

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET

DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE EL-HADJ LAKHDAR, BATNA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

THESE

Présentée pour obtenir le diplôme de DOCTORAT EN SCIENCES

OPTION : Chimie

Par

LABIDI Nouar Sofiane

THEME

ETUDE COMPARATIVE DE LA CINETIQUE D'ISOMERISATION ENTRE
TROIS DERIVES FLUORES, CHLORE ET IODE DU POLYACETYLENE PAR
DIVERSES TECHNIQUES.

Soutenu le 13 /03/ 2013

devant le jury compose de:

Président :	Y. BOUZAHER	Professeur	Université de Batna
Rapporteur :	A. DJEBAILI	Professeur	Université de Batna
Examineurs :	M. HADJEL	Professeur	USTO-MB ORAN
	N. OUDDAI	Professeur	Université de Batna
	S. BEAIDI	Professeur	Université de Biskra
	S. CHAFAA	Professeur	Université de Sétif

Remerciements

Mes sincères remerciements au Pr. A. DJEBAILI, de l'Université de Batna, qui m'a dirigé durant la réalisation de cette thèse. Sa disponibilité, sa confiance et ses conseils judicieux m'ont été très utiles pour arriver au terme de ce travail.

Je tiens aussi à exprimer ma gratitude au Professeur BENOIT champagne, facultés universitaire Notre Dame de la Paix de Namur, Bruxelles pour ses enseignements, sa précieuse collaboration et son soutien durant mon stage à Bruxelles.

Je remercie également le Professeur Y. BOUZAHER qui a accepté de me faire l'honneur de présider le Jury et d'apprécier mon travail. Mes remerciements s'adressent aussi à Messieurs : Prof. M. HADJEL, Prof. N. OUDDAI, qui m'ont fait l'honneur en acceptant d'examiner mon travail avec intérêt.

Mes remerciements également aux Professeurs S. BELAIDI et S. CHAFAA qui ont accepté d'examiner mon travail avec intérêt.

Je ne saurais oublier mes amis Dr. BENDRAOUA.A et Dr. BENALI. K, pour leur soutien et leurs discussions qui m'ont beaucoup apporté dans mon travail de recherche.

Merci enfin à mes parents pour m'avoir soutenu sans relâche, et en particulier pour leur patience et leur abnégation durant toutes mes absences.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	06
<u>CHAPITRE I</u>	
Généralités sur le polyacétylène.....	08
<i>Introduction.....</i>	<i>09</i>
<i>I. Synthèse du polyacétylène.....</i>	<i>10</i>
<i>I.1. Méthodes de synthèse.....</i>	<i>10</i>
<i>I.1.1.1. Premiers travaux avec des catalyseurs de Ziegler-Natta.....</i>	<i>10</i>
<i>I.1.1.2. Systèmes de catalyseur en métal du groupe VIII.....</i>	<i>12</i>
<i>I.2. Isomérisation du polyacétylène.....</i>	<i>15</i>
<i>I.3. Structure et morphologie.....</i>	<i>17</i>
<i>I.3.1. Structure.....</i>	<i>17</i>
<i>I.3.2. Morphologie.....</i>	<i>16</i>
<i>I.4. Dopage.....</i>	<i>18</i>
<i>Bibliographie.....</i>	<i>19</i>
<u>CHAPITRE II</u>	
Optique Non Linéaire.....	21
<i>Introduction.....</i>	<i>22</i>
<i>II.1.L'optique non linéaire.....</i>	<i>23</i>
<i>II.1.1. Réponse optique d'un matériau.....</i>	<i>25</i>
<i>II.1.2. Origine microscopique des phénomènes non linéaires.....</i>	<i>26</i>
<i>II. 2. Molécules pour l'ONL quadratique.....</i>	<i>29</i>
<i>II.2.1. Molécules à caractère dipolaire.....</i>	<i>29</i>
<i>II.3. La polarisabilité.....</i>	<i>31</i>
<i>II.3.1. Point de vue expérimental.....</i>	<i>31</i>
<i>II.3.2. Point de vue théorique.....</i>	<i>32</i>
<i>Bibliographie.....</i>	<i>34</i>
<u>CHAPITRE III</u>	
Méthodes de calcul des polarisabilités.....	35
<i>III.1. Méthodes quantiques.....</i>	<i>36</i>
<i>III.1.1. La méthode Ab-initio.....</i>	<i>36</i>
<i>III.1.1.1.Approximation relativiste.....</i>	<i>37</i>
<i>III.1.1.2.L'approximation de Born Oppenheimer.....</i>	<i>37</i>
<i>III.1.1.3.L'approximation de Hartree Fock.....</i>	<i>37</i>
<i>III.1.1.4. L'approximation LCAO.....</i>	<i>40</i>
<i>III.1.2.Les bases des fonctions atomiques.....</i>	<i>41</i>
<i>III.1. 3.Calcul de certaines observables d'un système restreint à couches fermées.....</i>	<i>43</i>
<i>III. 1. 3.1. L'énergie.....</i>	<i>43</i>
<i>III.1.3.2. La densité électronique et les charges.....</i>	<i>43</i>
<i>III.1.3.3. Le moment dipolaire.....</i>	<i>44</i>
<i>III.1.4.La méthode poste Hartree Fock.....</i>	<i>44</i>
<i>III.1.5. Méthode des pseudos potentiels de cœur.....</i>	<i>45</i>
<i>III.1.6. Méthode de la fonctionnelle de la densité.....</i>	<i>45</i>
<i>III.1.7. Méthodes semi-empirique.....</i>	<i>47</i>

<i>III.2. Méthodes de calcul des polarisabilités α et des hyperpolarisabilités β et γ</i>	47
<i>III.2.1. Méthode variationnelle.....</i>	49
<i>III.2. 2. Méthode du champ fini (FF).....</i>	49
<i>III.4. Méthodes empirique QSAR.....</i>	52
<i>Bibliographie.....</i>	53

CHAPITRE IV

Etude comparative de la cinétique d'isomérisation entre divers dérivés du polyacétylène par les méthodes quantiques.....	55
<i>Introduction.....</i>	56
<i>IV.1. Etude de la géométrie et les propriétés électroniques des différentes conformations de polyacétylène (PA).....</i>	57
<i>IV.1.1. Géométrie des différentes structures du polyacétylène substitué et non substitué par les méthodes HF et DFT.....</i>	58
<i>IV.1.1.1. Etude des conformations cis des molécules C_6H_8, C_8H_{10} et $C_{10}H_{12}$.....</i>	58
<i>a)- Etude de la stabilité.....</i>	58
<i>b)- Géométries et conformation</i>	60
<i>c)- Analyse des charges atomiques</i>	63
<i>IV.1.1.2. Etude du PA substitué par les halogènes F, Cl et I.</i>	65
<i>a)- Choix des bases de calculs pour les long polyenes.....</i>	65
<i>b)- Etude de l'influence des substituants sur les énergies du PAs.....</i>	67
<i>c)- Etude de l'influence des substituants sur la géométrie du PAs</i>	70
<i>d)- Etude de l'influence des substituants sur la répartition des charges atomique.....</i>	74
<i>IV.1.1.3. Etude de la stabilité thermodynamique par la mécanique moléculaire.....</i>	77
<i>a)- Variation de l'énergie de tension.....</i>	77
<i>b)- Contribution des différents facteurs à l'énergie stérique totale.....</i>	77
<i>IV.2. Profils réactionnels des réactions d'isomérisation cis-trans du polyacétylène non substitué (PA) et substitué (PAs).....</i>	82
<i>IV.2.1. Cas de la molécule $C_{10}H_{12}$.....</i>	83
<i>VI.2.2. Cas de la molécule $C_{10}H_6Cl_6$.....</i>	87
<i>VI.2.3. Cas de la molécule $C_{10}H_6F_6$.....</i>	91
<i>VI.2.4. Cas de la molécule $C_{10}H_6I_6$.....</i>	96
<i>CONCLUSION.....</i>	100
<i>Bibliographie.....</i>	101

CHAPITRE V

Etude théorique des propriétés NLO du polyacétylène substitué.....	103
<i>Introduction.....</i>	104
<i>V.1. Etude théorique de la polarisabilité (α) et de l'hyperpolarisabilité (β) du polyacétylène substitué par des groupements donneur/ accepteur.....</i>	105
<i>V.1.1. Aspects et procédures des calculs.....</i>	106
<i>V.1.2. Effets du choix des bases sur le calcul des polarisabilités.....</i>	107
<i>V.1.3. Effets des substituants électrons donneur/ accepteur sur les valeurs (hyper) polarisabilités.....</i>	109
<i>V.1.4. Degré d'alternance (Bond length alternation, BLA).....</i>	116
<i>V.1.5. Contributions des composantes vibrationnelles et électroniques aux valeurs des</i>	

<i>polarisabilités et hyperpolarisabilités.....</i>	118
<i>V.1.6. Effets des substituants sur les niveaux énergétiques (HOMO-LUMO).....</i>	120
<i>V.2. Etudes AM1 et DFT de la polarisabilité du nitro-Octatétrène substitué par des groupements donneurs.....</i>	121
<i>V.2.1. Relation entre les polarisabilités B3LYP, semi empirique AM1, Miller et le volume moléculaire.....</i>	125
<i>V.3. Maximisation de la polarisabilité par le mécanisme Push-Pull.....</i>	126
<i>V.3.1. Etude DFT de la polarisabilité de l'hexatriène substitué non plane.....</i>	126
<i>V.3.1.1. Effets du choix des bases sur le calcul des polarisabilités.....</i>	126
<i>V.3.1.2. Calcul des polarisabilités statiques.....</i>	128
<i>V.3.1.3. Evaluation de la qualité des calculs empirique QSAR.....</i>	133
<i>V.3.1.4. Additivité des polarisabilités et effets du switching des groupements.....</i>	135
<i>CONCLUSION.....</i>	137
<i>Bibliographie.....</i>	138
<i>CONCLUSION GENERALE.....</i>	141
<i>ANNEXES.....</i>	145

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

En général les polymères sont d'excellents isolants. Cependant depuis longtemps, une nouvelle classe de matériaux appelés polymères conducteurs a été développée à travers plusieurs recherches. Ces polymères ont une structure chimique (doubles liaisons conjuguées) qui permet 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 conjugués, qui présentent un intérêt grandissant notamment dans le domaine des technologies de l'information et de la communication. Le développement de l'électronique (matériau polymère) et des dispositifs associés comme les diodes électroluminescentes déjà sur le marché, va conduire à l'apparition d'une électronique probablement peu performante, mais du bon marché, souple, légère qui s'intégrera dans de nouvelles applications à côté des domaines où l'électronique « silicium » continuera d'imposer ces performances.

A plus long terme, la perspective des limites physiques de la microélectronique « silicium » pourrait ouvrir un champ d'action plus important aux molécules π -conjuguées, celui de l'électronique moléculaire. Certains développements sont déjà rendus possibles grâce aux progrès réalisés en chimie qui permettent de concevoir des architectures moléculaires ou des matériaux polymères dont les propriétés électroniques sont contrôlées de manière fine.

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

L'importance de ce polymère conducteur a été récemment 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. Ce trio a découvert qu'après une oxydation ou réduction partielle, la conductivité du polyacétylène augmente plus de billion de fois. Cette réaction est connue comme étant une réaction de dopage. Des conductivités électriques [2] jusqu'à $10^5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ peuvent être obtenues avec certaines formes de polyacétylènes.

En 1963 un étudiant du groupe de Shirakawa était en train de travailler sur la polymérisation Ziegler-Natta de l'acétylène et par accident, il a préparé une solution 10 fois

plus concentrée en catalyseur et il a obtenu un film mince de polyacétylène qui ressemblait à une feuille d'aluminium au lieu du matériau poudreux foncé attendu.

Le discours sur ce matériau et les techniques suivant lesquelles ce polymère passe de l'état neutre à un autre état conducteur nous conduit à de nombreuses questions sur les réactions possibles lors de dopage et les lois thermodynamiques et les cinétiques appliquées à ce niveau.

Dans ce cadre, L'objectif général de cette thèse est d'apporter des éléments de réponses aux questions soulevées précédemment et d'étudier théoriquement la cinétique d'isomérisation du polyacétylène substitué.

1. Dans la première partie un rappel bibliographique sur le polyacétylène d'une façon générale : synthèse, morphologie, dopage.....etc.
2. Dans la deuxième partie de notre thèse nous présentons une étude bibliographique sur l'Optique Non Linéaire
3. La troisième partie est consacrée aux Méthodes de calcul des polarisabilités et hyperpolarisabilités
4. dans la quatrième partie, nous présentons les approches théoriques de la cinétique d'isomérisation qui reposent sur la recherche des mécanismes descriptifs expliquant le déroulement de la réaction étudiée avec une discussion des résultats.
5. Enfin dans la dernière partie, nous exposerons les résultats des calculs des propriétés d'optique non linéaire du polyacétylène substitué par différents groupements donneur et accepteur toute en présentant une discussion détaillée des résultats obtenus par les différentes méthodes de calculs.

