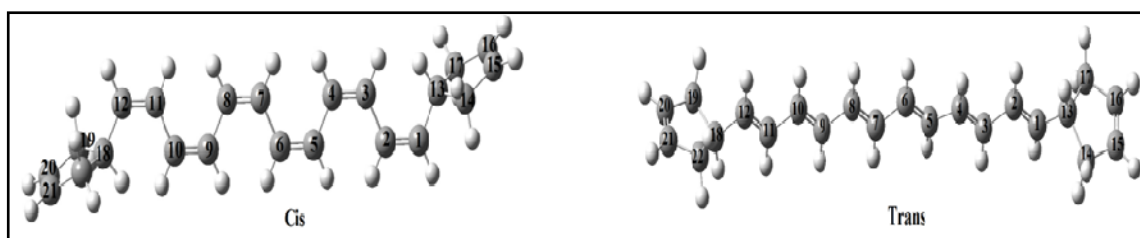


Figure III-11 : Molécule 8 : Dicyclopentenyl 1-12 Dodécahexa-ène 1 Cis et Trans

III.5.2.b. Analyse géométrique :

- **Cas de la Molécule 3 :**

La plupart des distances calculées dans la molécule 3 sont presque identiques dans les deux conformations. Pour les angles, on observe que les valeurs de ces angles dans conformation cis sont plus longues par rapport à la conformation trans.

- **Cas de la Molécule 4 :**

Pour cette molécule, on observe que les distances C_1-C_2 et C_3-C_4 sont plus longues dans conformation cis et par rapport à la conformation trans. Par contre la valeur de la liaison C_2-C_3 est petite dans conformation cis de 0.05 \AA par rapport à la conformation trans.

Tableau III-6 : Les paramètres géométriques (distances (Å) et angles ($^\circ$)) des molécules 3 et 4

	Molécule 3			Molécule 4	
	Cis	Trans		Cis	Trans
	Distances			Distances	
C_1-C_2	1.352	1.349	C_1-C_2	1.370	1.413
C_2-C_3	1.444	1.440	C_2-C_3	1.428	1.372
C_3-C_4	1.361	1.357	C_3-C_4	1.369	1.417
C_1-C_{13}	1.477	1.476	C_1-C_{13}	1.420	1.414
$C_{12}-C_{16}$	1.477	1.476	$C_{12}-C_{18}$	1.420	1.414
	Angles			Angles	
$C_1-C_2-C_3$	126	125	$C_1-C_2-C_3$	126	124
$C_2-C_3-C_4$	127	125	$C_2-C_3-C_4$	127	124
$C_2-C_1-C_{13}$	128	125	$C_2-C_1-C_{13}$	129	126
$C_{11}-C_{12}-C_{16}$	128	125	$C_{11}-C_{12}-C_{18}$	129	126

Chapitre III : Etude théorique des Propriétés structurales et ONL de quelques dérivés du polyacétylène

- **Cas de la Molécule 5 :**

On peut observer que toutes les distances sont semblables.

Pour les angles, on observe que les toutes les valeurs dans la conformation cis sont plus longues par rapport à la conformation trans.

- **Cas de la Molécule 6 :**

L'arrangement structural dans les deux conformations est semblable, où toutes les valeurs des longueurs des liaisons sont presque identiques.

Tableau III-7 : Les paramètres géométriques (distances (Å) et angles (°)) des molécules 5 et 6

	Molécule 5			Molécule 6	
	Cis	Trans		Cis	Trans
	Distances			Distances	
C ₁ -C ₂	1.370	1.370	C ₁ -C ₂	1.370	1.369
C ₂ -C ₃	1.429	1.420	C ₂ -C ₃	1.429	1.421
C ₃ -C ₄	1.368	1.368	C ₃ -C ₄	1.368	1.367
C ₁ -C ₁₃	1.421	1.416	C ₁ -C ₁₃	1.421	1.416
C ₁₂ -C ₁₇	1.477	1.475	C ₁₂ -C ₁₇	1.496	1.494
	Angles			Angles	
C ₁ -C ₂ -C ₃	126	124	C ₁ -C ₂ -C ₃	127	124
C ₂ -C ₃ -C ₄	127	124	C ₂ -C ₃ -C ₄	125	124
C ₂ -C ₁ -C ₁₃	129	126	C ₂ -C ₁ -C ₁₃	129	126
C ₁₁ -C ₁₂ -C ₁₇	128	125	C ₁₁ -C ₁₂ -C ₁₇	128	125

- **Cas de la Molécule 7 :**

Dans cette molécule et pour les deux conformations, on observe que tous les paramètres géométriques sont semblables.

- **Cas de la Molécule 8 :**

Les valeurs des longueurs des liaisons dans les deux conformations sont semblables.

Pour les angles, on observe que les toutes les valeurs dans la conformation cis sont plus longues par rapport à la conformation trans.

Chapitre III : Etude théorique des Propriétés structurales et ONL de quelques dérivés du polyacétylène

Tableau III-8 : Les paramètres géométriques (distances (Å) et angles (°)) des molécules 7 et 8

	Molécule 7			Molécule 8	
	Cis	Trans		Cis	Trans
	Distances			Distances	
C ₁ -C ₂	1.352	1.349	C ₁ -C ₂	1.348	1.345
C ₂ -C ₃	1.445	1.440	C ₂ -C ₃	1.447	1.443
C ₃ -C ₄	1.361	1.434	C ₃ -C ₄	1.360	1.356
C ₁ -C ₁₃	1.477	1.476	C ₁ -C ₁₃	1.497	1.495
C ₁₂ -C ₁₆	1.497	1.497	C ₁₂ -C ₁₈	1.497	1.495
	Angles			Angles	
C ₁ -C ₂ -C ₃	126	126	C ₁ -C ₂ -C ₃	126	125
C ₂ -C ₃ -C ₄	127	127	C ₂ -C ₃ -C ₄	127	124
C ₂ -C ₁ -C ₁₃	128	128	C ₂ -C ₁ -C ₁₃	128	125
C ₁₁ -C ₁₂ -C ₁₆	128	128	C ₁₁ -C ₁₂ -C ₁₈	128	125

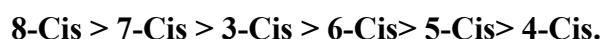
III.5.2.c. Analyse énergétique :

Les calculs des énergies de ces molécules dans les conformations cis/trans obtenus en DFT sont donnés dans les tableaux au-dessous. Ces derniers résument les résultats concernant la stabilité de ces molécules déterminée à partir de l'énergie totale (E_{Total}) de chaque conformère et le gap énergétique orbitalaire (E_{gap}).

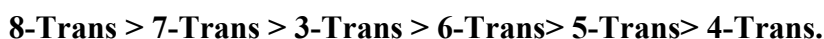
L'analyse des résultats obtenus dans les tableaux au-dessous montre un large écart énergétique entre les orbitales moléculaires HOMOs et LUMOs dans les deux conformations cis et trans de ces molécules, ceci traduit la grande stabilité des huit molécules.

Il est intéressant de noter que l'écart énergétique des orbitales frontières HOMO et LUMO des conformations cis de toutes les molécules de valeurs (2.996, 1.864, 2.125, 2.139, 3.037 et 3.119 eV) pour 3, 4, 5, 6, 7 et 8 respectivement est très élevé que celui calculé pour la conformation trans.

L'ordre de stabilité selon les gaps énergétiques des conformations Cis est le suivant:



Et l'ordre de stabilité selon les gaps énergétiques des conformations Trans est le suivant :



Chapitre III : Etude théorique des Propriétés structurales et ONL de quelques dérivés du polyacétylène

Tableau III-9 :Energie totale E_{Total} et E_{gap} en eV des conformations cis/trans des molécules 3 et 4

	Molécule 3			Molécule 4	
	Cis	Trans		Cis	Trans
E_{gap}	2.996	2.782	E_{pap}	1.861	1.433
E_{total}	-64877.39	-64879.55	E_{total}	-71964.30	-71965.25

Tableau III-10 :Energie totale E_{Total} et E_{gap} en eV des conformations cis/trans des molécules 5 et 6

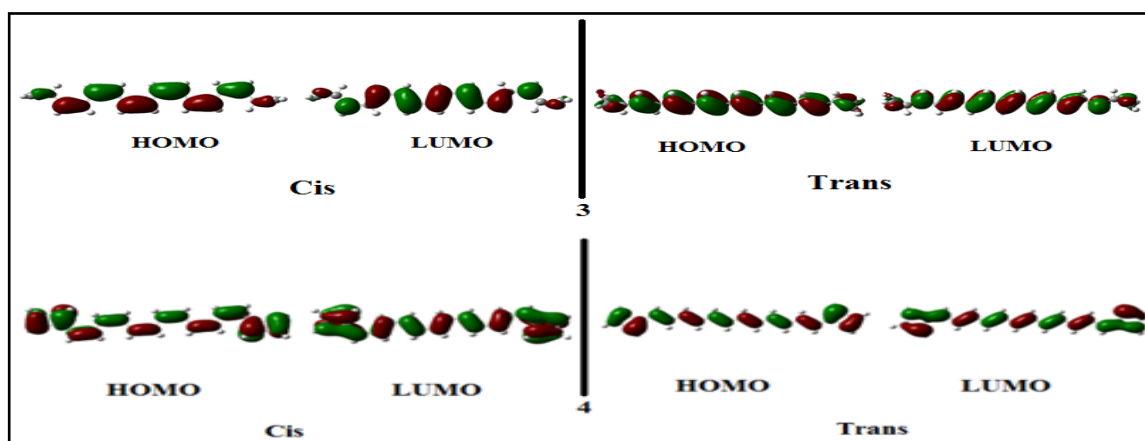
	Molécule 5			Molécule 6	
	Cis	Trans		Cis	Trans
E_{gap}	2.125	1.839	E_{pap}	2.139	1.859
E_{total}	-68420.72	-68422.02	E_{total}	-75758.80	-75760.19

Tableau III-11 :Energie totale E_{Total} et E_{gap} en eV des conformations cis/trans des molécules 7 et 8

	Molécule 7			Molécule 8	
	Cis	Trans		Cis	Trans
E_{gap}	3.037	2.848	E_{pap}	3.119	2.921
E_{total}	-72215.28	-72217.33	E_{total}	-79552.89	-79555.40

D'après les figures suivantes, on observe que toutes les orbitales moléculaires frontières (OMFs) des deux conformations des molécules 3 et 4 sont localisées presque sur toute la molécule.