CHAPITRE I
Généralités sur le Polyacétylène

INTRODUCTION

Les premières études sur la polymérisation d'acétylène ont été rapportées en 1866 par Berthelot [1,2]. Les premières recherches étendues sur la polymérisation de l'acétylène, en utilisant des catalyseurs de Ziegler-Natta, ont été effectuées par Natta et *autres* en 1958 [3]. Les études de la diffraction du rayon X pouvaient démontrer que le polyacetylene obtenu comme poudre rouge semi-cristalline était le *trans*-polyacétylène. Le prochain développement expérimental significatif dans ce domaine s'est produit en 1971 où Shirakawa et Ikeda ont rapporté la génération des libres-films de polyacétylène pour leurs études spectroscopiques [4]. À partir de ces films ils étaient capables d'obtenir une excellente résolution des spectres IR et de Raman qui montrent que le *cis*-polyacétylène a été obtenu aux températures de la polymérisation au-dessous de 255K et *trans*-polyacétylène aux températures au-dessus de 373K. L'intérêt pour le polyacétylène et les dérivés de polyacétylène littéralement, "a éclaté " en 1977 où Shirakawa *et al* [5]. Et Chiang *et al* [6], ont transformé un polyacétylène semi-conducteur en le dopant avec du chlore, le brome, l'iode, et le pentafluorure d'arsenic au régime métallique, σ (300K) = 560 (Ωcm)⁻¹ pour AsF₅. Depuis ce temps un grand nombre de catalyseurs et dopants ont été étudiés aussi bien que la polymérisation de plusieurs dérivés de l'acétylène et autres classes des polymères conducteurs. Dans tout le travail rapporté jusqu'ici tous les polymères conducteurs produits ont été insolubles et infusibles donc ce fait limitant la signification structure-propriété et corrélations du mécanisme de la conduction. Clairement, une percée dans la synthèse de polyacétylène soluble est exigée si le progrès considérable sera fait dans ce domaine. Puisque c'est la synthèse de polymère qui a exigé de la plupart d'innovation de résoudre le problème d'insolubilité et d'infusibilité du polyacétylène nous avons passé en revue ici la littérature de synthèse de polyacétylène depuis le travail de Natta *et al* [3]. Nous récapitulons de même toutes les différentes techniques de dopage ; après tout, c'est une étape essentielle dans la génération des polymères conducteurs dans lesquels initialement un isolant ou un semi-conducteur matériel est convertie en un polymère conducteur.

I. Synthèse du polyacétylène.

I.1. Méthodes de synthèse.

En 1958, Natta et al. [3], ont synthétisé le premier polyacétylène de haut poids moléculaire. Actuellement il est possible de synthétiser $(C_2H_2)_n$ dans les formes de films, mousses, poudres, films étirés partiellement orientés, et composites en utilisant les procédures de Natta, Hatano, Berets, Kleist, Luttinger, Green, Kornicker, Daniels, Shirakawa, Showa Denko K. K., Aldissi, Hocker, Wnek, Mayer, Toray Industries, Zikmund, Tsumura, Feast, Tabata, Bradley, Shida, Jones, Clay, Mitsui, Keiichi, Pez, Voronkov, Deits, Tsuchida, and Galvin.

Les travaux dans la synthèse du polyacétylène peuvent être divisés en neuf volets suivants : Premiers travaux avec des catalyseurs de Ziegler Natta, systèmes de catalyseur en métal du groupe VIII, le système de catalyseur du type-Shirakawa Ziegler-Natta et ses variations, système du composé cyclopentadienyl, système de catalyseur en métal du groupe VI, processus renversé de réaction de Diels-Alder, polymérisation par radiation, déhalogénéation de PVC, et formation de composites.

I.1.1.1. Premiers travaux avec des catalyseurs de Ziegler-Natta.

Des premiers travaux dans la polymérisation de C_2H_2 ont été effectués par Natta et autres [3]. Natta avait synthétiser 90-95 % de polymère cristallin de C_2H_2 (sous pression initiale 1 atm) avec un système hétérogène de catalyseur de $Al(C_2H_5)_3$ et $Ti(OPr)_4$ ($Al/Ti = 2.5$) dans 500 c.c. heptane à -20° au $-80^\circ C$. Hatano a employé un catalyseur de Ziegler-Natta pour obtenir des polymères noirs semblables à Natta. La solution de catalyseur a été faite à partir de 0.008 mole de $Al(C_2H_5)_3$, 0.002 mole de bis-(2,4-pentanediono)oxotitanium, et 60 ml de heptane, et a été remué par un flux de N_2 [7]. Après que le mélange ait été agité et apporté à $15^\circ C$, C_2H_2 a été admis pour 3hr au taux de 20 l/hr. Pour enlever le catalyseur, le polymère a été traité avec l'acide.

Hatano également utilisé $Al(C_2H_5)_3-TiCl_4$ ($Al/Ti = 1,17$ ou $2,3$) dans le *n*-heptane et le $Al(C_2H_5)_3-Ti(OC_4H_9)_4$ ($Al/Ti = 2,0$) en toluène pour obtenir des poudres noires [8]. Bérets et Smith [9] essayés pour fabriquer $(C_2H_2)_n$ avec un minimum d'impuretés. Un flacon de 2-litre équipé d'un agitateur mécanique a été purgé avec du N_2 pour enlever l'oxygène. Cinq ml de $Al(C_2H_5)_3$ en 1500ml d'anhydride de heptane (sodium sec et N_2 purgé) ont été placés dans le flacon. Ensuite, C_2H_2 (a purifié en traversant dans un piège de la glace sèche, un bubbler de H_2SO_4 , et une tour de KOH)

a été bouillonné (bubbled) à travers la solution pour plusieurs minutes. Un polymère noir formé immédiatement quand 5 ml de titanate de tétra-isopropyle a été ajoutés goutte-à-goutte. La réaction était fortement exothermique entraînant la température, aller de la température ambiante à 70°C où elle est resté pour 2 heures et a puis chuté à 50°C.

La réaction a été autorisée à courir pour une autre demi-heure. Afin de détruire n'importe quel catalyseur non réagi, le méthanol a été ajouté ; le solvant était enlevé par filtration sous vide. Une partie du polymère a été trempé durant la nuit dans 500 ml de méthanol saturé avec HCl. Cette étape a été suivie du lavage avec, HCl méthanolique et le méthanol, le solvant résiduel et HCl ont été enlevés sous vide. Le polymère noir est devenu marron une fois exposé à l'oxygène.

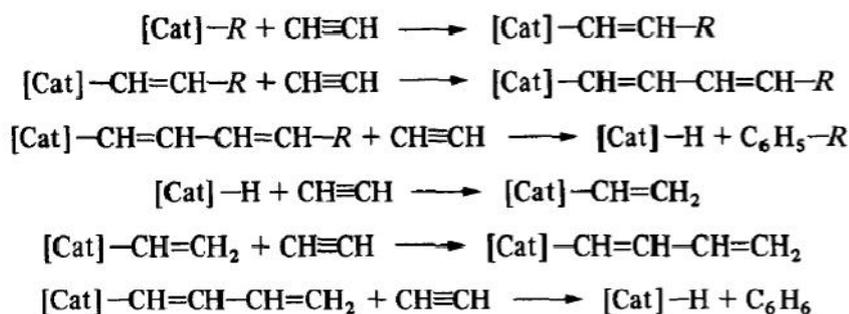
Berets [9] a trouvé que le polymère être insoluble dans les solvants habituels aussi bien que DMSO, le HCN, NH₃ et SO₃. Une très petite portion dissoudrait dans DMF et dans l'acétone ; cette fraction a pu être d'un poids moléculaire inférieur. Un catalyseur Fe- dimethylglyoximate-2 pyridine/Al(C₂H₅)₃ de type de Ziegler-Natta, développé par Noguchi et Kambara [10,11] a été employé par Kleist et Byrd [12] pour synthétiser (C₂H₂)_n.

Une quantité de 1,52 g de Fe(dmg)2Pyr thermiquement a été décomposée sous vide à 130-140°C. Quand la température s'est refroidie à 25°C, 16.2 ml d'une solution d'hexane 10 % de triéthylaluminium Al(C₂H₅)₃ a été injecté dans la réaction. Après 15min, 100ml de toluène sec a été ajouté et C₂H₂ a été bouillonné dedans. Après une demi-heure, la consommation de C₂H₂ est terminée et la pression était à 1atm. Le produit était un gel coloré violet qui a été purifié du reste du catalyseur par le lavage avec de l'éthanol, le HCl concentré, le H₂O jusqu'au neutre, et en dernier lieu l'éthanol, le polymère a été séché à 25°C sous vide pour 18hr. Un matériau gris noir fibreux avec un éclat métallique a résulté, cis-(C₂H₂)_n comme déterminé par IR.

Les recherches dans la polymérisation linéaire d'acétylène ont été accompagnées par des études sur la cyclotrimérisation des dérivés mono ou disubstitués d'acétylène avec des catalyseurs de Ziegler-Natta comme Al(iBu)₃/TiCl₄ [13], ou AlEt₃/Cr₂O₂Cl₂ [14]. Usage du système Al(iBu)₃/TiCl₄, les changements dans ratio Al/Ti donnent des polymères linéaires ou des trimères cycliques, contrairement au système AlEt₃/TiCl₃ qui mène particulièrement aux polymères linéaires.

La première cyclotrimérisation d'acétylène a été rapporté en1961 par Lutz [15],

avec le catalyseur $\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_4$ dans une solution diluée de *n*-heptane. Le rendement total était 73.2%, benzène étant 49.1%. La possibilité d'obtenir des trimères cycliques d'acétylène ou de ses dérivés implique l'ouverture cis de la triple liaison. Les petites quantités de toluène ou éthylbenzène présentent dans le benzène obtenu par la cyclotrimérisation d'acétylène avec les systèmes catalytiques $\text{AlMe}_3/\text{TiCl}_4$ ou $\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_4$ ($\text{Al/Ti} = 2:1$) ont mené au mécanisme suivant proposé pour la réaction du cyclisation [16], Le mécanisme est semblable à celui de la polymérisation anionique de coordination des oléfines:



Ikeda et Tamaki [17], ont exécuté une étude pour élucider l'effet des composants du catalyseur sur la cyclotrimérisation ou la polymérisation linéaire d'acétylène, en utilisant plusieurs dérivés titaniques et composés organométalliques. Leur sélectivité catalytique à la synthèse de benzène est présentée dans le tableau 1.

I.1.1.2. Systèmes de catalyseur en métal du groupe VIII.

D'autres premiers travaux ont utilisés des composés en métal du groupe VIII pour produire le polyacétylène sous forme de poudre noire. Luttinger et Green ont utilisé un agent hydrique réducteur comme un co-catalyseur, alors que Korincker et Daniels n'ont pas fait. Luttinger [18,19] a inventé un système de co-catalyseur d'un hydrique agent réducteur (NaBH_4 , KBH_4 ou diborane) et un sel ou un composé d'un métal du groupe VIII (généralement chlorure de nickel) pour former un poudre noir $(\text{C}_2\text{H}_2)_n$ semblable à Natta dans un processus de réaction qui est lisse, rapide, et a un rendement élevé.

Dans la première méthode [18], 100 ml d'éthanol ont été saturés avec C_2H_2 dans un vaisseau ouvert à 25°C. À ceci, 0.026 moles de NaBH_4 et 0,0024 mole de nitrate de cobalt ont été ajoutées. La saturation d'acétylène a été continuée pendant plusieurs heures. La réaction a rapporté le polyacétylène noir et des huiles jaunes à oranges

qui ont pu avoir été plus bas poids moléculaire ont polyènes conjugués. Pour la deuxième méthode [19], un flacon quatre étranglés a été équipé de deux admissions de gaz (une pour le N_2 , une pour C_2H_2), d'un thermomètre, et d'un condenseur à reflux triple avec le condensateur supérieur étant un doigt froid rempli de boue sèche de glace-acétone. L'acétylène a été purifié en courant à travers une chaîne se composant d'un piège de glace-acétone, acide sulfurique concentré, une colonne d'hydroxyde de potassium, et une colonne d'alumine activée.

La spectroscopie de masse a montré que le C_2H_2 était à 99,96 % purs. Ensuite le C_2H_2 et le solvant (éthanol) ont été placés dans le flacon et l'air chassés pendant 10 minutes. Le flux de N_2 été en continu pour l'expérience entière. Ensuite l'agent réducteur (catégorie de réactif $NaBH_4$ ou KBH_4) a été ajouté, suivi du composé en métal de transition (catégorie de réactif $NiCl_2$ ou $NiBr_2$). Les catalyseurs pourraient être ajoutés en ordre inverse, ou l'un ou l'autre pourrait être ajouté avant C_2H_2 .

Quand la synthèse a été conduite à 1 atm, la solution été saturée en premier avec C_2H_2 avant l'addition des catalyseurs. Cependant, dans l'autoclave, le solvant été refroidi à $-70^\circ C$ et les catalyseurs ajoutés séparément, l'autoclave scellé, et C_2H_2 ajouté.

La réaction a été complétée dans 20 min bien que les réactifs aient été laissés en contact pour plusieurs heures. Il a été noté quand le dernier catalyseur a été ajouté que la couleur du complexe du métal a été déchargée et la teinte marron à noir du dernier produit été apparue. La spectroscopie IR indiqué que le *trans*- $(C_2H_2)_n$ a été fabriqué et la spectroscopie d'émission a établi la présence de Ni et de B (7 % poids) dans le rapport de 2: 1. Ni et B ont été enlevés par HCl, et les impudicités du poids moléculaires basses ont été enlevées par extraction avec les dissolvants. Ni et B ont été enlevés par HCl, et des impuretés du basses poids moléculaires ont été enlevées par extraction avec des solvants.

Luttinger [20] a proposé un mécanisme pour son système de catalyseur. L'ion en métal de transition du groupe VIII est réduit à un état de valence inférieur par l'agent hydrique réducteur et forme un hydrure en métal de transition. Un complexe est formé, probablement un π complexe en liaison entre l'atome du métal et la triple liaison d'acétylène. L'atome du métal peut agir comme un agent hydrique du transfert qui autorise le transfert d'hydrogène d'une molécule d'acétylène à une autre, avec deux ou plus des molécules qui sont complexées avec l'atome du métal.

En 1960, Un semblable catalyseur, agent hydrique réducteur / composé en métal du groupe VIII a été rapporté par Green *et autres* [21]. Le système catalytique est constitué de 0.25g $(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ dans 50 ml tétrahydrofuran qui contiennent 0.25 g de NaBH_4 . Après avoir été exposé à C_2H_2 pendant trois jours, 2 l de gaz ont été absorbés ayant pour résultat la formation d'un polymère foncé avec des spectres IR identiques au produit de Natta. Le $(\text{C}_2\text{H}_2)_n$ a été lavé avec de l'acétone et le CHCl_3 pour le libérer de la matière de basse poids moléculaire, et le polymère formé est un précipité blanc une fois réagi avec du chlore.

Le polyacétylène préparé dans la ligroïne était en couleur cerise- rouge et était légèrement soluble dans l'acétone et l'éthanol. Le polymère rouge avait un spectre IR semblable au polymère noir, mais avec un poids moléculaire inférieur. D'autres complexes efficaces du catalyseur ont inclus $(n\text{-Pr}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2$, $(\text{N-Pr}_3)_2\text{NiCl}_2$, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{SCN})_2$ et $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CoCl}_2$. On l'a noté qu'un extrait filtré de ligroïne réduit $(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ dont le THF et le NaBH_4 avait été lavé avec de l'eau réagirait immédiatement avec C_2H_2 pour donner le polymère de couleur cerise.

Green a montré que $(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ une fois réduit avec le borohydride dans le THF avait la résonance du proton qui indique que les atomes d'hydrogène ont borné directement à un métal de la transition. Le $(\text{Bu}_3)_2\text{NiCl}_2$ avait deux résonances à 21,5 et 22,7 ppm de TMS. L'extrait filtré de ligroïne a montré ces deux absorptions.

Kornicker et Daniels ont utilisé les composés haloïdes de nickel dans la synthèse de $(\text{C}_2\text{H}_2)_n$. Kornicker [22] a utilisé 3 g de NiBr_2 dans 260 ml de CH_3CN pour catalyser la polymérisation de C_2H_2 au $(\text{C}_2\text{H}_2)_n$. Daniels [23] a rapporté l'utilisation des complexes du halidephosphine de nickel comme catalyseurs pour la polymérisation de C_2H_2 qui produit un polymère sombre (catalyseur de 12,7 g/g) avec des données d'IR et de rayon X semblables à Natta et à Luttinger. La réaction apparaissait spécifique pour des complexes de nickel- phosphine. Cependant, le cobalt et les complexes de palladium aussi bien que des complexes d'oxyde de nickel- phosphine étaient inactifs. Un exemple typique d'un procédé de polymérisation était de placer 500ml 10% THF à 90 % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ et 0,005 moles de $\text{NiBr}_2 \cdot 2\text{Ph}_3\text{P}$ dans un litre d'autoclave en acier inoxydable. L'autoclave était fermé, rincé trois fois avec du N_2 à 100 p.s.i.g., a pressé avec du N_2 à 70 P.s.i.g., a apporté à une pression totale de 200 p.s.i.g, avec C_2H_2 et est laissé pour 24 heures.

Quand l'excès de C_2H_2 été enlevé, le produit noir solide suspendu dans le solvant,

été obtenu. Si la réaction était observée à la température ambiante, le premier changement qui apparut était la décoloration de la solution originale de verte à une couleur de paille après 5 minutes. Dépassant les 5 min, la couleur est devenue orange, puis rouge, et finalement noir. Un lavage par CH₃OH a enlevé la cendre, et le 0.37 % contenu de Ni a été réduit à 0.02 % par le lavage avec HCl anhydre dans CCl₄ éliminant un contenu de 1-2 % du chlore dans le polymère. Il a été noté que ce (C₂H₂)_n pourrait être oxydé à une matière rouge marron qui éclatée et brûlée violemment et brillamment.

I.2. Isomérisation du polyacétylène.

Les changements de l'énergie d'activation pour l'isomérisation du polyacétylène sont accompagnés avec des changements de densité. La densité diminue avec l'augmentation du contenu de trans, atteignant une valeur minimum à 50 % trans, suivis d'une augmentation de densité avec l'avancement d'isomérisation. L'isomérisation complète est difficile d'accomplir de façon thermique. Une faible bande de 747 cm⁻¹ a persisté même après le chauffage prolongé à 473 K. Cette absorption peut être assignée à la déformation cis du lien C-H hors du plan.

Le contenu maximal du trans accessible par isomérisation thermique paraît être 100%. Par contraste, la polymérisation d'acétylène au-dessus de 423K produit 100 % un polymère trans. Comme jugé par l'absence de la bande de 747 cm⁻¹. C'est compréhensible, basé sur le mécanisme de polymérisation. À 423K, l'insertion du monomère cis crée une nouvelle unité de cis-transoid à l'extrémité d'une chaîne croissante de polyacétylène, ce qui subit presque immédiatement à une rotation de liaison à l'unité trans-transoid avant que le segment qui le contient soit cristallisé.

Deux facteurs peuvent contribuer vers la facilité d'isomérisation pendant la propagation de la chaîne, Il n'y a aucun contraintes du réseau contre la rotation de liaison. En outre, l'unité du monomère récemment insérée est liée à un ion Ti⁺. C'est un fait bien connu que l'espèce paramagnétique peut catalyser l'isomérisation cis-trans [24]. La conversion d'une structure du cristal cis en trans est une transition de phase, la température de transition a été trouvée à 418 K par la DSC (Differential Scanning Calorimetry). Il n'y a aucun exotherme et endotherme correspondant pour le polymère trans. Le taux d'isomérisation thermique a été mesuré par Montaner et al. par l'utilisation d'IR. L'absorption intégrée de la i^{ème} bande est obtenue par :

$$A_i = l^{-1} \int \log T(\nu) d\nu$$

Où l est l'épaisseur de l'échantillon et $T(\nu)$ est la transmittance du nombre d'onde ν . Comme le polyacétylène est chauffé, des changements de A_j avec du temps où les absorbances des bandes de trans augmentent tandis que ceux des bandes cis diminuent avec de le temps du chauffage. Les constantes du temps τ_i diminuent avec augmentation de température (tableau1).

Tableau 1 : Constantes du temps pour les différentes bandes d'IR en fonction de la température d'isomérisation (Montaner et al. (1981))[24].

Unité isomérique	ν_i (cm ⁻¹)	τ_i , (min) à		
		388 k	415 k	433 k
Cis	446	154	19	2.7
	740	454	46	6
Trans	1015	15	-	-
	1292	50	-	-

Lefrant et Aldissi [24], ont suivi l'isomérisation thermique par la dispersion Raman. À 388 k les bandes cis diminuent dans l'intensité monotonique et disparue après 400 min. Les bandes trans à 1100 et 1480 cm⁻¹ étaient larges avec les sommets plutôt plats car elles ont émergé en premier. Avec le temps de chauffe les intensités de ces bandes a augmenté vers 413k, les bandes cis ont disparu en moins après 7,5 minutes, aucune bande n'a été observé à 463k, indiquant l'isomérisation instantanée cis-trans. L'analyse expérimentale du comportement isothermique de l'isomérisation cis trans des films du polyacétylène (PA) suggère que le rapport d'isomérisation change avec le temps par la fonction exponentiel étendue (fractionnaire) [25]. Dans l'isomérisation cis-trans de (PA), des mouvements coopératifs des liaisons intermoléculaires et également les mouvements coopératifs intermoléculaires entre les chaînes voisines sont nécessaires en ordre d'éviter l'obstacle stérique dans l'état solide. Le rapport d'isomérisation y est défini par :
$$y = \frac{\Delta H_0 - \Delta H_t}{\Delta H_0}$$

Où ΔH_0 et ΔH_t sont les chaleurs d'isomérisation pour le film comme-polymérisé et le film préchauffé pour t heure. La fonction exponentielle étendue (fractionnaire) pour le déclin du contenu cis $(1-y)$ a été trouvée : $1 - y = \exp[-(k_0.t)^\alpha]$. Où k_0 et α sont des

constantes et $0 < \alpha < 1$ expérimentalement. La dépendance de la température de k_0 donne une énergie d'activation de 31 kcal/mol [25].

L'analyse des spectres infrarouges a indiqué que la configuration des doubles liaisons dépend fortement de la température de la polymérisation [26]. L'utilisation des films permis pour que nous obtenions des spectres infrarouges clairs comme montré dans la figure.1 [4,26].

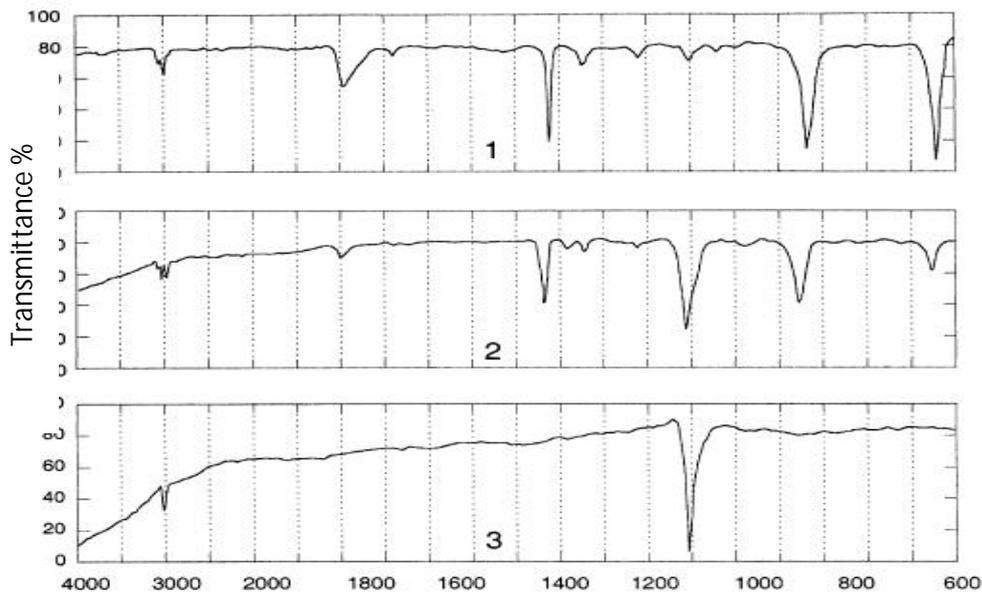


Figure.1. Spectres infrarouges du polyacétylène synthétisés à (1) -78°C , (2) 20°C et (3) 150°C [4,26].

I.3. Structure et morphologie.

I.3.1. Structure.

Le polyacétylène est le polymère qui possède le système d'électrons- π le plus simple. Le squelette de ce polymère est construit sur des atomes de carbones qui sont triplement liés, les angles des liaisons sont proches de 120° . Il peut être obtenu sous deux conformations cis, généralement produite par réaction de l'acétylène à basse température (-78°) avec un catalyseur de Ziegler-Natta et la conformation trans, obtenue par traitement thermique du composé cis [24]. En ce qui concerne la conformation cis, deux structures peuvent être envisagées : la structure cis-transoïde et la trans-cisoïde (figure .2).

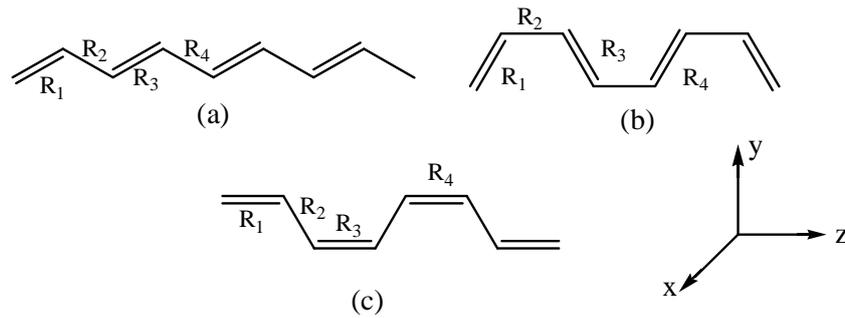


Figure 2. Représentation schématique de la molécule d'octatétraène sous sa forme (a) trans(TT), (b) trans-cisoid (TC) et (c) cis-transoid(CT).