Pour les autres molécules, on observe que les HOMOs et LUMOs des deux



conformations sont localisées presque sur la chaîne linéaire de carbone.

Figure III-12 :Représentation des orbitales moléculaires Frontières des conformations cis et trans des molécules 3 et 4

Chapitre III : Etude théorique des Propriétés structurales et ONL de quelques dérivés du polyacétylène

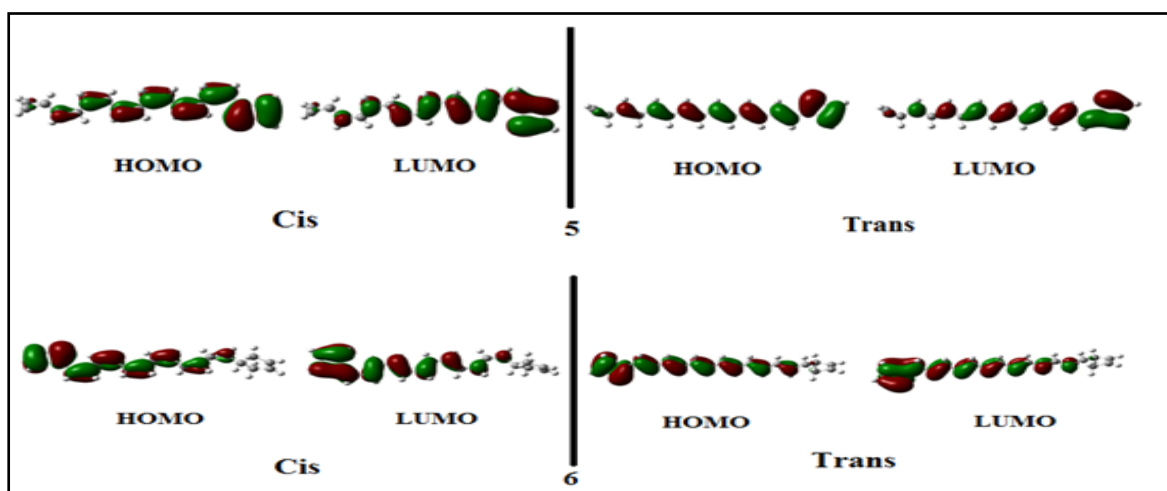


Figure III-13 :Représentation des orbitales moléculaires Frontières des conformations cis et trans des molécules 5 et 6

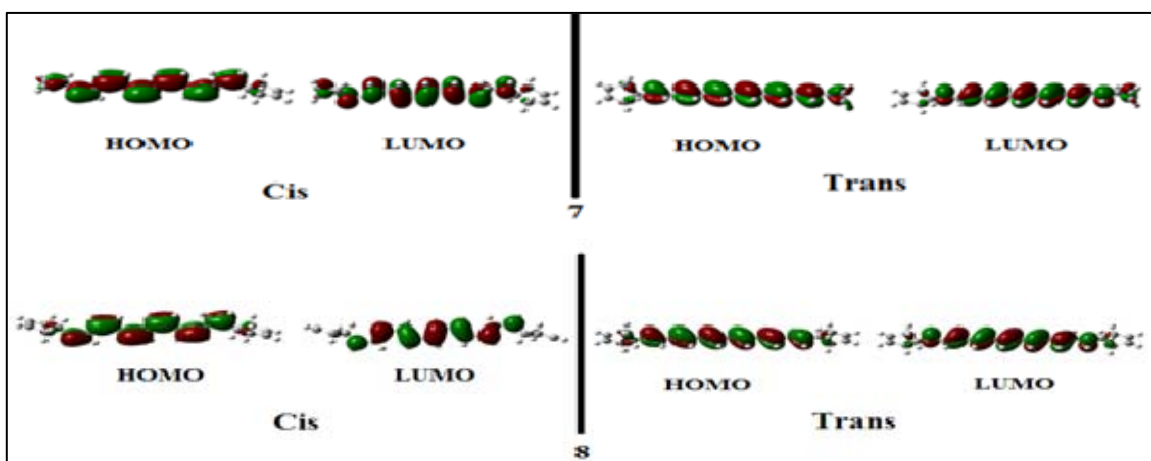


Figure III-14 :Représentation des orbitales moléculaires Frontières des conformations cis et trans des molécules 7 et 8

III.5.2.d. Analyse des descripteurs de la réactivité chimique :

Les valeurs des descripteurs de la réactivité chimique sont représentées dans les tableaux suivants :

Tableau III-12 : Descripteurs de la réactivité chimique (eV) des molécules 3 et 4

	Molécule 3			Molécule 4	
	Cis	Trans		Cis	Trans
HOMO	-5.082	-4.887	HOMO	-4.816	-4.513
LUMO	-2.086	-2.105	LUMO	-2.955	-3.080
μ	-3.40	-3.35	μ	-3.56	-3.57

Chapitre III : Etude théorique des Propriétés structurales et ONL de quelques dérivés du polyacétylène

η	1.75	1.76	η	2.26	2.27
ω	3.30	3.18	ω	2.79	2.81

Tableau III-13 : Descripteurs de la réactivité chimique (eV) des molécules 5 et 6

	Molécule 5			Molécule 6	
	Cis	Trans		Cis	Trans
HOMO	-4.824	-4.587	HOMO	-4.871	-4.644
LUMO	-2.699	-2.748	LUMO	-2.732	-2.785
μ	-3.61	-3.73	μ	-3.63	-3.57
η	2.05	2.07	η	2.08	2.08
ω	3.17	3.35	ω	3.17	3.06

Tableau III-14 : Descripteurs de la réactivité chimique (eV) des molécules 7 et 8

	Molécule 7			Molécule 8	
	Cis	Trans		Cis	Trans
HOMO	-5.166	-4.977	HOMO	-5.255	-5.074
LUMO	-2.129	-2.129	LUMO	-2.139	-2.153
μ	-3.64	-3.55	μ	-3.69	-3.61
η	1.51	1.42	η	1.55	1.46
ω	3.02	4.43	ω	4.39	4.46

Les résultats obtenus montrent que la conformation trans de la molécule 4 présente une grande capacité de donner les électrons, donc est un bon nucléophile.

III.5.2.e. Propriétés optiques non linéaires (NLO) :

Tableau III-15 : Le moment dipolaire électrique (Debye), la polarisabilité (esu) et la première hyper polarisabilité (esu) des molécules 3 et 4.

	Molécule 3				Molécule 4			
	DFT		HF		DFT		HF	
	Cis	Trans	Cis	Trans	Cis	Trans	Cis	Trans
μ	0.0004	0.0014	0.0005	0.0014	0.0007	0.1039	0.0008	0.0898
α_{tot}	430.886	365.811	362.086	333.4643	798.513	535.555	576.531	430.936
$\alpha_{\text{tot}} \cdot 10^{-23}$ (esu)	79.369	67.382	66.696	61.424	0.014709	98.649	0.0106	79.378
β_{tot} (a.u)	0.35525	4.05	0.108031	1.063895	0.06511	764.119	0.604	517.852
$\beta_{\text{tot}} \cdot 10^{-30}$ (esu)	0.00355	0.0349	0.000933	0.00919	0.000562	6.6012	0.000518	4.473

Chapitre III : Etude théorique des Propriétés structurales et ONL de quelques dérivés du polyacétylène

Tableau III-16 : Le moment dipolaire électrique (Debye), la polarisabilité (esu) et la première hyper polarisabilité (esu) des molécules 5 et 6.

	Molécule 5				Molécule 6			
	DFT		HF		DFT		HF	
	Cis	Trans	Cis	Trans	Cis	Trans	Cis	Trans
μ	2.5032	2.2399	2.6961	2.3302	1.2273	1.1295	1.5194	1.2411
α_{tot}	573.241	439.563	449.4416	379.474	578.89	453.337	463.482	396.46
$\alpha_{\text{tot}} \cdot 10^{-23}(\text{esu})$	105.59	80.968	82.787	69.899	106.63	83.505	85.374	73.028
$\beta_{\text{tot}}(\text{a.u.})$	7753.749	5348.171	3693.874	1745.88	6334.92	4381.075	2020.975	1511.715
$\beta_{\text{tot}} \cdot 10^{-30}(\text{esu})$	66.985	46.203	31.911	15.083	54.727	37.848	17.459	13.06

Tableau III-17 : Le moment dipolaire électrique (Debye), la polarisabilité (esu) et la première hyper polarisabilité (esu) des molécules 7 et 8.

	Molécule 7				Molécule 8			
	DFT		HF		DFT		HF	
	Cis	Trans	Cis	Trans	Cis	Trans	Cis	Trans
μ	1.1271	1.0298	1.0849	1.0412	0.0000	0.0001	0.0000	0.0001
α_{tot}	442.6	381.887	378.491	351.254	454.65	398.08	394.87	369.024
$\alpha_{\text{tot}} \cdot 10^{-23}(\text{esu})$	81.527	70.344	69.718	64.701	83.747	73.326	72.736	67.974
$\beta_{\text{tot}}(\text{a.u.})$	545.56	486.523	512.198	82.639	0.0207	0.0058	0.0147	0.0017
$\beta_{\text{tot}} \cdot 10^{-30}(\text{esu})$	4.7131	4.2031	4.4249	0.71392	0.000178	0.00005	0.000127	0.000015

Quand le matériau atteint la condition optique non linéaire il faut qu'il satisfait les trois conditions principales :

- Le moment dipolaire $\mu(\text{D}) \geq 1,373$ Debye.
- La polarisabilité $\alpha_{\text{tot}} \geq 3,831 \text{ \AA}^3$.
- L'hyperpolarisabilité $\beta_{\text{tot}} \geq 0.3728 \times 10^{-33} \text{ cm}^5 / \text{esu}$.

D'une part, on observe que les molécules 3, 4 et 8 possédants deux substituants identiques, c'-à-d sont des molécules totalement symétriques, donc le moment dipolaire l'hyperpolarisabilité sont presque nuls avec les deux méthodes (DFT et HF). Ces résultats montrent que la réponse ONL est pratiquement la même dans les trois molécules.

D'autre part, les résultats obtenus montrent que la conformation cis de la molécule 5 possède des valeurs très élevées du moment dipolaire (avec la méthode HF) et de l'hyperpolarisabilité (avec la méthode DFT) par rapport aux autres molécules, conformément aux valeurs calculées des gaps HOMO-LUMO. Ces résultats montrent que les propriétés ONL sont importantes dans cette molécule.

Chapitre III : Etude théorique des Propriétés structurales et ONL de quelques dérivés du polyacétylène

D'après la comparaison entre ces résultats et le carbamide ont montré que les molécules 5, 6 et 7 sont des bons candidats pour les matériaux optiques non linéaires.

III.5.2.f. Spectres électroniques ultraviolet-visible :

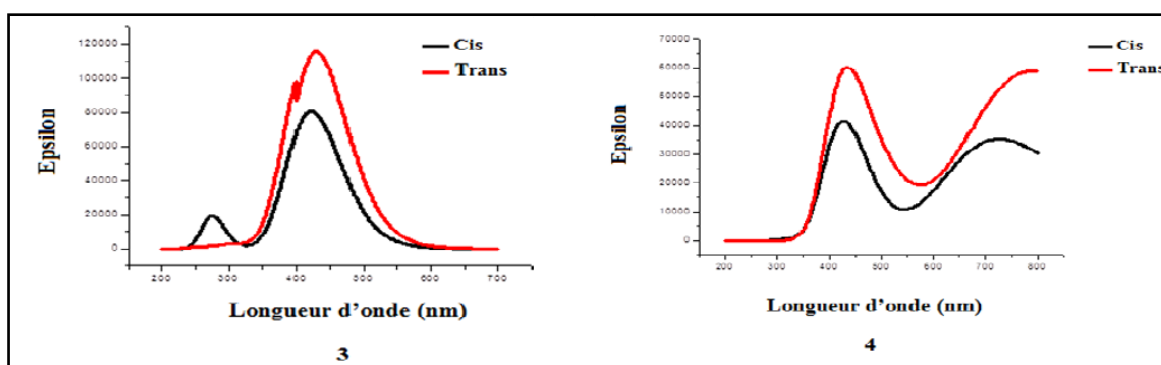
Les longueurs d'onde d'absorption maximale ($\lambda^{\text{abs max}}$) calculés pour tous les systèmes sont représentées dans le Tableaux au-dessous.

Dans la molécule 3, l'intensité du spectre d'absorption dans la conformation trans est plus élevée que dans la conformation cis, en peut dire dans ce cas que la conformation trans est caractérisée par un effet hyperchromique.

Pour les molécules 4 et 5, on observe que l'intensité du spectre d'absorption de la conformation trans est plus élevée que dans la conformation cis. Les deux spectres des deux molécules sont situés dans l'intervalle [200-800 nm].

La conformation trans de la molécule 6 est caractérisée par un effet hyperchromique très important. Le spectre d'absorption est situé dans l'intervalle [200-800 nm].

Pour les molécules 7 et 8, on observe que la longueur d'absorption maximale ($\lambda^{\text{abs max}}$) augmente lors du passage de la conformation cis vers la conformation trans. On observe aussi que les conformations trans des deux molécules sont caractérisées par un



effet hyperchromique très important.

Figure III-15 :Spectres d'absorption UV-Visible des molécules 3 et 4.

Tableau III-18 : Les longueurs d'onde d'absorption maximale des deux molécules 3 et 4.

	Molécule 3			Molécule 4	
	Cis	Trans		Cis	Trans
$\lambda^{\text{abs max}}$	422.38	429.87	$\lambda^{\text{abs max}}$	425.24	793.25

Chapitre III : Etude théorique des Propriétés structurales et ONL de quelques dérivés du polyacétylène

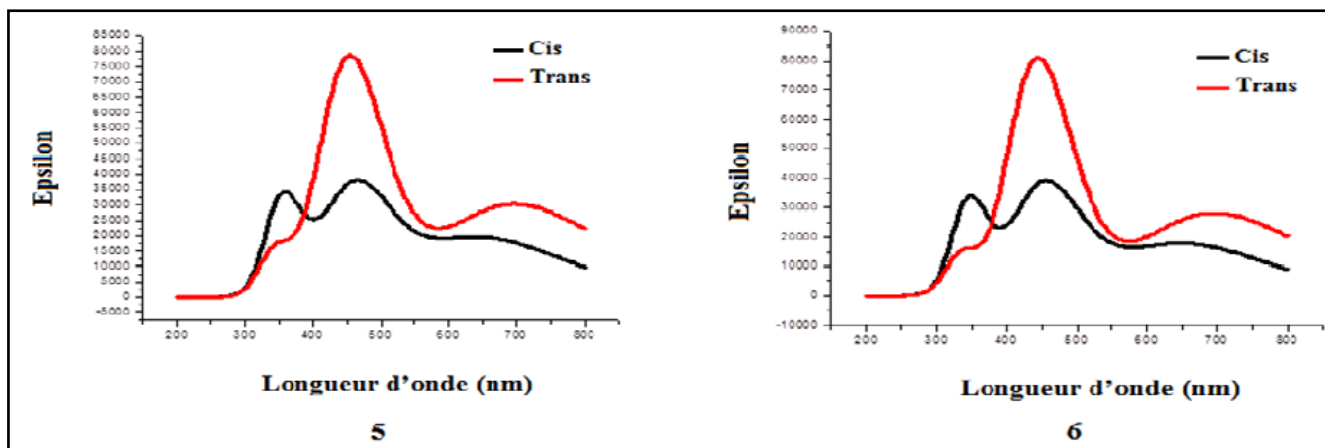


Figure III-16 : Spectres d'absorption UV-Visible des molécules 5 et 6.

Tableau III-19 : Les longueurs d'onde d'absorption maximale des deux molécules 5 et 6.

		Molécule 5				Molécule 6	
		Cis	Trans			Cis	Trans
$\lambda^{\text{abs}}_{\text{max}}$		464.81	454.69	$\lambda^{\text{abs}}_{\text{max}}$		456.34	444.52

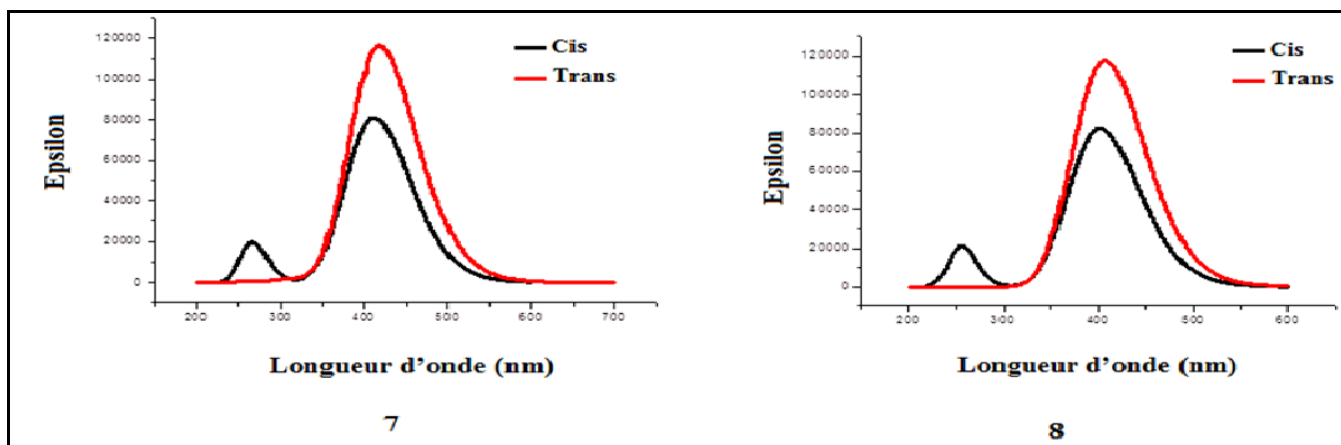


Figure III-17 : Spectres d'absorption UV-Visible des molécules 7 et 8.

Tableau III-20 : Les longueurs d'onde d'absorption maximale des deux molécules 7 et 8.

		Molécule 7				Molécule 8	
		Cis	Trans			Cis	Trans
$\lambda^{\text{abs}}_{\text{max}}$		412.67	418.9	$\lambda^{\text{abs}}_{\text{max}}$		402.15	407.37

Chapitre III : Etude théorique des Propriétés structurales et ONL de quelques dérivés du polyacétylène

III.6. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons traités l'influence du substituant sur la structure électronique et la réactivité chimique de quelques dérivées du polyacétylène.

L'effet du substituant sur la structure électronique de quelques dérivées du polyacétylène, a été mis en évidence.

L'analyse des orbitales moléculaires DFT a prouvé que les conformations cis possédant une grande stabilité avec des gaps énergétiques très élevés.

Les résultats de calculs des descripteurs de la réactivité chimique ont montré que la conformation trans de la molécule 1 possède une grande stabilité par rapport aux autres molécules.

La comparaison des résultats obtenus par ONL et le carbamide ont montré que les molécules 2, 5, 6 et 7 sont des bons candidats pour les matériaux optiques non linéaires.

Les spectres d'absorption de toutes les molécules étudiées sont presque situés dans le domaine UV-Visible avec une légère différence dans les intensités des transitions électroniques.