La forme purement trans possède un état fondamental dégénéré, ce qui permet la formation de défauts d'alternance de liaison connus sous le nom de défauts de Pople-Walmsley qualifiés de solitons. Le soliton est une excitation du système venant d'un puits de potentiel à un autre puits de même énergie (de +1 à -1 ou inversement). Le terme soliton provient de ce que l'excitation est supposée se comporter comme une onde solitaire se propageant sans déformation ni dissipation. A l'opposé, les formes cis ont un état fondamental non dégénéré où les solitons sont remplacés par des polarons .

I.3.2. Morphologie.

Le polyacétylène synthétisé par la méthode de Shirakawa et al[27,28], possède une morphologie typiquement fibrillaire avec des fibrilles étendu dans toute la matière ayant un arrangement plans [29,30]. Les fibrilles s'alignent dans un diamètre de 20 Å formant des microfibrilles et des macrofibrilles de 200-300Å [29-31].

I.4. Dopage.

Le dopage du polyacétylène peut changer sa conductivité 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 , $(\text{NO})(\text{PF}_6)$, ou $\text{Ag}(\text{ClO}_4)$, ou de type-n, réalisé avec le lithium, sodium ou potassium. La procédure de dopage consiste habituellement d'exposer le polyacétylène à la vapeur du dopant sous vide à des pressions variables, 0.1 mm et pour différentes durées, 10min-3hr. Puis, le film peut être pompé dans un vide dynamique, jusqu'à ce qu'un poids constant soit obtenu. Souvent les films sont dopés en avoir un film de référence avec des électrodes et puis en dopant jusqu'à ce qu'une conductivité désirée soit atteinte. La concentration de dopant est généralement déterminée par prise du poids ou par analyse élémentaire [32-36].

BIBLIOGRAPHIE:

- [1] M. Berthelot, *C. r. Acad. Sci. Paris.* 62, 905 (1866).
- [2] M. Berthelot, *C. r. Acad. Sci. Paris.* 63, 479 (1866).
- [3] G. Natta, G. Mazzanti and P. Corradini, *Atti Accad. naz. Lincei, Cl. Sci. Fis. Mat. Nat.* 25,3(1958).
- [4] H. Shirakawa and S. Ikeda, *J. Polym.* 2, 231 (1971).
- [5] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. Macdiarmid, C.K. Chiang and A.J. Heeger, *J. chem. Soc., chem. Commun.* 578 (1977).
- [6] C.K. Chiang, C. R. Fincher, J. Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E. J, Louis, S. C. Gau and A. G. Macdiarmid, *Phys. Rev. Lett.* 39, 1098 (1977).
- [7] M. Hatano, S. Kambara and S. Okamoto, *J. Polym. Sci.* 51, S26 (1961).
- [8] M. Hatano, *Kogyo Kagaku, Zasshi*, 65, 723 (1962).
- [9] D.J. Berets and D. S. Smith, *Trans. Faraday Soc.* 64, 823 (1968).
- [10] H. Noguchi and S. Kambara, *Polym. Lett.* 1,553 (1963).
- [11] S. Kambara, M. Hatano and K. Sakaguchi, *J. Polym. Sci.* 51, S7 (1961).
- [12] F.D. Kleist and N. R. Byrd, *J. Polym. Sci.A-1*, 7,3419(1969).
- [13] B. Franzus, P. J. Cauterion and R. A. Wickliffe, *J. Amer. Chem. Soc.* 81,1514 (1959).
- [14] G. Wilke and M. Kroner, *Angew. Chem.* 71,574 (1959).
- [15] E.F. Lutz, *J. Amer. Chem. Soc.* 83,2551(1961).
- [16] S. Ikeda and A. Tamaki, *J. Polym. Sci. B*, 4,605 (1966).
- [17] S. Ikeda and A. Tamaki, I.U.P.A.C., *International Symposium on Macromolecular Chemistry, Tokyo-Kyoto (1966)*, Preprint I-244.
- [18] L.B. Luttinger, *Chem. Ind.* 1135 (1960).
- [19] L. B. Luttinger, *J. org. Chem.* 27, 1591 (1962).
- [20] L.B. Luttinger and E. C. Colthup, *J. org. Chem.* 27, 3752 (1962).
- [21] M.L.H. Green, M. Neheme and G. Wilkinson, *Chem. Ind.* 1136 (1960).
- [22] W.A. Kornicker, U.S. Patent #3,578,626 (May 11, 1971).
- [23] W.E. Daniels, *J. org. Chem.* 29, 2936 (1964).
- [24] J.C.W.Chien, polyacetylene, chemistry, physics and science, Academic press, New York (1984), pp19-41.
- [25] Y.Tanabe, H.Kyotani, K. Akagi and H. Shirakawa, *Synthetic metals.* 69, 45(1995).
- [26] H. Shirakawa, *Synthetic metals.* 125, 3 (2002).
- [27] T. Ito, H. Shirakawa and S. Ikeda, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edn.* 12, 11(1974).

- [28] T. Ito, H. Shirakawa and S. Ikeda, *J. Polym. Sci. polym. Chem. Edn* 13, 1943 (1975).
- [29] F.E. Karaz, J.C.W. Chien, R.Galkiewicz, G.E. Wnek, A. J. Heeger and A .G. Macdiamid, *NATURE*. 282, 5736 (1979).
- [30] G.E. Anthony, B Sc. 1St Class Hons., university of the Indies (UWI), 1979. M.Sc., University of Manchester Institute of Science and Technology (UMIST),
- [31] K.Shimamura, F.E. Karaz, J.A. Hirsh and J.C.W. Chien, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 2, 473(1981).
- [32] M. Rolland, S. Lefrant, M. Aldissi, P. Bernier, E. Rzepka and F. Schue, *J. Electron. Mater.* 10, 619 (1981).
- [33] E.K. Sichel, J. Knowles, M. Rubner and J. Georger, *Phys. Rev. B.* 8, 5574 (1982).
- [34] Y. Tomkiewicz, T.D. Schultz, H.B. Brom, A.R. Taranko, T.C. Clark and G. B. Street, *Phys. Rev. B*, 8, 4348 (1981).
- [35] Y. Tomkiewicz, T. D. Schultz, H. B. Brom, T. C. Clarke and G. B. Street, *Phys. Rev. Lett.* 20, 2532 (1979).
- [36] S. Ikehata, J. Kaufer, T. Woerner, A. Pron, M. A. Druy, A. Siyak, A.J. Heeger and A. G. Macdiarmid, *Phys. Rev. Lett.* 45, 1123 (1980).

CHAPITRE II
Propriétés d'optique non linéaire

INTRODUCTION

Au risque de paraître basement matérialistes, nous rêvons tous de maîtriser d'avantage notre milieu de vie, d'accélérer les tâches quotidiennes en vue d'accroître nos moments de bonheur, de bien être. Ainsi, nos ancêtres ont voulu imiter le vol des oiseaux, fixer la mémoire des vivants et marcher sur la lune. De plus, que ne sommes nous pas curieux, avides de découvertes, de connaissance et d'informations. Quelle position cruciale possède donc les sciences et les technologies qui en découlent dans nos sociétés d'hier, d'aujourd'hui et de demain. Penchons-nous sur l'informatique et son support, l'ordinateur. L'ordinateur et tous les systèmes de traitement de données possèdent en commun des fils qui transportent l'information d'un site de traitement de données à un autre, et des organes actifs pour amplifier aiguiller, ou mettre en mémoire les données. Il y a cinquante ans, tous les organes actifs des dispositifs électroniques des ordinateurs étaient des ampoules à l'intérieur desquelles régnait un vide propice à l'effet thermoélectrique.

En 1948, une des plus grandes découvertes du siècle révolutionne le monde scientifique : Shockley, Bardeen et Brattain fabriquent le premier transistor. Cette découverte leur valut le prix Nobel en 1956. De la miniaturisation de ces transistors effectuée par la conception des circuits intégrés et des microprocesseurs provient une nouvelle génération d'ordinateurs : plus rapides, plus fiables, moins encombrants et moins coûteux. En conséquence, depuis un quart de siècle, la transmission et le traitement de l'information s'effectuent au travers de matières inorganiques semi-conductrices : le silicium et l'arséniure de gallium dopés. Durant longtemps, la miniaturisation constitua le cheval de bataille de l'électronique. En effet, diminuer la taille est non seulement associé à une économie de matériau mais aussi à une diminution du temps de réponse. Ainsi, la puce actuelle d'un centimètre carré regroupe un million de transistors ayant chacun entre dix et cent mille électrons mobiles. En trop petit transistor, une fluctuation de quelques électrons entraîne d'importantes variations de potentiel. De plus, les distances entre les composantes du transistor sont alors si petites que l'effet tunnel perturbe profondément son fonctionnement. Néanmoins, afin de tirer profit de ces effets quantiques, d'intenses recherches sont menées. Signalons par exemple l'écluse à électrons [1]. Vu les difficultés pointant à l'horizon de la nanoélectronique, d'autres disciplines se sont développées ces deux dernières décennies. Un de leur but est de trouver des systèmes permettant la mise sur pied d'architectures de traitement hautement parallèles car ces dernières sont

difficiles à élaborer dans les puces préconisant un traitement séquentiel. Naquirent ainsi l'optique et l'électronique moléculaires basées sur des effets aussi variés que complémentaires : le transfert d'électrons, l'effet tunnel, les bistabilités optiques et magnétiques. De tels phénomènes nécessitent des matériaux organisés aux dimensions nanométriques.

Signalons les cristaux liquides, les couches de Langmuir-Blodgett et les polymères orientés sous l'effet d'un champ électrique. Dans ce domaine des matériaux sur mesure, la mesure, la chimie organique offre, comparée à la chimie minérale, un choix quasi illimité d'édifices et une grande flexibilité de solutions : elle permet de subtiles modifications autour d'un même cœur. Tout cela requiert évidemment une connaissance approfondie et une maîtrise de la matière au niveau moléculaire. Pour ce faire, il faut accéder à ces structures, à ce monde à l'échelle atomique. En conséquence, une visualisation des systèmes de la taille d'un angström est nécessaire ainsi que la visualisation de leur évolution sur des périodes infiniment petites, de l'ordre de la femtoseconde. Parmi ces matériaux nouveaux, les polymères, déjà omniprésents dans la vie quotidienne sous la forme de fibres textiles, de caoutchoucs, de thermoplastiques ou de thermodurcissables, sont d'un grand intérêt. Signalons, par exemple, les polymères conducteurs et supraconducteurs.

II.1. L'optique non linéaire.

Visant à l'obtention de temps de réponse de plus en plus courts, il est évident que les processus reposant sur des déplacements de photons sont les plus efficaces. L'optoélectronique, puisque c'est d'elle dont il est d'abord question quand on analyse l'interaction entre la matière et les ondes électromagnétiques, constitue une voie essentielle afin de mettre sur pied des ordinateurs hyper rapides. En effet, la lumière, de par sa nature, s'adapte idéalement au concept de parallélisme suite à la propagation sans interaction dans le vide de nombreux faisceaux optiques. En conséquence, un grand nombre d'informations peut être véhiculé en des temps infimes. Dans de tels dispositifs électro-optiques, les étapes limitantes de vitesse sont les conversions électron-photon et photon-électron. Aller beaucoup plus loin consiste à substituer aux électrons des photons à tous les stades du calcul : c'est l'ordinateur optique dont la propagation et le traitement de l'information sont purement optiques. Le traitement de l'information consiste à établir des fonctions logiques entre les différents signaux optiques. Celles-ci peuvent se faire dans des milieux

non linéaires ou optiquement actifs c'est-à-dire dont les propriétés sont modifiées fortement et rapidement sous l'action d'un faisceau lumineux. Il faut alors abandonner le principe de superposition des ondes lumineuses valable en optique linéaire car les ondes se propageant dans un milieu non linéaire interagissent les unes avec les autres. Des échanges d'énergie entre ces ondes résultent l'apparition d'ondes de fréquences nouvelles et l'affaiblissement d'autres ondes. Ainsi est avec l'avènement de la technologie des lasers, les réponses non linéaires des systèmes moléculaires aux champs électromagnétiques extérieurs ont pris un intérêt sans cesse croissant. Le champ électrique (E) dont l'effet est primordial (par rapport au champ magnétique) induit une réorganisation des charges du système, laquelle, pour une molécule, est répercutée sur le moment dipolaire selon l'expression.

Ces réponses non linéaires déterminent l'importance de différents phénomènes tels les doublement et triplement de fréquence, l'effet Kerr et l'effet Pockels. Par rapport aux composés inorganiques, les composés organiques sont les plus aptes pour de telles applications : ils manifestent les effets les plus importants, ils résistent davantage aux puissants rayonnements laser, ils possèdent de bonnes propriétés mécaniques qui comme l'effet optique sont aisément modulables par une synthèse virtuellement illimitée. De plus, ils présentent aussi les plus courts temps de réponse quand elle est entièrement électronique.

En effet, il existe deux types de comportement lors de l'irradiation de la matière. Dans un premier cas, la fréquence du rayonnement coïncide avec une énergie d'excitation électronique du système. S'ensuivent alors une excitation des électrons sur des niveaux d'énergie supérieure et un couplage avec les mouvements vibratoires du système. Le temps de réponse d'un tel processus, lié au temps de désexcitation du système, est alors fortement accru. Dans un second cas, le composé n'absorbe pas réellement le rayonnement incident : l'interaction est directe entre les ondes incidentes et émises et elle se réalise via une excitation optique dite virtuelle. Seuls les électrons participent à ce processus. Ils en assurent l'extrême rapidité.