Références :

- [1] PM Boerrigter, G te Velde, EJ Baerends. *Int J Quantum Chem.*, 1988, 33, 87.
- [2] G te Velde, EJ Baerends. *J Comput Phys.*, 1992, 84, 99.
- [3] RA Huijts, GL Hesselhink. *J Chem Phys Lett.*, 1989, 156, 209.
- [4] LT Cheng, W Tam, SR Marder, AE Stiegman, G Rikken, CW Sprangler. *J PhysChem.*, 1991, 95, 10643.
- [5] LT Cheng, W Tam, SH Stevenson, GR Meredith, G Rikken, SR Marder. *J PhysChem.*, 1991, 95, 10631.
- [6] D Barton, O Hassel. *The Nobel Prize in Chemistry*, 1969.
- [7] MJ Frisch, GW Trucks, HB Schlegel, GE Scuseria, MA Robb, JR Cheeseman, G Scalmani, V Barone, B Mennucci, GA Petersson, H Nakatsuji, M Caricato, HP Hratchian, A F Izmaylov, J Bloino, G Zheng, JL Sonnenberg, M Hada, M Ehara, K Toyota, R Fukuda, J Hasegawa, M Ishida, T Nakajima, Y Honda, O Kitao, H Nakai, T Vreven, JAJr Montgomery, JE Peralta, F Ogliaro, M Bearpark, JJ Heyd, E Brothers, KN Kudin, VN Staroverov, R Kobayashi, J Normand, K Raghavachari, A Rendell, JC Burant, SS Iyengar, J Tomasi, M Cossi, N Rega, JM Millam, MJ Klene, E Knox, JB Cross, V Bakken, C Adamo, J Jaramillo, R Gomperts, RE Stratmann, O Yazyev, AJ Austin, R Cammi, C Pomelli, JW Ochterski, RL Martin, K Morokuma, VG Zakrzewski, GA Voth, P Salvador, JJ Dannenberg, S Dapprich, AD Daniels, O Farkas, JB Foresman, JV Ortiz, J Cioslowski. Fox, DJ *Gaussian 09. Revision A.1*, Gaussian, Inc: Wallingford, 2009.
- [8] AD Becke. *The journal of Chemical Physics.*, 1993, 98, 1377.
- [9] DR Hartree. *Proc. Cambridge Phil Soc.*, 1928, 24, 89.
- [10] V Fock, *Z Physik.* 1930, 61, 126.
- [11] ME Casida, H Chermette, D Jacquemin. *Theochem.*, 2009, 1, 914.
- [12] ME Casida. *Theochem.*, 2009, 3, 914.
- [13] MAL Marques, A Rubio. *Phys Chem.*, 2009, 11, 4421.

[14] (a) RG Pearson. J Am Chem Soc., 1983, 105, 7512.

(b) RG Pearson. Chemical Hardness, Applications from Molecules to Solids. Wiley VHC, Verlag GMBH, Weinheim: Germany, 1997.

[15] RG Parr, W Wang. Density Theory for atoms and Molecules. Oxford University Press: Oxford, 1989.

[16] RG Parr, LV Szentpaly, S Liu. J Am Chem Soc., 1999.

Chapitre IV

Analyse structurale, optique et

ONL de l'héxatriène

substitué par les halogènes

Chapitre IV :Analyse structurale, optique et ONL de l'hexatriène substitué par les halogènes

IV.1. Introduction :

Jusqu'ici bon nombre de travaux scientifiques expérimentaux et théoriques ont été publiés sur l'investigation du polyacétylène et ses dérivés. Cet intérêt est dû principalement à l'importance de ce matériau dans la synthèse et la fabrication de nouveaux matériaux. Beaucoup d'effort ont été dédié pour l'étude des propriétés de conduction du polyacétylène pure.

Il est peu clair jusqu'ici les variations dans la structure électronique, E_{gap} , conductivité, polarisabilité, hyperpolarisabilité etc., qui se produisent après σ -substitution et π -substitution des hydrogènes de la chaîne des dérivés du polyacétylène. Assurément une telle connaissance pourrait être utile dans la recherche de nouveaux polymères fortement conducteurs basés sur les dérivés du polyacétylène.

Le but de ce travail est d'étudier l'influence de la substitution des atomes d'hydrogène dans les dérivés du polyacétylène substitués par des halogènes (F, Cl et Br) sur les paramètres géométriques, la structure électronique, les propriétés ONL et les propriétés spectroscopiques.

Notre approche théorique débute par une étude des paramètres géométriques de ce type des molécules. Ensuite, nous poursuivons notre analyse par une analyse des charges de Mulliken,

Enfin, une étude des propriétés optique non linéaire (ONL) [1-3] et optique (TDDFT) sera effectuée sur ces molécules.

Les descripteurs quantiques de la réactivité chimique issus de la méthode DFT [1, 2] est une étape d'une grande utilité avant d'aborder l'étude mécanistique dans ce type de molécules.

Une analyse des propriétés d'optique non linéaire (ONL) [3-5] et des propriétés spectroscopiques (UV-Visible).

Chapitre IV :Analyse structurale, optique et ONL de l'hexatriène substitué par les halogènes

IV.2. Détails de calculs :

Les structures moléculaires ont été optimisés en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) [4] et le logiciel quantique Gaussian 09 [5] avec la corrélation d'échange B3LYP [6] et la base 6-311+(d,p).

Les différentes propriétés électroniques de ces composés (μ , α_{ij} et β_{ijj}) ont été évalués avec les deux méthodes DFT et HF [7, 8] dans le but de comparer les résultats DFT avec des résultats HF.

Les études spectroscopiques de ces molécules ont été déterminées par l'approche théorique TD-DFT [9-11] (Time Dependent Density Functional Theory).

IV.3. Résultat et discussion :

IV.3.1. Hexatriène substitué par le Fluor :

IV.3.1.a. Optimisation géométrique :

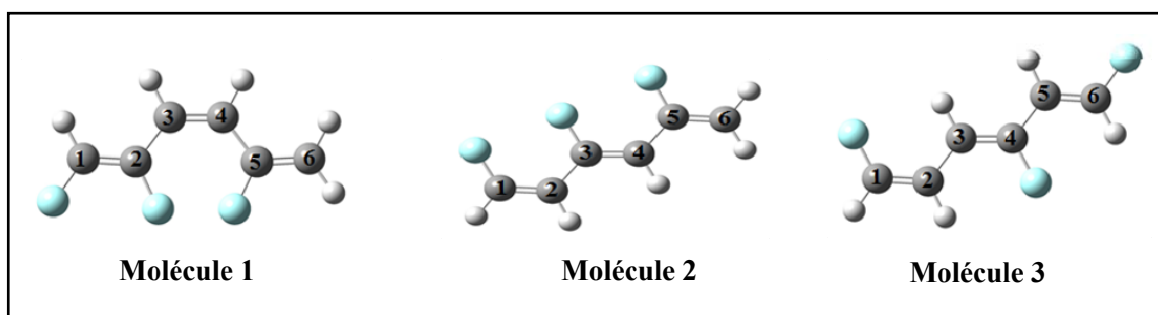


Figure IV-1 :Géométries optimisées de l'hexatriène substitué par F

IV.3.1.b. Analyse géométrique :

Tableau IV-1 :Les paramètres géométriques (distances (Å) et angles (°)) del'hexatriène substitué par F

	Molécule 1	Molécule 2	Molécule 3
	Distances		
C ₁ -C ₂	1.337	1.336	1.334
C ₂ -C ₃	1.450	1.447	1.443
C ₃ -C ₄	1.352	1.348	1.345
C ₄ -C ₅	1.445	1.446	1.442
C ₅ -C ₆	1.342	1.336	1.333

Chapitre IV :Analyse structurale, optique et ONL de l'hexatriène substitué par les halogènes

C ₁ -F	1.081	1.340	1.354
C-F	1.351	1.345	1.364
C-F	1.341	1.355	1.348
	Angles		
C ₁ -C ₂ -C ₃	124	126	124
C ₄ -C ₅ -C ₆	121	124	124
C ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₄	0	0	0

Pour de l'hexatriène substitué par F, on observe que les valeurs des longueurs des liaisons sont presque identiques. La seule différence est observée dans la liaison C1-F. Elle est très petite dans 2-F de 0.260 Å par rapport à 2-F et de 0.273 Å par rapport à 3-F.

Pour les angles, on observe que l'angle de valence C1-C2-C3 de molécule 2 est très longue de 2° par rapport aux molécule 1 et 3, et aussi l'angle C4-C5-C6 de 1-F est très longue de 3° par rapport aux molécule 2 et 3.

IV.3.1.c. Calcul de fréquence :

D'après le calcul de fréquence de l'hexatriène substitué par F avec l'utilisation de la méthode DFT, la fonctionnelle B3LYP et la base 6-311+(d,p), le diagramme d'IR intensité en fonction de la fréquence (cm⁻¹) montre que toutes les fréquences sont positives (Voir figureaux au-dessous), en conséquence les géométries sont stables.

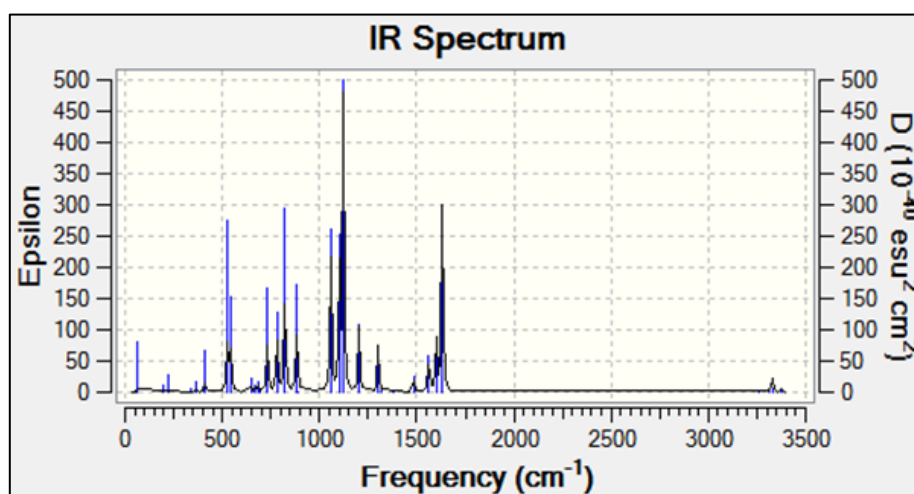


Figure IV-2 : : Diagramme des fréquences de l'hexatriène substitué par F de la molécule 1

Chapitre IV : Analyse structurale, optique et ONL de l'hexatriène substitué par les halogènes

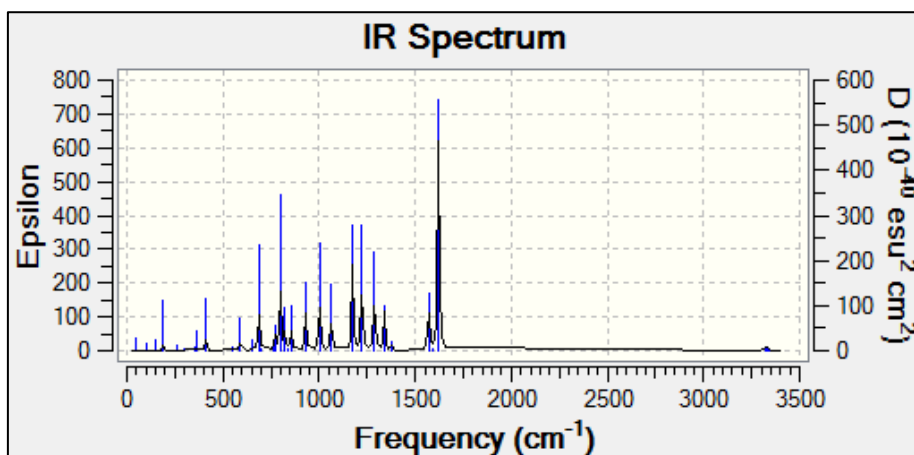


Figure IV-3 : : Diagramme des fréquences de l'hexatriène substitué par F de la molécule 2

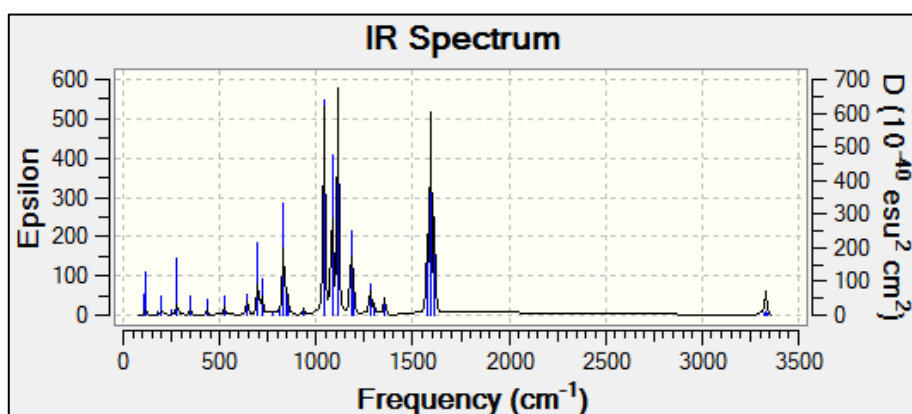


Figure IV-4 : : Diagramme des fréquences de l'hexatriène substitué par F de la molécule 3

IV.3.1.d. Analyse des charges de Mulliken :

Tableau IV-2: Charges atomiques de Mulliken de l'hexatriène substitué par F

	Molécules de C ₆ H ₅ F ₃		
	Molécule 1	Molécule 2	Molécule 3
C ₁	-0.189	-0.373	-0.307
C ₂	0.237	0.325	0.147
C ₃	-0.076	-0.153	0.153
C ₄	-0.044	0.236	-0.113
C ₅	0.3	0.039	-0.077
C ₆	-0.482	-0.33	-0.113
X ₁	-0.125	-0.12	-0.142
X ₂	-0.168	-0.169	-0.199
X ₃	-0.176	-0.182	-0.133
H ₁	0.157	0.16	0.158

Chapitre IV :Analyse structurale, optique et ONL de l'hexatriène substitué par les halogènes

H_2	0.136	0.141	0.153
H_3	0.136	0.137	0.154
H_4	0.138	0.134	0.15
H_5	0.157	0.156	0.168

Les résultats des calculs d'optimisation géométriques au niveau théorique DFT pour ces molécules donnent la distribution des charges nettes de Mulliken le long de la chaîne linéaire.

D'après ce tableau, on observe que ces molécules donnent une forte localisation des charges négatives sur les atomes de carbone.

Les atomes d'hydrogènes portent des charges positives variant de 0.134 e⁻ à 0.214 e⁻, cette distribution renforce le caractère de la double liaison C=C face à la liaison C-H.

IV.3.1.e. Propriétés optiques non linéaires (ONL) :

Tableau IV-3: Moment dipolaire électrique, Polarisabilité et la Première hyper polarisabilité des molécules C₆H₅F₃.

	Molécule 1		Molécule 2		Molécule 3	
	DFT	HF	DFT	HF	DFT	HF
μ_x	-1.1175	-1.4991	0.2771	0.3183	0.7974	0.8991
μ_y	3.8337	4.4559	4.2812	4.9003	0.8398	1.0248
μ_z	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0000	0.0000
$\mu(D)$	3.9933	4.7013	4.2902	4.9106	1.1581	1.3633
α_{xx}	166.660	161.526	167.841	158.544	169.511	157.284
α_{xy}	5.019	6.548	-11.267	-16.418	-4.621	-11.342
α_{yy}	63.265	57.037	64.630	59.770	62.291	57.627
α_{xz}	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
α_{yz}	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000
α_{zz}	44.887	43.881	45.127	44.003	44.241	43.222
$\langle \alpha \rangle$	91.60	87.48	92.53	87.44	92.01	86.04
$\langle \alpha \rangle^a$	91.60	87.48	92.53	87.44	92.01	86.04
$\langle \alpha \rangle^b$	13.58	12.96	13.34	12.96	13.63	12.75
$\Delta \alpha^b$	16.39	16.10	16.47	15.50	16.91	15.51

Chapitre IV :Analyse structurale, optique et ONL de l'hexatriène substitué par les halogènes

β_{xxxx}	-502.088	-308.045	118.465	209.521	-65.763	-53.554
β_{yyyy}	159.930	127.212	103.644	31.398	153.622	125.643
β_{zzzz}	-33.989	-21.287	-45.204	-34.258	1.528	11.014
β_{xxyy}	130.371	97.355	158.501	123.925	10.709	10.649
β_{yyzz}	0.026	0.018	0.006	0.005	-0.004	-0.003
β_{xyyz}	-0.014	-0.012	0.003	0.001	0.000	0.000
β_{yyxz}	-0.003	-0.004	0.000	0.000	0.001	0.001
β_{xxzz}	-77.333	-56.614	-56.605	-38.098	-40.455	-34.063
β_{yyzz}	48.907	38.836	70.481	55.405	22.736	21.219
β_{zzzz}	0.006	0.005	0.005	0.004	-0.003	-0.003
β_{tot}	700.952	467.263	333.042	251.437	214.369	175.150
β_{tot}^c	6055.736	4036.832	2877.250	2172.239	1851.998	1513.178
$\langle \alpha \rangle^a$ est donné en (\AA^3) ; $\langle \alpha \rangle^b$ et $\Delta \alpha$ sont donné en 10^{-24} (esu) ; β_{tot} est donné en 10^{-33} (esu).						

Le moment dipolaire, la polarisabilité et la première hyperpolarisabilité de ces molécules obtenues par la méthode DFT et HF sont représentés dans le **Tableau IV-3**.

Les résultats obtenus dans le **Tableau IV-3** ont permis de montrer que la molécule 2 possède des valeurs très élevées du moment dipolaire (avec la méthode HF) et de polarisabilité (avec la méthode DFT) par rapport aux autres molécules. On observe aussi que la molécule 1 possède une valeur très élevée de l'hyperpolarisabilité (avec la méthode DFT).

Ces résultats montrent que les trois molécules possédantes des propriétés ONL très importantes (Sont des bons candidats pour les matériaux optiques non linéaires).