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. Elle peut ainsi accélérer le développement. Tout d'abord, notre thèse est orientée dans cette direction : Celle de l'exploitation des méthodes de la

chimie quantique pour aptes à estimer les polarisabilités et à établir des relations structure-propriété. Il est opportun e citer R.Daudel [2] 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 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.

Nous le savons, l'emploi d'ordinateurs de plus en plus performants est requis en vue d'obtenir les résultats désirés dans les délais les plus courts possible. Ainsi, la boucle est bouclée : l'ordinateur, au travers de différentes disciplines dont la chimie quantique, participe à son propre développement. Signalons de suite que les premières hyperpolarisabilités sont nulles pour les édifices centrosymétriques et par là, que l'ingénierie moléculaire des composés à β importants est régie par des conditions particulières comme la nécessité de posséder deux groupements : Un accepteur et un donneur séparés par un chaînon fortement polarisable. Les plus importantes polarisabilités et les secondes hyperpolarisabilités vont de pair avec une importante délocalisation électronique dans le système. Généralement, à d'importantes polarisabilités sont associées d'encore plus grandes secondes hyperpolarisabilités. Ainsi, pour un électron libre dans une boîte unidimensionnelle de longueur L , la polarisabilité évolue proportionnellement au cube de cette longueur alors que la seconde hyperpolarisabilité proportionnellement à sa cinquième puissance [3]. L'énorme sensibilité des hyperpolarisabilités aux facteurs géométriques ainsi qu'aux méthodes de calcul et la complexité de ces dernières rend difficile et souvent caduque toute prospection des systèmes prometteurs par une estimation valable de leurs propriétés non linéaires. Toutefois, les polarisabilités sont obtenues plus aisément et avec une précision beaucoup plus élevée. Leur estimation constitue donc à l'heure actuelle une voie de prospection beaucoup plus fiable des matériaux candidats pour l'ingénierie non linéaire.

II.1.1. Réponse optique d'un matériau

Les propriétés optiques d'un matériau sont révélées par l'interaction onde matière. L'onde optique est représentée comme l'association de deux champs orthogonaux, électrique et magnétique reliés par les lois d'électromagnétisme

(équations de MAXWELL), se propageant dans la direction de l'axe perpendiculaire au plan formé par les vecteurs associés. Ces champs varient sinusoidalement dans le domaine des fréquences optiques (10^{13} - 10^{17} Hz). Pour l'étude proposée ici, seule est retenue l'action du champ électrique sur le matériau, l'action du champ magnétique étant considérée comme négligeable. Si un matériau est traversé par une onde optique de faible intensité, sa réponse optique sera considérée linéaire et le signal sera donc directement proportionnel à l'amplitude du champ électromagnétique extérieur. Dans le cas d'un matériau soumis à un champ électromagnétique extérieur monochromatique de fréquence ω , la réponse spectrale non résonante du matériau sera alors similaire au spectre d'excitation [figure 1](#).

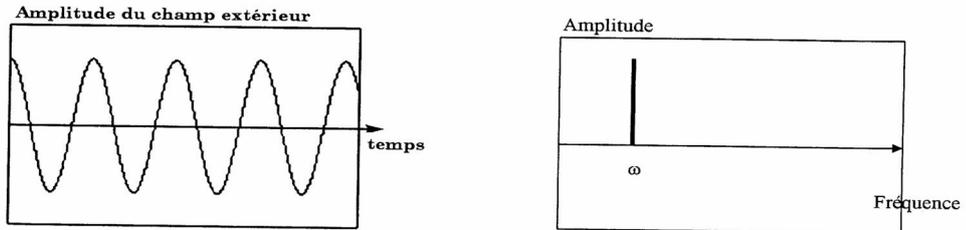
Au contraire la réponse d'un milieu traversé par une onde optique de forte intensité n'aura pas la même allure que celle de l'onde excitatrice. Au signal linéaire se superpose un signal non linéaire qui amène une distorsion du signal. En prenant le cas précédent, il va apparaître une réponse non linéaire oscillant non seulement à la fréquence ω mais également des fréquences multiples de ω , c'est le phénomène de génération d'harmonique ([figure 1](#)). ceci peut se modéliser, en première approximation, en écrivant la réponse comme un développement en puissance de l'amplitude du champ extérieur. Une des manières d'aborder les phénomènes non linéaires dans un matériau est de tenter d'en comprendre l'origine microscopique afin d'établir le comportement macroscopique du milieu [4].

II.1.2. Origine microscopique des phénomènes non linéaires

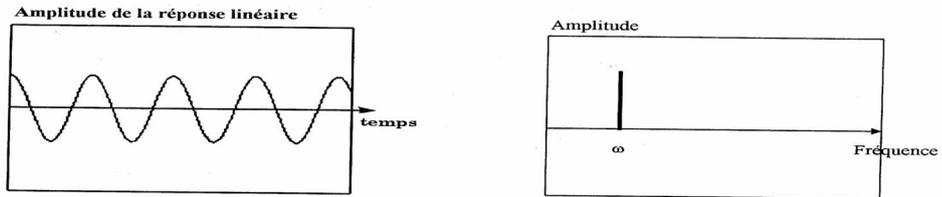
Limage couramment utilisé pour expliquer le phénomène est celle d'une assemblée de charges (électrons, noyau, ou ions) se déplaçant lors de l'application d'un champ électrique. Dans les milieux conducteurs, certaines particules chargées dites libres peuvent alors donner naissance à un courant électrique. Dans les diélectriques parfaits non polaires, catégories à laquelle appartiennent les verres, toutes les charges sont liées. Les liens (liaisons chimiques) sont déformables. Ainsi, lorsqu'un milieu est placé dans le champ électrique associé à l'onde électromagnétique, les charges positives (noyaux des atomes) se déplacent dans le sens du champ tandis que les charges négatives (électrons) se déplacent en sens inverse.

Dans le cas d'une molécule non polaire, le barycentre A de la charge négative (-q) (nuage électronique) coïncide avec le barycentre B de la charge positive (+q) avant l'application du champ électrique.

Signal et spectre fréquentiel de l'onde excitatrice monochromatique



Signal et spectre fréquentiel de la réponse linéaire



Signal et spectre fréquentiel de la réponse non linéaire

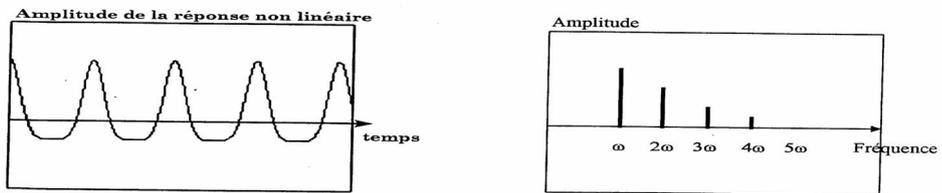


Figure 1 : Réponse linéaire et non linéaire d'un matériau soumis à une onde monochromatique.

Lorsque celui ci est appliqué, il sépare ces barycentres, de telle sorte que, loin de la molécule, celle-ci apparaît comme un petit dipôle microscopique défini par son vecteur polarisation (figure.2): $\vec{\mu} = -q\vec{r}$ (1)

Les masses des électrons étant très inférieures à celle des charges positives, seul le déplacement des premiers est significatifs pour des fréquences optiques élevées (domaines des longueurs d'onde du visible). l'approximation de Born Oppenheimer permet de considérer les noyaux immobiles. Par conséquent, une onde optique déformera essentiellement les nuages électroniques. Dans le cas où la réponse du matériau est linéaire, Les déplacement de l'électron son faible et il est possible de les décrire par un modèle type oscillateur harmonique qui assimile le dipole induit à un ressort de constante de raideur k reliant l'électron à la charge positive. L'énergie potentielle U(r) associée peut être alors décrite par une parabole fonction du déplacement r de l'électron par rapport à sa position d'équilibre selon la relation :

$$U(r) = \frac{kr^2}{2} \dots\dots\dots(2)$$

Pour la réponse linéaire, ce modèle revient à approximer le fond du puits de potentiel, cependant la force de rappel du ressort ne peut pas être considérée linéaire pour déplacement important c'est-à-dire pour des champs électriques de l'ordre des forces de cohésion atomique (10^6 V/m). Dans l'expression de l'énergie potentielle réelle l'anharmonicité se traduit par l'introduction de termes supplémentaire fonction de r.

Il en résulte que lors de la résolution de l'équation du mouvement de l'électron en présence du champ, il apparaît, outre la réponse $r^{(1)}$ qui induit une polarisation linéaire en fonction du champ, des termes de développement d'ordre supérieur $r^{(2)}, r^{(3)}$ qui ne correspondent plus à une polarisation linéaire avec le champ :

$$r = r^{(1)} + r^{(2)} + r^{(3)} + \dots\dots\dots(3)$$

Ainsi la polarisation n'est plus proportionnelle au champ vu par l'électron mais se développe comme une série en fonction du champ électrique local. La relation simplifiée couramment utilisée est la suivante [4,5] :

$$p = -er^{(1)} - er^{(2)} - er^{(3)} - \dots\dots\dots(4)$$

$$p = \alpha E_{loc} + \frac{\beta E_{loc} E_{loc}}{2} + \frac{\gamma E_{loc} E_{loc} E_{loc}}{6} + \dots\dots\dots(5)$$

$-e$: charge de l'électron

$r^{(n)}$: déplacement de l'électron à l'ordre n .

α : polarizabilité

β, γ : hyperpolarizabilité d'ordre deux et trois

E_{loc} : champ électrique local.

Le champ électrique intervenant dans cette relation n'est pas toujours égal au champ extérieur appliqué d'où la dénomination de champ électrique local.

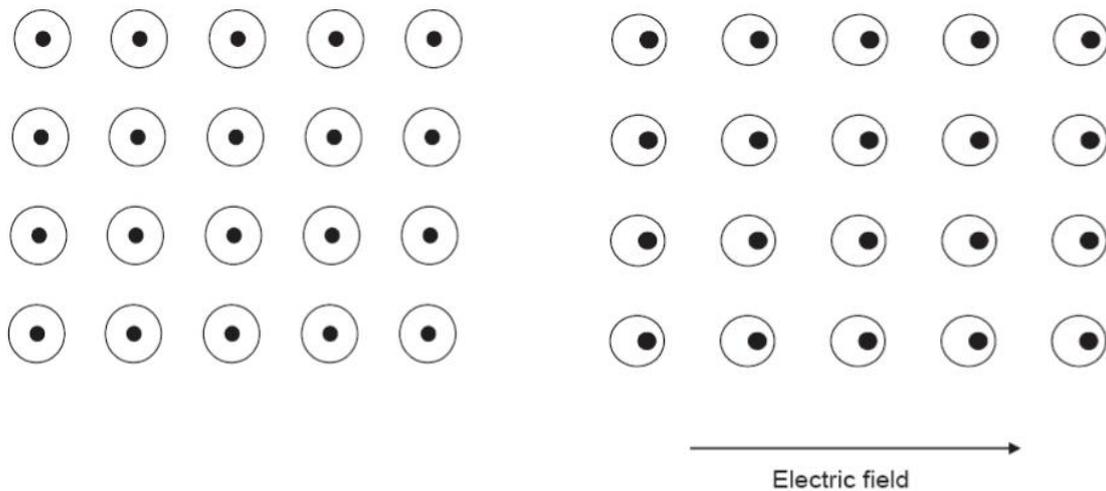


Figure 2 : Polarisation induite microscopique.

II. 2. Molécules pour l'ONL quadratique

Les molécules types présentant des propriétés ONL quadratiques sont des molécules avec des électrons facilement polarisables c'est-à-dire des électrons π . Elles se composent généralement de groupe(s) donneur(s), de pont(s) conjugué(s) et de groupe(s) accepteur(s). En effet Davydov [6] a montré que les propriétés ONL moléculaires provenaient des interactions donneur-accepteur. De nombreuses études ont été menées pour optimiser la conception de molécules pour l'ONL [7-9]. Il a par exemple été montré que dans la majorité des cas la double liaison $C=C$ est un groupement plus efficace que la triple liaison $C\equiv C$ pour transmettre les effets électroniques dans un pont conjugué. Les thiophènes sont aussi apparus meilleurs que leurs homologues benzéniques [10]. Marder a introduit un paramètre appelé BLA (Bond Length Alternation) qui rend compte des différences de propriétés ONL entre différentes molécules à ponts conjugués et groupes (donneurs et accepteurs) divers [11,12]. Ce paramètre

représente la différence de longueurs moyennes des simples et doubles liaisons du pont conjugué. Les conclusions de l'étude de Marder sont que :

- β a une valeur maximale pour BLA = - 0,04 Å ($\beta > 0$) et + 0,04 Å ($\beta < 0$).
- Augmenter la force des groupes donneurs et accepteurs peut entraîner une diminution de β
- Augmenter le nombre de doubles liaisons C=C entraîne une augmentation de β

II.2.1. Molécules à caractère dipolaire

Les molécules les plus étudiées en ONL sont des molécules de type dipolaire. Un exemple est représenté en [figure 3](#). Pour ces molécules, Oudar et Chemla [13, 14] en utilisant la théorie des perturbations, ont montré qu'il était possible de considérer l'hyperpolarisabilité comme un scalaire ($\beta_0 = \beta_{zzz}$).