IV.3.1.f. Spectres électroniques ultraviolet-visible :

Tableau IV-4: Longeurs d'absorption maximal ($\lambda_{\max}^{\text{abs}}$) en nm

	Molécule 1	Molécule 2	Molécule 3
$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$	265.57	272.77	269.65

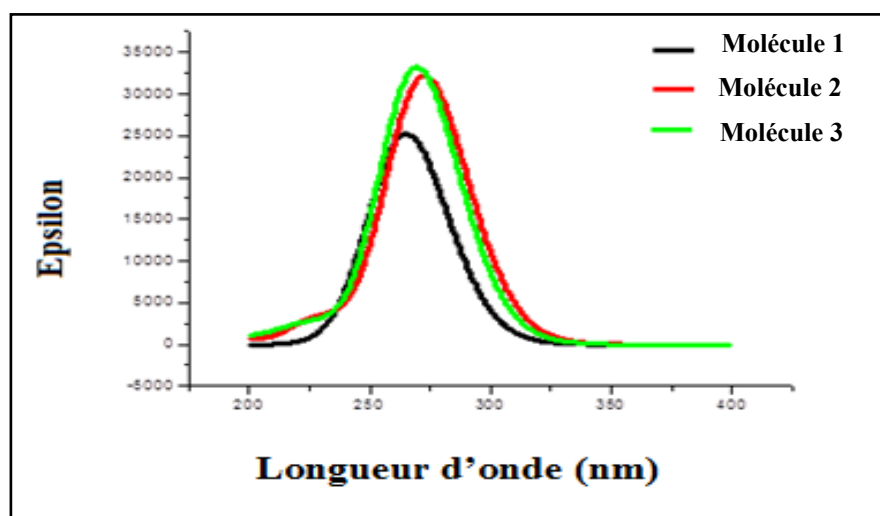


Figure IV-5 : : Spectres d'absorption UV-Visible pour l'hexatriène substitué par F

IV.3.2. Hexatriène substitué par le Chlore :

IV.3.2.a. Optimisation géométrique :

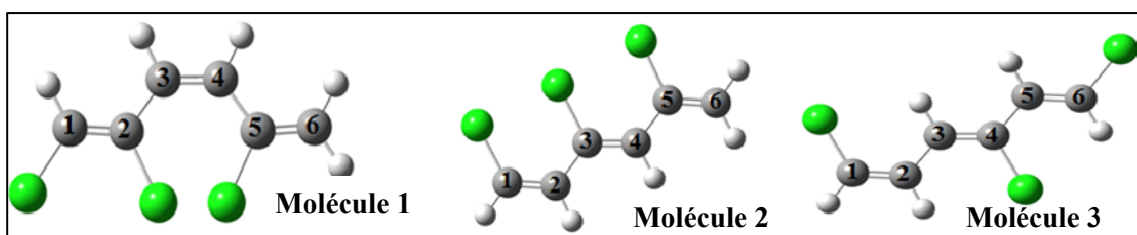


Figure IV-6:Géométries optimisées de l'hexatriène substitué par Cl

IV.3.2.b. Analyse géométrique :

Tableau IV-5:Les paramètres géométriques (distances (Å) et angles (°)) de l'hexatriène substitué par Cl

	Molécule 1	Molécule 2	Molécule 3
	Distances		
C ₁ -C ₂	1.335	1.340	1.341
C ₂ -C ₃	1.464	1.457	1.438
C ₃ -C ₄	1.346	1.355	1.353
C ₄ -C ₅	1.462	1.452	1.449
C ₅ -C ₆	1.337	1.342	1.337
C ₁ -Cl	1.729	1.738	1.746
C-Cl	1.756	1.747	1.754

Chapitre IV :Analyse structurale, optique et ONL de l'hexatriène substitué par les halogènes

C-Cl	1.765	1.761	1.741
	Angles		
C ₁ -C ₂ -C ₃	122	135	126
C ₄ -C ₅ -C ₆	124	121	126
C ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₄	7	0	0

Pour l'hexatriène substitué par Cl, et d'après le Tableau IV-5, on peut observer que les valeurs des longueurs des liaisons sont semblables dans les trois molécules, sauf dans les liaisons : C2-C3 est très petite dans 3 de 0.026 Å par rapport aux autres molécules, et la liaison C4-C5 est très longue dans 1 de 0.01 Å par rapport à 2 et de 0.013 Å par rapport à 3.

Les mêmes observations sont obtenues pour les angles de valence : C1-C2-C3 est très longue dans 2 de 13° par rapport à 1 et de 8° par rapport à 3.

De même pour l'angle C4-C5-C6. Elle est très élevée dans 3 de 2° Å par rapport à 1 et de 5° Å par rapport à 2.

Pour l'angle dièdre C1-C2-C3-C4, on observe que cet angle est très longue dans 1 de 7° Å par rapport aux autres molécules.

Chapitre IV :Analyse structurale, optique et ONL de l'hexatriène substitué par les halogènes

IV.3.2.c. Calcul de fréquence :

D'après le calcul de fréquence de l'hexatriène substitué par Cl avec l'utilisation de la méthode DFT, la fonctionnelle B3LYP et la base 6-311+(d,p), le diagramme d'IR intensité en fonction de la fréquence (cm^{-1}) montre que toutes les fréquences sont positives, en conséquence les géométries sont stables.

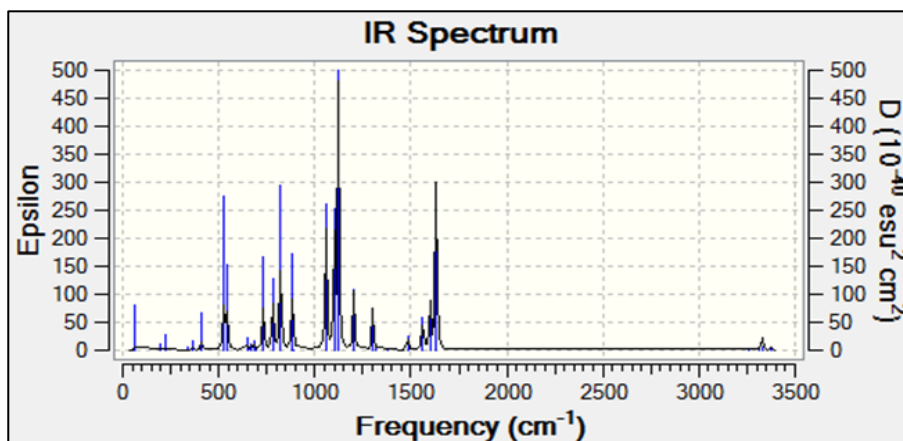


Figure IV-7: Diagramme des fréquences de l'hexatriène substitué par Cl de la molécule 1

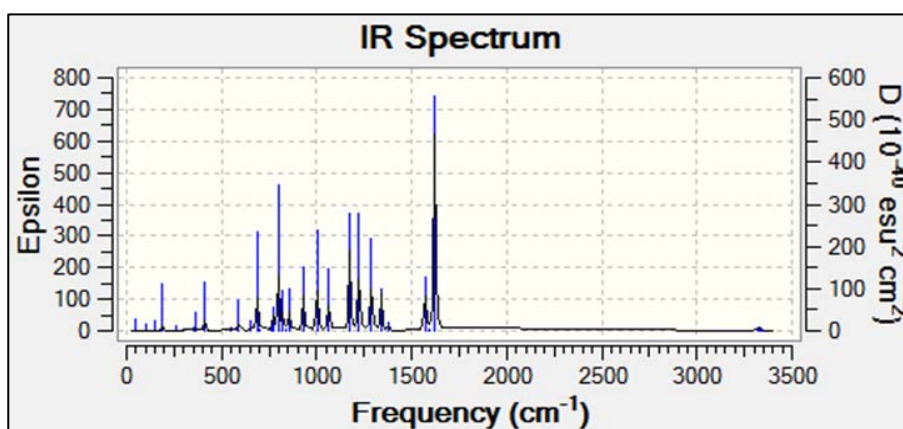


Figure IV-8: Diagramme des fréquences de l'hexatriène substitué par Cl de la molécule 2

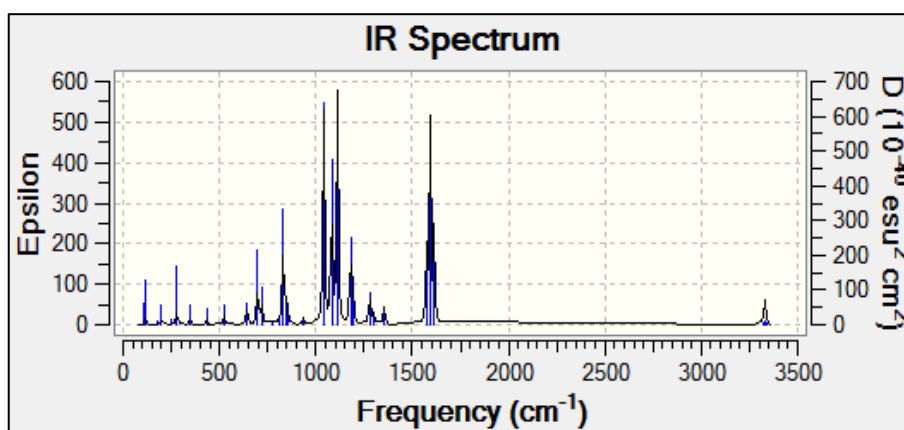


Figure IV-9: Diagramme des fréquences de l'hexatriène substitué par Cl de la molécule 3

Chapitre IV :Analyse structurale, optique et ONL de l'hexatriène substitué par les halogènes

IV.3.2.d. Analyse des charges de Mulliken :

Tableau IV-6:Charges atomiques de Mulliken de l'hexatriène substitué par Cl

	Molécules de C ₆ H ₅ Cl ₃		
	Molécule 1	Molécule 2	Molécule 3
C₁	-1.272	-0.696	-0.892
C₂	0.99	-0.946	0.132
C₃	-0.932	1.588	0.036
C₄	-0.456	-1.879	-0.179
C₅	0.384	0.581	0.082
C₆	-0.5	-0.735	-1.061
X₁	0.335	0.325	0.406
X₂	0.342	0.599	0.289
X₃	0.267	0.363	0.274
H₁	0.214	0.199	0.214
H₂	0.168	0.145	0.157
H₃	0.146	0.146	0.17
H₄	0.148	0.143	0.172
H₅	0.166	0.167	0.202

La substitution des atomes de chlore donne une forte localisation des charges négatives sur les atomes de carbone.

On remarque aussi que lorsqu'il s'agit de l'atome de chlore la charge négative se délocalise sur les atomes de carbones C1, C4 et C6.

IV.3.2.e. Propriétés optiques non linéaires (ONL) :

La comparaison entre les résultats obtenus dans ce tableau et l'urée, à permet de monter que les trois molécules sont des bons candidats pour les matériaux optiques non linéaires.

Chapitre IV :Analyse structurale, optique et ONL de l'hexatriène substitué par les halogènes

Tableau IV-7: Moment dipolaire électrique, Polarisabilité et la Première hyper polarisabilité des molécules C₆H₅Cl₃.

	Molécule 1		Molécule 2		Molécule 3	
	DFT	HF	DFT	HF	DFT	HF
μ_x	-2.6509	-3.1892	-0.4976	-0.9628	0.8871	1.1531
μ_y	0.9875	1.1004	3.5096	4.1513	0.7222	0.9254
μ_z	-1.9389	-2.2351	0.0002	0.0002	0.0000	0.0000
$\mu(D)$	3.4295	4.0469	3.5447	4.2615	1.1439	1.4785
α_{xx}	164.585	154.153	209.419	193.974	238.241	219.656
α_{xy}	-2.931	-1.997	-24.177	-29.895	-5.644	-13.944
α_{yy}	110.234	103.063	115.836	110.167	109.123	101.087
α_{xz}	12.478	12.275	0.002	0.002	0.002	0.002
α_{yz}	-0.359	1.323	0.002	0.002	0.001	0.001
α_{zz}	81.477	77.341	62.559	60.319	62.310	60.069
$\langle \alpha \rangle$	118.765	111.52	129.27	121.487	136.558	126.937
$\langle \alpha \rangle^a$	118.765	111.52	129.27	121.487	136.558	126.937
$\langle \alpha \rangle^b$	17.60	16.527	19.16	18.004	20.238	18.812
$\Delta \alpha^b$	10.83	10.04	19.08	17.34	23.389	21.273

IV.3.2.f. Spectres électroniques ultraviolet-visible :

Le spectre d'absorption de l'hexatriène substitué par Cl est situé dans le domaine UV [200-500 nm]. On observe que la longueur d'absorption maximale ($\lambda^{\text{abs}}_{\text{max}}$) diminue lors du passage de la molécule 1 ($\lambda^{\text{abs}}_{\text{max}} = 426 \text{ nm}$) vers 2 ($\lambda^{\text{abs}}_{\text{max}} = 306,08 \text{ nm}$) et puis vers 3 ($\lambda^{\text{abs}}_{\text{max}} = 294.59 \text{ nm}$).

Tableau IV-8: Longeurs d'absorption maximale ($\lambda^{\text{abs}}_{\text{max}}$) en nm

	Molécule 1	Molécule 2	Molécule 3
$\lambda^{\text{abs}}_{\text{max}}$	426.00	306.61	294.59

Chapitre IV : Analyse structurale, optique et ONL de l'hexatriène substitué par les halogènes

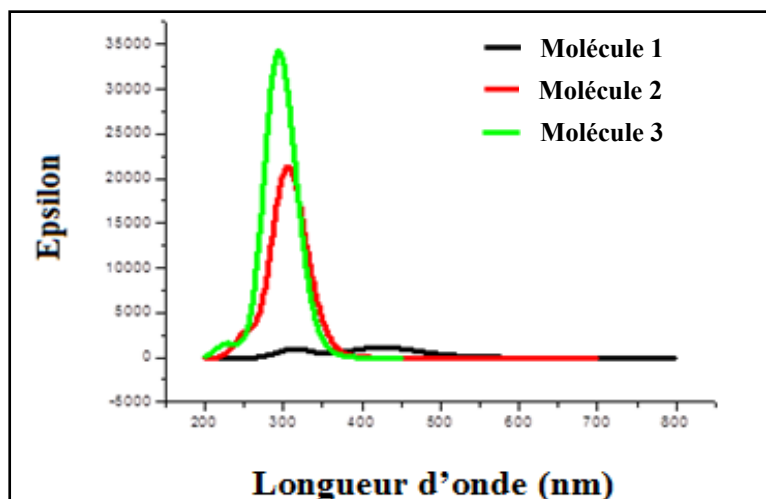


Figure IV-10 : Spectres d'absorption UV-Visible pour l'hexatriène substitué par Cl

IV.3.3. Hexatriène substitué par le Brome :

IV.3.3.a. Optimisation géométrique :

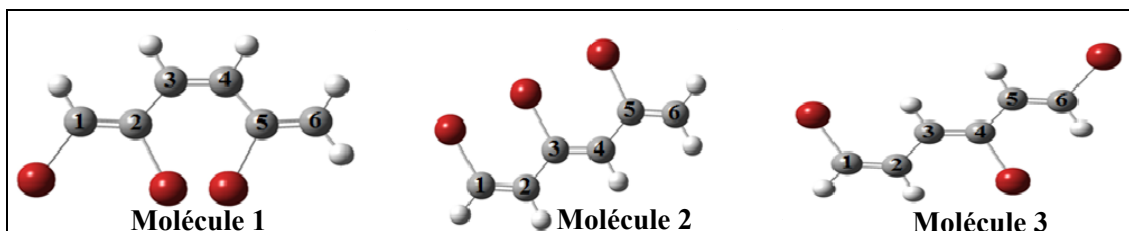


Figure IV-11: Géométries optimisées de l'hexatriène substitué par Br

IV.3.3.b. Analyse géométrique :

Tableau IV-9: Les paramètres géométriques (distances (Å) et angles (°)) de l'hexatriène substitué par Br

	Molécule 1	Molécule 2	Molécule 3
	Distances		
C ₁ -C ₂	1.349	1.340	1.341
C ₂ -C ₃	1.460	1.458	1.438
C ₃ -C ₄	1.355	1.356	1.353
C ₄ -C ₅	1.460	1.452	1.450
C ₅ -C ₆	1.342	1.342	1.337
C ₁ -Cl	1.881	1.897	1.904
C-Cl	1.901	1.908	1.927
C-Cl	1.921	1.924	1.897
Angles			
C ₁ -C ₂ -C ₃	119	120	127

Chapitre IV :Analyse structurale, optique et ONL de l'hexatriène substitué par les halogènes

C ₄ -C ₅ -C ₆	117	137	127
C ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₄	0	0	0

D'après le **Tableau IV-9**, on remarque que toutes les distances sont presque identiques. La seule différence est obtenue dans la liaison C2-C3, cette liaison est très petite dans 3 par rapport aux autres molécules.

Pour les angles, on peut remarquer que les angles C1-C2-C3 et C4-C5-C6 sont très longues dans les molécules 3(127°) et 2 (137°), respectivement.

IV.3.3.c. Calcul de fréquence :

D'après le calcul de fréquence de l'hexatriène substitué par Br, le diagramme d'IR intensité en fonction de la fréquence montre que toutes les fréquences sont positives, en conséquence les géométries sont stables.

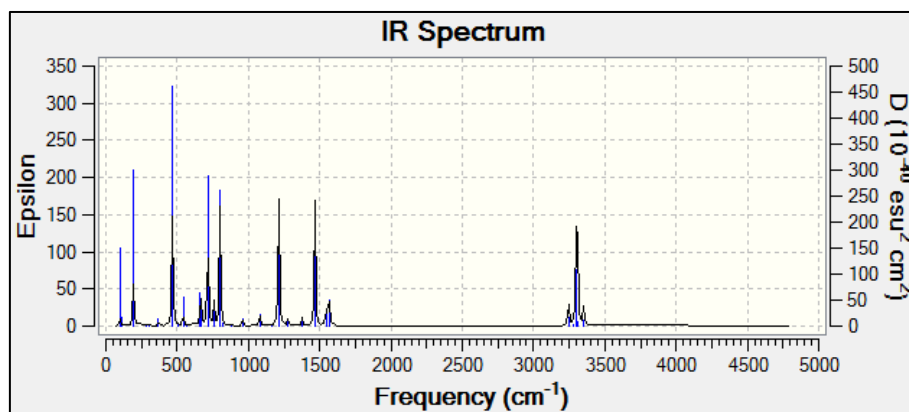


Figure IV-12:Diagramme des fréquences de l'hexatriène substitué par Br de la molécule 1

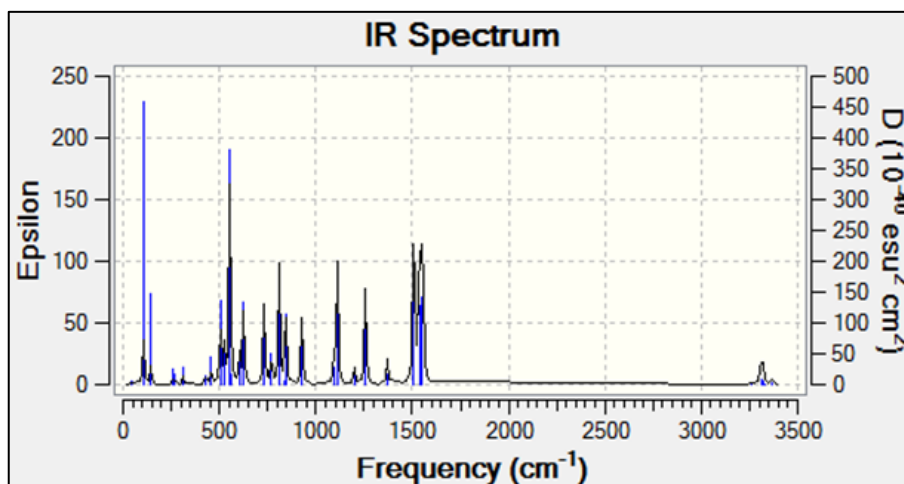


Figure IV-13:Diagramme des fréquences de l'hexatriène substitué par Br de la molécule 2

Chapitre IV :Analyse structurale, optique et ONL de l'hexatriène substitué par les halogènes

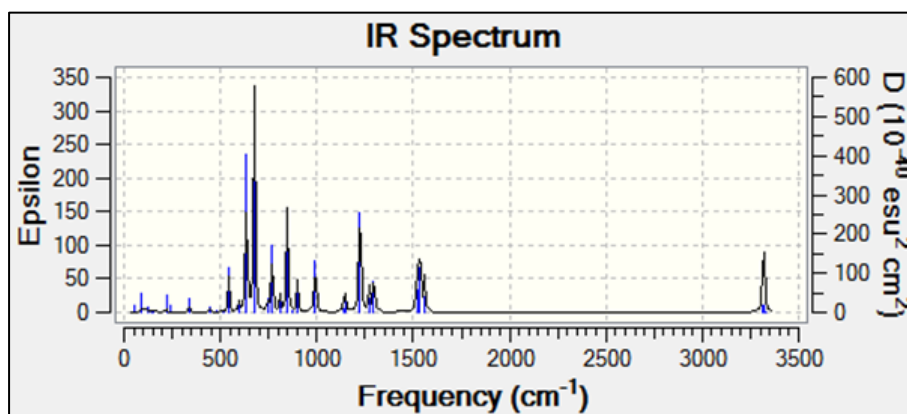


Figure IV-14:Diagramme des fréquences de l'hexatriène substitué par Br de la molécule 3

IV.3.3.d. Analyse des charges de Mulliken :

Tableau IV-10 :Charges atomiques de Mulliken de l'hexatriène substitué par Br

	Molécules de C ₆ H ₅ Br ₃		
	Molécule 1	Molécule 2	Molécule 3
C₁	-0.298	-0.574	-0.388
C₂	0.057	0.351	0.07
C₃	0.034	-0.148	0.276
C₄	-0.109	0.410	0.22
C₅	0.198	-0.228	-0.267
C₆	-0.385	-0.32	-0.452
X₁	-0.009	-0.029	-0.05
X₂	-0.121	-0.129	-0.185
X₃	-0.131	-0.111	-0.081
H₁	0.19	0.192	0.196
H₂	0.133	0.14	0.57
H₃	0.135	0.14	0.152
H₄	0.141	0.139	0.159
H₅	0.164	0.166	0.194

La substitution des atomes de chlore et de brome dans ces molécules donne une forte localisation des charges négatives sur les atomes de carbone.