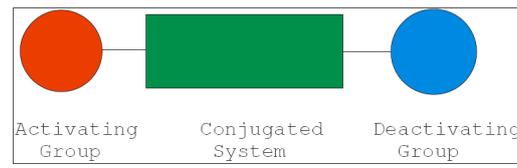


Figure 3. Représentation schématique du système donneur/ accepteur.

Dans la majorité des cas, on peut alors analyser le phénomène en ne considérant qu'un état excité et l'état fondamental de la molécule et écrire l'expression suivante :

$$\beta = \frac{3e^2 \hbar f \Delta\mu}{2m(\Delta E)^3} X \frac{(\Delta E)^4}{((\Delta E)^2 - (2\hbar\omega)^2)((\Delta E)^2 - (\hbar\omega)^2)} \dots\dots\dots(6)$$

où f : force d'oscillateur de la transition (intensité de la transition)

$\Delta\mu$: différence entre le moment dipolaire de l'état excité et celui de l'état fondamental.

ΔE : énergie de la transition.

$\hbar\omega$: énergie du laser.

m : masse de l'électron

e : charge d'un électron

Le facteur $\frac{3e^2\hbar f\Delta\mu}{2m(\Delta E)^3}$ représente l'hyperpolarisabilité statique β_0 .

Le facteur $\frac{(\Delta E)^4}{((\Delta E)^2 - (2\hbar\omega)^2)((\Delta E)^2 - (\hbar\omega)^2)}$ est un terme de dispersion qui rend compte du phénomène de résonance qui intervient quand la fréquence du laser ou sa fréquence double est proche de celle de la transition. Ce modèle à deux niveaux, en permettant de comprendre l'origine des propriétés ONL, a aidé à rationaliser la conception des molécules.

II.3. La polarisabilité

II.3.1. Point de vue expérimental.

En toute généralité, la polarisabilité est associée à la facilité avec laquelle une molécule se déforme sous l'influence d'un champ électrique. Pour une espèce en solution, elle est reliée à la constante diélectrique du milieu par la relation de Debye [15] :

$$\frac{N_A}{3\varepsilon_0} \left\{ \alpha + \frac{\mu_0^2}{3KT} \right\} = \left\{ \frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} \right\} \frac{M_m}{\rho} \dots\dots\dots(7)$$

Où N_A est le nombre d'Avogadro, ε_0 , la permittivité du vide, k , la constante de Boltzmann, ε_r , la permittivité relative ou constante diélectrique du milieu, M_m , la masse molaire et ρ la densité. A hautes fréquences, les dipôles permanents ne sont pas capables de s'orienter suffisamment vite sous l'effet d'un champ électrique, la polarisabilité est alors réduite aux polarisabilités de distorsion (vibration) et électronique. La première, due aux mouvements des noyaux, disparaît à son tour quand le rayonnement passe de l'infrarouge au visible. Il subsiste alors la polarisabilité électronique et l'équation de Debye devient :

$$\alpha = \frac{3\varepsilon_0}{N_A} R_m \dots\dots\dots(8)$$

Où la réfractivité molaire, R_m , est donnée par :

$$R_m = \frac{M_m}{\rho} \left\{ \frac{n_r^2 - 1}{n_r^2 + 2} \right\} \dots\dots\dots(9)$$

$n_r = \sqrt{\varepsilon_r}$ est l'indice de réfraction. Il en est de même pour les hyperpolarisabilités : à basses fréquences, on dénombre les contributions de rotation, de vibration et électronique. Les deux premières s'estompent peu à peu quand la fréquence du champ extérieur s'accroît. Il en résulte l'unique phénomène électronique, le plus intéressant car le plus prompt. Les applications en optique non linéaire tirent profit de ces phénomènes électroniques.

II.3.2. Point de vue théorique.

A l'heure actuelle, il existe de nombreuses méthodes de calcul des polarisabilités moléculaires qui peuvent être classées selon deux facteurs. Le premier est basé sur la qualité de l'hamiltonien : empirique, semi-empirique ou *ab initio*. Le second 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 [16]. Il n'en est pas de même pour les composés conjugués dont les polarisabilités évoluent exponentiellement avec la taille du système [17]. 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.

A plus d'un titre, il est avantageux de pouvoir évaluer cette polarisabilité longitudinale asymptotique limite par cellule-unité. Tout d'abord son estimation définit l'importance à attacher à tel ou tel système en vue d'une application en optique non linéaire. De plus, utilisée conjointement aux polarisabilités associées aux petits oligomères, la polarisabilité asymptotique limite fournit une estimation valable de la longueur minimale requise pour les oligomères afin qu'ils possèdent une polarisabilité par cellule-unité quasi identique à la valeur asymptotique. En effet, au niveau du régime de saturation, il est équivalent de synthétiser une nouvelle molécule que de s'évertuer à en synthétiser de plus grandes. Ceci limite donc l'effort de synthèse à accomplir. Une première façon de procéder consiste à calculer les polarisabilités longitudinales de chaînes de taille croissante jusqu'au moment où cette réponse linéaire par cellule-unité se sature. Toutefois, la taille des systèmes pour laquelle le régime de saturation apparaît est si grande pour les composés intéressants qu'il est nécessaire de posséder des méthodes capables d'estimer directement cette polarisabilité asymptotique limite.

Ces méthodes doivent tirer avantage de la symétrie de translation associée aux systèmes périodiques substitués infinis comme cela est réalisé dans le calcul de la structure de bande des polymères où l'on réduit drastiquement le nombre des opérations et les espaces mémoire et disque requis. Ainsi est défini le sujet de notre thèse de doctorat centrée sur la mise au point de méthodes de calcul des polarisabilités longitudinales asymptotiques par cellule-unité dans les systèmes infinis. De plus, au cours de 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.

BIBLIOGRAPHIE :

- [1] C. Weisbuch, S. Beaumont, C. Sotomayor-Orres, J. Kotthaus, K. Haarman, P. Van-Daele, J. Williamson, et F. Briones, *La Recherche* 22, 1298(1991).
- [2] R. Daudel, *La Chimie Quantique, Que Sais-Je ?*. PUF, Paris, p120, (1973).
- [3] K. C. Rustagi et J. Ducing, *Opt. Commun.* 10, 258(1974).
- [4] A. Berthereau, Thèse Université Bordeaux I. (1995).
- [5] C. Duchesne, Thèse Université Bordeaux I, (1993).
- [6] B. L. Davydov, L. D. Derkacheva, V. V. Dunina, M. E. Zhabotinskii, V. K. Zolin, L. V. Kreneva, M. A. Samokhina, *JEPT. Lett.* 12, 16(1970).
- [7] R. A. Huijts, G. L. Hesselink, *J. Chem. Phys. Lett.* 156, 209(1989).
- [8] L. T. Cheng, W. Tam, S. R. Marder, A. E. Stiegman, G. Rikken, C. W. Sprangler, *J. Phys. Chem.* 95, 10643(1991).
- [9] L. T. Cheng, W. Tam, S. H. Stevenson, G. R. Meredith, G. Rikken, S. R. Marder, *J. Phys. Chem.* 95, 10631(1991).
- [10] A. K. Jen, V. P. Rao, K. Y. Wong, K. J. Drost, *J. Chem. Soc.* 901993(1993).
- [11] S. R. Marder, B. Kippelen, A. K. Y. Jen, N. Peyghambarian, *Science*. 388, 845(1997).
- [12] S. R. Marder, L. T. Cheng, B. G. Tienman, A. C. Friedli, M. Blanchard-Desce, J. W. S. Perry, *Science*. 263, 511(1994).
- [13] J. L. Oudar, *J. Chem. Phys.* 67, 446(1977).
- [14] J. L. Oudar, D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.* 66, 2664(1977).
- [15] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, (1987).
- [16] R. F. W. Bader, T. A. Keith, K. M. Gough, et E. Laidig, *Mol. Phys.* 75, 1167(1992).
- [17] V. P. Bodart, J. Delhalle, J. M. André, et J. Zyss, *Dans Polydiacetylenes: Synthesis, Structure And Electronic Properties*, Eds. D. Bloor et R. R. Chance, Martinus Nyhoff, Dordrecht, 125(1985).

CHAPITRE II
Méthodes de calculs des polarisabilités

III.1. Méthodes Quantiques

Les calculs quantiques, constituent de nos jours, des outils fiables et utiles dans l'étude de la structure 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 polyélectronique $\Psi(1,2,\dots,n)$.
- La méthode dite de la théorie de la fonctionnelle densité (DFT), basée sur une approximation différente. Cette dernière approche, tient compte de la corrélation électronique, s'est imposée ces dernières années, comme outil de modélisation en chimie.

III.1.1. Méthodes *Ab-initio*.

Tout système stationnaire peut être décrit par une fonction d'onde non relativiste obéissant à l'équation de Schrödinger indépendante du temps [1].

$$H\psi = E\psi \dots\dots\dots (1)$$

Où H représente l'opérateur hamiltonien non relativiste, ψ est la fonction d'onde d'un état stationnaire et E , l'énergie qui lui est associée. Seul le carré du module de cette fonction possède un sens physique. Il représente la densité de probabilité de présence des particules dans une configuration spatiale donnée. Pour un système chimique, composé de noyaux et d'électrons, l'opérateur hamiltonien H est composé de cinq types de termes : cinétiques décrivant le mouvement des noyaux, de répulsion entre les noyaux, cinétiques associés aux électrons, de répulsion entre les électrons, et d'attraction électrons-noyaux.

Dans ce travail, nous utilisons le plus souvent le système des unités atomiques en raison de sa simplicité. Dans ce système d'unités, la masse et la charge de l'électron valent l'unité. L'opérateur hamiltonien s'écrit alors :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} + \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \sum_{B=1}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \sum_{B=1}^M \frac{1}{r_i} - \sum_{A=1}^M \sum_{B=1}^M \frac{Z_A}{r_A} \dots\dots\dots (2)$$

Où M et N sont respectivement les nombres d'électrons et de noyaux, M_A et Z_A , la masse et la charge du noyau A , et r_{iA} et r_{ij} et r_{AB} les distances électron-noyau, électron-électron et noyau-noyau. ∇^2 est l'opérateur Laplacien. Comme l'équation de Schrödinger n'est exactement soluble que dans le cas de l'atome d'hydrogène et des hydrogénoïdes, le traitement de tout système plus complexe nécessite l'introduction d'approximations.

III.1.1.1. Approximation relativiste.

Cette approximation consiste à négliger la variation de la masse des particules du système avec leurs vitesses ainsi que les termes de couplage dus aux spins.

III.1.1.2. Approximation de Born –Oppenheimer.

L'approximation de Born Oppenheimer [2] repose sur les considérations suivantes. Les protons ont une masse 1832 fois supérieure à celle des électrons. Les noyaux se meuvent donc plus lentement. Dès lors, les noyaux peuvent être considérés comme fixes par rapport aux électrons, lesquels s'adaptent en permanence à toute nouvelle configuration nucléaire. Le terme cinétique relatif aux noyaux devient négligeable, tandis que le terme de répulsion entre les noyaux est constant. L'équation de Schrödinger se réduit à une équation décrivant le mouvement électronique :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right\} \psi^{elec} = E^{elec} \psi^{elec} \dots\dots\dots(3)$$

Où la fonction d'onde (ψ^{elec}) et l'énergie (E^{elec}) électroniques dépendent paramétriquement des coordonnées nucléaires. L'énergie électronique constitue aussi le potentiel du mouvement nucléaire. Il en résulte que dans l'expression de l'énergie totale d'un système, intervient, en plus de l'énergie électronique, l'énergie de répulsion nucléaire :

$$E = E^{elec} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{A=1 \\ A \neq B}}^M \sum_{B=1}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \dots\dots\dots(4)$$

III.1.1.3. L'approximation de Hartree Fock.

L'approximation de Born Oppenheimer précédemment décrite est insuffisante, en ce sens que, dans tout système comportant plus d'un électron, le terme de répulsion électronique intervient et par son caractère non séparable rend impossible toute résolution analytique de l'équation de Schrödinger.

Le théorème des variations stipule les limites d'erreur puisqu'il définit la valeur exacte de l'énergie comme borne inférieure à la valeur moyenne calculée à partir d'une fonction approchée ψ^{app} :

$$E^{app} = \langle \psi^{app} | H^{elec} | \psi^{app} \rangle \geq \langle \psi^{elec} | H^{elec} | \psi^{elec} \rangle = E^{elec} \dots\dots\dots(5)$$

Le but poursuivi dans la méthode Hartree et Fock [3,4] est de trouver une fonction ψ^{app} Qui minimise l'énergie électronique de façon à tendre vers l'énergie électronique exacte E^{elec} Dans l'approximation de Hartree Fock, le choix de la fonction approchée se porte sur un produit antisymétrisé de spinorbitales, celui-ci pouvant s'écrire sous forme d'un déterminant de Slater [5].

$$\Psi^{app} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(\vec{r}_1, \omega_1) & \Phi_2(\vec{r}_1, \omega_1) & \dots & \Phi_N(\vec{r}_1, \omega_1) \\ \Phi_1(\vec{r}_2, \omega_2) & \Phi_2(\vec{r}_2, \omega_2) & \dots & \Phi_N(\vec{r}_2, \omega_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_1(\vec{r}_N, \omega_N) & \Phi_2(\vec{r}_N, \omega_N) & \dots & \Phi_N(\vec{r}_N, \omega_N) \end{vmatrix} \dots\dots\dots(6)$$

Où N est le nombre d'électron du système, $\Phi_i(\vec{r}_j, \omega_j)$ est la $i^{\text{ème}}$ spinorbitale moléculaire contenant le $j^{\text{ème}}$ électron. Suite à l'expérience de Stern et Gerlach, la notion de spin a dû être introduite afin de définir complètement l'électron. De même, la notion d'orbitale a dû être remplacée par celle de spinorbitale, produit d'une fonction d'espace et d'une fonction de spin :

$$\Phi_i(\vec{r}_j, \omega_j) = \phi_i(\vec{r}_j) \sigma_i(\omega_j) \dots\dots\dots(7)$$

Dans cette expression, $\Phi_i(\vec{r}_j)$ est l'orbitale et $\sigma_i(\omega_j)$, la fonction de spin, est représentée soit par $\alpha(\omega_j)$ (spin up) soit par $\beta(\omega_j)$ (spin down). Cette définition de la fonction d'onde en terme d'orbitales moléculaires ou plus précisément de spinorbitales moléculaires constitue la première caractéristique de cette méthode dite OM (orbitale moléculaire).

Ce formalisme en déterminant de Slater découle du principe d'indiscernabilité qui stipule que deux situations où sont permutées les coordonnées d'espace et de spin de deux électrons sont identiques. Autrement dit, les carrés des fonctions d'onde associées sont identiques. Ce qui se traduit par une symétrie ou une antisymétrie de la fonction d'onde vis-à-vis de la permutation des coordonnées de deux particules. Suivant le principe de Pauli [6], les électrons étant des fermions, la fonction d'onde est antisymétrique et peut être représentée par un déterminant de Slater. Ce formalisme définit le principe de Pauli sous sa forme quantique (trois d'espace et un de spin) et ne peuvent pas être décrits par les mêmes spinorbitales. En effet, tout déterminant s'annule si deux colonnes sont identiques. Cette représentation empêche deux électrons de spin identique de se retrouver en un même endroit de l'espace par

l'annulation du carré de sa fonction d'onde. Par contre, elle n'empêche pas deux électrons de spin opposé de se retrouver au même endroit de l'espace : il n'y a pas de corrélation entre électrons de spin opposé. Il en découle une erreur de corrélation qui constitue la différence entre l'énergie Hartree Fock et l'énergie totale exacte.

L'optimisation porte alors sur les spinorbitales du déterminant tout en les maintenant ortho- normales. D'où l'équation intégral-différentielle de Hartree Fock. Dans le cas de systèmes restreints à couches fermées (nombre pair d'électrons), on considère que, dans l'état fondamental du système, les $N/2 = n_0$ orbitales les plus basses en énergie sont occupées par deux électrons, le premier de spin α , le second de spin β . L'équation de Hartree Fock est alors unique et s'écrit :

$$h^{SCF}(\vec{r}_i)\phi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r}_i) \dots\dots\dots(8)$$

Où

$$h^{SCF}(\vec{r}_i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{j=1}^{n_0} (2J_j(\vec{r}_i) - K_j(\vec{r}_i)) \dots\dots\dots(9)$$

Avec la somme sur j s'étendant à toutes les orbitales moléculaires doublement occupées, $J_j(\vec{r}_i)$, l'opérateur de Coulomb,

$$J_j(\vec{r}_i)\phi_i(\vec{r}_i) = \int \frac{\phi_j^*(\vec{r}_j)\phi_j(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_j \phi_i(\vec{r}_i) \dots\dots\dots(10)$$

Opérateur local qui représente le potentiel de répulsion électronique créée en un point \vec{r}_i par la densité électronique associée à l'orbitale moléculaire ϕ_j . $K_j(\vec{r}_i)$ est l'opérateur d'échange,

$$K_j(\vec{r}_i)\phi_i(\vec{r}_i) = \int \frac{\phi_j^*(\vec{r}_j)\phi_i(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_j \phi_j(\vec{r}_i) \dots\dots\dots(11)$$

Opérateur non local qui correspond à l'interaction d'échange entre les orbitales ϕ_i et ϕ_j . ce terme d'échange provient uniquement des interactions entre électrons de spin parallèle. ε_i est l'énergie de l'orbitale moléculaire ϕ_i . L'approximation de Hartree Fock aboutit donc à une équation monoélectronique. Le terme gênant qui correspond aux interactions instantanées entre les électrons $(\sum_{i=1}^N \frac{1}{r_{ij}})$ y est remplacé par les termes de Coulomb et d'échange représentant une valeur moyenne de ces interactions.

La résolution de cette équation est itérative puisque l'opérateur mono électronique dépend, par l'intermédiaire des termes de Coulomb et d'échange, de ses solutions. En conséquence, la procédure adoptée est la suivante : partant d'un jeu d'orbitales moléculaires plausibles, on construit l'opérateur hamiltonien. La résolution de l'équation mono électronique de Hartree Fock mène à l'obtention de nouvelles orbitales qui sont réinjectées dans l'opérateur de Hartree Fock. On résout à nouveau l'équation de et ce, jusqu'à l'obtention de fonctions d'entrée et de sortie équivalentes à un certain degré de précision près. Le champ est alors autocohérent d'où le qualificatif SCF (Self Consistent Field) donnée à la méthode.

III.1.1.4. L'approximation LCAO.

Une solution numérique exacte de l'équation de Hartree Fock ne peut être trouvée que pour les atomes et quelques molécules simples. Pour éviter ces difficultés, Hall [7] et Roothaan [8] proposent d'approcher les orbitales moléculaires par une combinaison linéaire de fonctions de base connues, d'où le nom LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals).

IL est clair que l'utilisation d'une base limitée de fonctions crée une approximation supplémentaire dans la résolution de l'équation de Schrödinger. De ce fait, les inconnues du problème deviennent les coefficients de ces combinaisons linéaires :

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{p=1}^{\omega} C_{pi} \chi_p(\vec{r}) \dots\dots\dots(12)$$

Où ω est la taille de la base. En introduisant dans l'équation de Hartree Fock ce développement linéaire, on obtient après quelques manipulations un système d'équations séculaire qui, sous sa forme matricielle, s'écrit :

$$FC = SCE \dots\dots\dots(13)$$

Où F,C,S et E sont respectivement les matrices de Fock, des coefficients LCAO, de recouvrement, et la matrice diagonale des énergie des orbitales moléculaires. Les éléments de S et F sont définis par :

$$S_{pq} = (\chi_p | \chi_q) \dots\dots\dots(14)$$

$$F_{pq} = (\chi_p | h^{SCF} | \chi_q) = H_{pq} + \sum_{r=1}^{\omega} \sum_{s=1}^{\omega} D_{sr} [2(pq/rs) - (pq/qs)] \dots\dots\dots(15)$$

Où H_{pq} est une intégrale monoélectronique des opérateurs d'énergie cinétique et d'attraction nucléaire, D_{sr} un élément de la matrice densité et $\langle pq|rs\rangle$ une intégrale biélectronique :

$$H_{pq} = \left(\chi_p \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right| \chi_q \right) \dots \dots \dots (16)$$

$$D_{sr} = \sum_{i=1}^{n_0} C_{si} C_{ri}^* \dots \dots \dots (17)$$

$$\langle pq|rs\rangle = \iint \chi_p^*(\vec{r}_i) \chi_q(\vec{r}_i) \frac{1}{r_{ij}} \chi_r^*(\vec{r}_j) \chi_s(\vec{r}_j) d\vec{r}_i d\vec{r}_j \dots \dots \dots (18)$$

La fonction d'onde électronique approchée qui se présente sous la forme d'un déterminant de Slater n'est pas fonction propre de l'opérateur H^{elec} . Par contre, elle est fonction propre d'un hamiltonien appelé hamiltonien de Hartree Fock qui est la somme des opérateurs monoélectroniques de Hartree Fock associés aux spinorbitales moléculaires occupées. Le problème aux valeurs propres correspondant s'écrit :

$$H\Psi^{app} = \left(\sum_{i=1}^N h^{SCF}(\vec{r}_i) \right) \Psi^{app} = E\Psi^{app} \dots \dots \dots (19)$$

Où la valeur propre E est la somme des énergies des spinorbitales moléculaires occupées :

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \dots \dots \dots (20)$$

III.1.2. Les bases de fonctions atomiques.

Il y a deux sortes de fonctions de bases qui sont d'un usage commun : Le premier type de bases est formé d'orbitales de type Slater (STO) [9] n, l et m qui sont des nombres quantiques principale effectif, secondaire et magnétique r, θ et φ sont les coordonnées sphériques définissant la position de l'électrons, $Y(\theta, \varphi)$ sont les harmoniques sphériques et ξ est l'exposant des Slater, s'inscrivent dans leur forme générale.

$$\chi_{n,l,m}^s(r, \theta, \varphi) = N \cdot r^{n-1} \cdot e^{-\xi r} \cdot Y(\theta, \varphi) \dots \dots \dots (21)$$

Le second type de bases est formé de gaussiennes (GTO), ont été proposées par Boys [10]. Ces fonctions sont des puissances de x, y, z multiplié par $\exp(-\alpha r^2)$, α étant une constante déterminant l'extension radiale de la fonction. Bien que les bases de Slater soient moins

facilement commodes d'utilisation pour des calculs numériques, elles présentent l'avantage de décrire raisonnablement les orbitales atomiques, elles sont de la forme.

$$\chi_{ijk}^G(x, y, z) = N \cdot x^i \cdot y^j \cdot z^k \exp(-ar^2) \dots \dots \dots (22)$$

Les bases gaussiennes, par contre ont une représentation des orbitales atomique assez pauvre car elles n'ont pas le comportement exact à l'origine (dérivée non nulle) ni aux grandes distances (décroissance trop rapide avec r) par contre leur intérêt est que toutes les intégrales impliquées dans les calculs peuvent être calculées explicitement sans recours à une intégration numérique. Pour compenser cette représentation incomplète des orbitales atomiques par les fonctions gaussiennes, on utilise des combinaisons linéaires de gaussiennes comme fonctions de bases. Ces fonctions sont appelées fonction gaussiennes contractées. Il y a une multitude de bases de gaussiens possibles pour effectuer un calcul **SCF** les plus communément utilisées sont celles développées par Pople et al [11]. La base plus simple est STO-3G encore appelée base minimale. Ceci signifie que les orbitales de type Slater sont représentées par trois fonctions gaussiennes.

Le niveau suivant développé par Pople et al [11], comprend les bases split-valence telles que (3-21G, 4-31G et 6-31G) où le premier nombre représente le nombre de gaussiennes utilisées pour représenter les orbitales 1s. Les orbitales de valence sont représentées par deux fonctions qui sont composées des nombres de gaussiennes donnée dans la seconde partie des deux numéros de la dénomination de la base. Ainsi la base 6-31G aura six gaussiennes pour l'orbitale 1s. Trois gaussiennes pour une fonction représentant l'orbitale 2s et 1s gaussienne pour l'autre fonction, et l'orbitale 2p aura aussi trois gaussiennes pour une des fonctions et une gaussienne pour l'autre. Pour une plus grande flexibilité on peut rajouter les fonctions de polarisation. La dénomination la plus ancienne pour l'ajout de ces fonctions de polarisation est l'ajout d'un astérisque sur la base en question par exemple 6-31G*, dans une désignation plus récente le caractère de la fonction ajoutée est explicitement donné 6-31G(d). La base 6-31 G* ou 6-31G (d) signifie qu'un jeu de fonction d a été ajouté à tous les atomes (sauf H) dans la molécule, alors que 6-31G** ou 6-31G (p, d), signifie qu'un jeu de fonctions P a été ajouté aux hydrogénéés et que des fonctions d ont été ajoutés aux Autres atomes.

Les démultiplications de la couche de valence on utilise plusieurs ensembles d'orbitales pour chaque sous-couche de valence. On peut la dédoubler (double zêta) « CC-PVDZ » en utilisant, par exemple, pour les atomes de la deuxième période, deux orbitales 2S et deux ensembles d'orbitales 2P. Des bases encore meilleures sont de qualité triple zêta « CC-PVTZ », quadruple zêta « CC-PVQZ » [12].

III.1.3. Calcul de certaines observables d'un système restreint à couches fermées.

III. 1.3.1. L'énergie.

Dans l'approximation LCAO, l'énergie électronique s'écrit :

$$E^{elec-SCF} = 2 \sum_{p=1}^{\omega} \sum_{q=1}^{\omega} H_{pq} D_{qp} + \sum_{p=1}^{\omega} \sum_{q=1}^{\omega} \sum_{s=1}^{\omega} D_{qp} D_{sr} [2\langle pq|rs\rangle - \langle pr|qs\rangle] \dots \dots \dots (23)$$

Si la base des orbitales atomiques utilisée était infinie, l'énergie serait l'énergie limite Hartree Fock. Comme nous l'avons mentionné, il faut ajouter le terme de répulsion nucléaire pour obtenir l'énergie totale. L'énergie de corrélation est la différence entre l'énergie totale exacte et cette énergie limite totale Hartree Fock. C'est en fait la minimisation de cette énergie totale qui guide l'optimisation de géométrie. Comme les atomes sont considérés au repos, il est fait abstraction de l'énergie de vibration toujours présente même à 0 K.