Chapitre IV :Analyse structurale, optique et ONL de l'hexatriène substitué par les halogènes

IV.3.3.e. Propriétés optiques non linéaires (ONL) :

Le **Tableau IV-11** rassemble les valeurs du moment dipolaire, la polarisabilité et la première hyperpolarisabilité du polyacétylène substitué par le brome.

Les résultats obtenus en DFT et en HF montrent que ces molécules sont des bons candidats pour les matériaux optiques non linéaires

Tableau IV-11: Moment dipolaire électrique, Polarisation et la Première hyper polarisation des molécules C₆H₅Br₃.

	Molécule 1		Molécule 2		Molécule 3	
	DFT	HF	DFT	HF	DFT	HF
μ_x	-0.6020	-1.0932	-0.4703	-1.0630	0.8523	1.1860
μ_y	2.8706	3.4669	3.1839	3.9559	0.7083	0.9591
μ_z	0.0001	0.0002	0.0001	0.0002	0.0000	0.0000
$\mu(D)$	2.9331	3.6351	3.2185	4.0962	1.1082	1.5253
α_{xx}	245.228	229.614	236.050	215.625	272.593	250.750
α_{xy}	-17.316	-15.821	-29.740	-34.877	-3.066	-12.157
α_{yy}	133.498	124.838	142.893	137.344	137.741	127.661
α_{xz}	-0.002	-0.004	0.003	0.003	0.002	0.002
α_{yz}	0.002	0.002	0.003	0.003	0.001	0.001
α_{zz}	76.313	73.251	76.598	73.472	77.361	74.158
$\langle \alpha \rangle$	151.680	142.567	151.847	142.147	162.565	150.856
$\langle \alpha \rangle^a$	151.680	142.567	151.847	142.147	162.565	150.856
$\langle \alpha \rangle^b$	22.479	21.129	22.504	21.066	24.092	22.357
$\Delta \alpha^b$	22.053	20.452	20.561	18.275	25.658	23.244

IV.3.2.f. Spectres électroniques ultraviolet-visible:

Pour l'hexatriène substitué par Br, on remarque que l'intensité du spectre d'absorption dans la molécule 2 est plus élevée que dans les deux autres molécules (1 et 3) (Voir **Tableau IV-12**), en peu dire dans ce cas que 2 est caractérisée par un effet hyperchromique. Ce spectre est situé dans l'intervalle [200-470 nm].

Chapitre IV :Analyse structurale, optique et ONL de l'hexatriène substitué par les halogènes

Tableau IV-12:Longeurs d'absorption maximal ($\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$)en nm

	Molécule 1	Molécule 2	Molécule 3
$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$	374.13	622.44	306.39

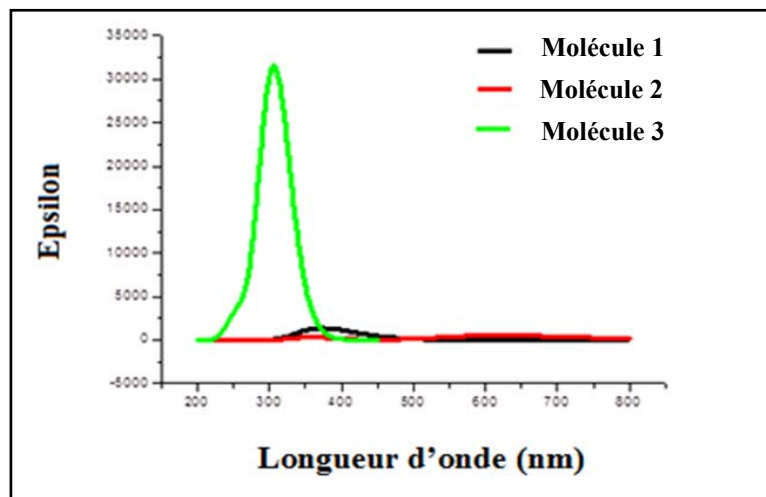


Figure IV-15 : : Spectres d'absorption UV-Visible pour l'hexatriène substitué par Br

Chapitre IV :Analyse structurale, optique et ONL de l'hexatriène substitué par les halogènes

IV.4. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons traités l'influence du substituant sur la structure électronique de l'hexatriène substitué par les halogènes F, Cl et Br.

L'analyse DFT des paramètres géométriques (distances et angles) effectués sur ce type des molécules a permis de montrer que le changement du substituant ne modifie pas la géométrie de ces composés.

L'analyse des charges nettes de Mulliken a permis de montrer que la substitution des atomes de chlore et de brome donne une forte localisation des charges négatives sur les atomes de carbone.

L'analyse DFT et HF du moment dipolaire, de la polarisabilité et de la première hyperpolarisabilité a permis de montrer que les trois molécules sont des bons candidats pour les matériaux optiques non linéaires.

Les spectres d'absorption de ces molécules sont presque situés dans le domaine UV.

Les molécules **2-F**, **1-Cl** et **2-Br** sont caractérisant par un effet hyperchromique.

Références :

- [1] RA Huijts, GL Hesselhink. J Chem Phys Lett., 1989, 156, 209.
- [2] LT Cheng, W Tam, SR Marder, AE Stiegman, G Rikken, CW Sprangler. J Phys Chem., 1991, 95, 10643.
- [3] LT Cheng, W Tam, SH Stevenson, GR Meredith, G Rikken, SR Marder. J Phys Chem., 1991, 95, 10631.
- [4] P Hohenberg and W Kohn. Phys Rev., 1964, 136, 864.
- [5] MJ Frisch et al. Gaussian 09 Revision A.1, Gaussian Inc. Wallingford CT, 2009.
- [6] AD Becke. The journal of Chemical Physics., 1993, 98, 1377.
- [7] DR Hartree. Proc. Cambridge Phil Soc., 1928, 24, 89.
- [8] V Fock, Z Physik. 1930, 61, 126.
- [9] ME Casida, H Chermette, D Jacquemin. Theochem., 2009, 1, 914.
- [10] ME Casida. Theochem., 2009, 3, 914.
- [11] MAL Marques, A Rubio. Phys Chem., 2009, 11, 4421.

Conclusion générale

Conclusion Générale

Dans ce travail, nous avons mené une analyse quanto-chimique de l'effet de substituant sur les propriétés structurales, optiques et optiques non linéaires dans quelques dérivés du polyacétylène.

La première partie de notre travail présente les résultats d'étude d'une famille de quelques dérivés du polyacétylène.

La dernière partie de notre travail présente l'analyse comparative des propriétés optiques non linéaires de ce type des molécules a permis de montrer que l'hexatriène substitué par les halogènes F, Cl et Br possède des propriétés optiques non linéaires très importantes.

L'étude des descripteurs quantiques des dérivées du polyacétylène a permis de montrer que la molécule 1 possède une grande stabilité par rapport aux autres molécules.

Les Méthodes DFT et HF des caractéristiques optiques non linéaires sont permises de montrer que les molécules 2, 5, 6 et 7 possédantes des propriétés optiques non linéaires très importantes.

Notre travail nous a permis également de déterminer l'effet du ligand sur les spectres d'absorption. Les résultats des calculs TDDFT ont montré que toutes les molécules sont presque situées dans le domaine UV-Visible avec une légère différence dans les intensités des transitions électroniques.

هذا العمل يتضمن الدراسة النظرية للخصائص الالكترونية والضوئية الغير خطية لعائلتين من المركبات وهي الدوديكا هكسن المجذر والهكساترين المجذر بالهالوجينات بمساعدة نظرية الكثافة الوظيفية وبرنامج المحاكاة قوسيون.

: ❖

هيكساتريان متغير الارتباطات، دوديكا هيكسان متغير الارتباطات، بصريات لاختية، مدارات جزئية حدودية، نظرية الكثافة الوظيفية، نظرية كيمياء الكم "Ab initio".

Abstract :

This work concerns the theoretical study of electronic properties and non-linear optical properties of two families, disubstituted Dodecahexa-ene and substituted Hexatriene compounds by halogens with DFT method and Gaussian Computer Simulation Program.

Key Words :

substituted Hexatriene; disubstituted Dodecahexa-ene; OMF; ONL ; DFT ; HF

Résumé :

Ce travail concerne l'étude théorique des propriétés électroniques et optiques non linéaires des deux familles, le dodécahexa-ène disubstitué et l'hexatriène substitué par les halogènes par la méthode DFT et à l'aide du programme Gaussien.

Mots clés :

Hexatriène substitué ; Dodécahexa-ène disubstitué ; OMF; ONL ; DFT ; .HF