III.1.3.2. La densité électronique et les charges

La probabilité de trouver l'électron 1 dans un volume $d\vec{r}_1 d\omega_1$ autour de $\vec{r}_1 \omega_1$, de trouver l'électron 2 dans un volume $d\vec{r}_2 d\omega_2$ autour de $\vec{r}_2 \omega_2, \dots$, est définie par [13].

$$|\psi^{app}(\vec{r}_1 \omega_1, \vec{r}_2 \omega_2, \dots, \vec{r}_N \omega_N)|^2 \dots \dots \dots (24)$$

En intégrant sur le spin et sur toutes les coordonnées d'espace sauf une, puis en multipliant le résultat par le nombre d'électrons que comporte le système, nous obtenons la densité de probabilité de trouver un électron dans un élément de volume $d\vec{r}$ autour de \vec{r} , quel que soit son spin. Cette densité qui est aussi idéalement la densité électronique mesurée par les cristallographes s'exprime en termes d'orbitales moléculaires sous la forme :

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_{i=1}^{n_0} |\phi_i(\vec{r})|^2 \dots \dots \dots (25)$$

Alors qu'en utilisant le développement LCAO, elle se réécrit :

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_{p=1}^{\omega} \sum_{q=1}^{\omega} D_{qp} \chi_p^*(\vec{r}) \chi_q(\vec{r}) \dots \dots \dots (26)$$

L'intégration de la densité électronique sur tout le volume nous fournit le nombre total d'électrons du système. Dans l'analyse de Mulliken [14], On associe arbitrairement la moitié du nuage électronique d'une liaison à chaque centre et on obtient ainsi la portion de charge associée à chaque orbitale atomique et à chaque atome :

$$N = 2 \sum_{p=1}^{\omega} \sum_{q=1}^{\omega} S_{pq} D_{qp} = 2 \sum_{p=1}^{\omega} (SD)_{pp} = \sum_{p=1}^{\omega} q_p = \sum_{A=1}^M \sum_{p=1}^{\omega} q_p = \sum_{A=1}^M q_A \dots\dots\dots(27)$$

Où q_p est le nombre d'électrons attribués à l'orbitale atomique χ_p , q_A , le nombre d'électrons associés à l'atome A. la charge nette de tout atome A s'obtient alors en soustrayant q_A de la charge nucléaire Z_A .

III.1.3.3. Le moment dipolaire.

Le moment dipolaire est le premier terme significatif (à part le nombre d'électrons) de la distribution multipolaire des charges d'un système neutre. On l'évalue dans la méthode MO-LCAO-SCF grâce à la relation.

$$\vec{\mu} = - \left\langle \psi^{app} \left| \left\{ \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \right\} \right| \psi^{app} \right\rangle + \sum_{A=1}^M Z_A \vec{r}_A = - \langle \psi^{app} | \vec{\mu} | \psi^{app} \rangle + \sum_{A=1}^M Z_A \vec{r}_A \dots\dots\dots(28)$$

Où la première partie résulte des charges électroniques et la seconde des charges nucléaires.

En termes de fonctions atomiques, les composantes du moment dipolaire s'expriment :

$$\mu_i = -2 \sum_{p=1}^{\omega} \sum_{q=1}^{\omega} D_{qp} M_{pq}^i + \sum_{A=1}^M Z_A i_A \dots\dots\dots(29)$$

Avec $i=x, y, \text{ et } z$, i_A la $i^{\text{ème}}$ coordonnée du noyau A et où M_{pq}^i est l'intégral moment dipolaire dans la direction i :

$$M_{pq}^i = (\chi_p | i | \chi_q) \dots\dots\dots(30)$$

III.1. 4. La méthode post Hartree Fock.

Pour améliorer la représentation du système électronique issue de l'approximation de Hartree Fock plusieurs méthodes post Hartree Fock [15] ont été proposées.

Le but de ces méthodes est de prendre en compte la corrélation entre les électrons, qui ne l'est pas en utilisant une fonction d'onde ayant un seul déterminant. Les deux familles de méthodes qui ont été développées sont celles de l'interaction de configurations (CI) et la théorie des perturbations (Moller- Plesset). L'interaction de configuration est la combinaison linéaire du déterminant de Slater dans lesquels quelques orbitales occupées sont remplacées par les orbitales les orbitales inoccupées. Générant ainsi des configurations électroniques qui sont prises en compte lors du calcul. D'autre part dans la théorie de perturbation de Moller-Plesset [16] on partitionne l'hamiltonien total en deux, une partie H_0 qui a les fonctions propres du déterminant Hartree Fock et les valeurs propres et une partie perturbée V . L'énergie exacte est ainsi exprimée comme une somme de ces contributions. Ces deux

méthodes post-Hartree Fock corrigent les énergies Hartree Fock. On peut noter cependant que l'interaction de configuration est une méthode variationnelle contrairement à la méthode de *Moller –Plesset*. Ce qui implique que les énergies obtenues par interaction de configuration ne peuvent pas être inférieures à l'énergie varie alors que les énergies Calculées par méthode de *Moller –Plesset* peuvent l'être.

III.1.5. Méthode des pseudos potentiels de coeur

Tous les électrons d'un atome ne jouent pas le même rôle. Ceux des couches internes (électrons de coeur) ne participent pas directement aux liaisons chimiques, alors que c'est les électrons de la couche de valence sont les plus actifs. Il est parfois avantageux de remplacer les électrons de coeurs par des potentiels effectifs. En ne traitant explicitement que les électrons de valence on ne perd pratiquement aucune information sur les propriétés physicochimiques des molécules, mais l'on réduit de façon très significative le volume des calculs à effectuer, surtout si le système étudié contient des atomes lourds.

Dans le formalisme des pseudos potentiels de coeur [17] les électrons des couches internes sont simulés par un opérateur mono-électronique appelé pseudo potentiel. Un avantage supplémentaire des pseudos potentiels est que les effets relativistes peuvent être introduits dans le pseudo potentiel lui-même et de ce fait, un programme moléculaire non relativiste peut être utilisé pour le calcul des molécules contenant des atomes des quatrième et cinquième lignes de la classification de Mendeleïev.

III.1.6. Méthode de la fonctionnelle de la densité

En 1964, Hoenberg et Kohn [18] ont montré qu'il existe une fonctionnelle universelle permettant de calculer l'énergie d'un système quantique à N particules à partir de la densité :

$$\rho(r) = \Psi^*(r)\Psi(r) \dots\dots\dots(31)$$

Pour un potentiel donné $V(r)$, l'énergie de l'état fondamental est :

$$E[\rho] \equiv \int v(r)\rho(r)dr + F[\rho] \dots\dots\dots(32)$$

Pour un système constitué d'électrons et de noyaux, $V(r)$ correspond à L'attraction coulombienne électron-noyaux et $F[\rho]$ à la somme des contributions des énergies cinétiques, coulombienne d'échange et de corrélation électron-électron. Il est possible de réécrire cette équation sous la forme :

$$E[\rho] \equiv \int v(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + G[\rho] \dots\dots\dots (33)$$

$$G[\rho] = T[\rho] + E_{xc}[\rho] \dots\dots\dots (34)$$

$T(\rho)$ est la contribution de l'énergie cinétique et $E_{XC}[\rho]$ l'énergie d'échange-corrélation. Pour une densité uniforme, on montre que

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}(\rho(r))dr \dots\dots\dots (35)$$

Où $E_{xc}(\rho)$ est l'énergie d'échange et de corrélation par électron appartenant à un gaz d'électron de densité uniforme ρ . Si la densité présente des fluctuations on développe $E_{xc}(\rho)$ en série ce qui fait apparaître des corrections dépendant des gradients de la densité. Pour un système à N électrons, *Kohn* et *Sham* ont dérivé une expression variationnelle qui permet de calculer la densité à partir d'orbitales [19]. Si l'on représente la fonction d'onde du système par un déterminant construit sur N spin orbitales orthonormées Φ_i alors :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \Phi_i^*(r)\Phi_i(r) \dots\dots\dots (36)$$

L'application du principe variationnel à l'équation (3) conduit à un système de N équations couplées :

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + \varphi(r) + v_{xc}(\rho(r)) \right\} \Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i \dots\dots\dots (37)$$

Similaires aux équations Hartree Fock et appelées équations de *Kohn-Sham* avec

$$\varphi(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \text{ et } v_{xc}(\rho(r)) = \frac{\delta}{\delta\rho(r)} (\rho(r)\varepsilon_{xc}(\rho(r))) \dots\dots\dots (38)$$

Le problème crucial à résoudre est la détermination de la fonctionnelle $v_{xc}(\rho(r))$ pour laquelle il n'existe pas d'expression analytique.

III.1.7. Méthodes semi-empirique.

Une méthode semi-empirique est une méthode dans laquelle une partie des calculs nécessaire aux calculs Hartree-Fock est remplacé par des paramètres ajustés sur des valeurs expérimentales (l'hamiltonien est toujours paramètre par comparaison avec des composés références) En générale toutes ces méthodes sont très précisés pour les familles De produits donnés voisins de celles utilisées pour la paramétrisation (*CNDO*, *MINDO/3*, *NDDO*, *INDO*, *AM1*, *PM3* et *PM6*) [20-25].

III.2.Méthodes de calcul des polarisabilités α et des hyperpolarisabilités β et γ

Du point de vue de la mécanique quantique, une réponse non linéaire à un champ de radiation optique peut être considérée comme une interaction où les niveaux d'énergie sont fortement mélangés par la radiation incidente par opposition aux interactions avec un champ faible qui ne peuvent donner lieu qu'à des transitions entre niveaux essentiellement statiques. Lorsqu'un champ électrique est appliqué, l'hamiltonien de la molécule doit inclure cette perturbation pour décrire correctement les propriétés : $H(E) = H_0 + EH'$

Et l'énergie du système est donnée par :

$$E(E) = \langle \psi(E) | H_0 - \mu E | \psi(E) \rangle \dots \dots \dots (39)$$

Où μ est l'opérateur du moment dipolaire.

Nous devons maintenant définir la nature de cet élément perturbateur, H' . Un cristal organique ou un polymère solide, est généralement un milieu non conducteur et non aimanté où les électrons sont vus comme étroitement liés aux noyaux. Dans un tel milieu, l'interaction de la lumière avec les molécules est assimilable à ce qui se passe dans un diélectrique soumis à un champ électrique. La distribution induite par le champ peut être exprimée en termes du dipole induit, d'où le nom d'approximation dipolaire. Le champ appliqué polarise les molécules dans le milieu et induit un moment dipolaire μ_{ind} donnée par : $\mu_{ind} = -e.r$

Où e est la charge électronique et r est le vecteur position de la charge sur laquelle agit le champ. Dans les limites d'une faible polarisation introduite par des champs électriques relativement peu intenses, l'énergie E d'un système peut se développer en série de Taylor par rapport à un champ électrique E [23].

$$E(E) = E_0 + \left(\frac{\partial E}{\partial E}\right)_0 E + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial E^2}\right)_0 E^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^3 E}{\partial E^3}\right)_0 E^3 + \frac{1}{24} \left(\frac{\partial^4 E}{\partial E^4}\right)_0 E^4 + \dots \dots \dots (40)$$

Si nous prenons la dérivée de l'énergie par rapport à ce champ électrique, nous obtenons la relation suivante :

$$\frac{\partial E(E)}{\partial E} = \left(\frac{\partial E}{\partial E}\right)_0 + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial E^2}\right)_0 E + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^3 E}{\partial E^3}\right)_0 E^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^4 E}{\partial E^4}\right)_0 E^3 + \dots \dots \dots (41)$$

En partant de l'énergie du système et en utilisant le théorème de Hellman-Feynman [23, 24], la dérivée première de l'énergie en fonction du champ électrique est également donnée par :

$$\frac{\partial E(E)}{\partial E} = \frac{\partial \langle \psi(E) | H_0 - \mu \cdot E | \psi(E) \rangle}{\partial E} = \langle \psi(E) | \frac{\partial H_0 - \mu \cdot E}{\partial E} | \psi(E) \rangle \dots \dots \dots (42)$$

$$= \langle \psi(E) | -\mu | \psi(E) \rangle = - \langle \mu \rangle$$

En appliquant ce théorème, nous obtenons :

$$\langle \mu \rangle = - \left(\frac{\partial E}{\partial E} \right)_0 - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial E^2} \right)_0 E - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^3 E}{\partial E^3} \right)_0 E^2 - \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^4 E}{\partial E^4} \right)_0 E^3 + \dots \dots \dots (43)$$

Dans le chapitre II, nous avons vu que le moment dipolaire induit qui est relié à la polarisation macroscopique est donné par :

$$\mu = \mu_0 + \alpha \cdot E + \beta \cdot E^2 + \gamma \cdot E^3 + \dots \dots \dots (44)$$

La comparaison des relations III.34 et III.35 donne :

$$\mu_0 = - \left(\frac{\partial E}{\partial E} \right)_0 \dots \dots \dots (45)$$

$$\alpha = - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial E^2} \right)_0 = \left(\frac{\partial \mu}{\partial E} \right)_0 \dots \dots \dots (46)$$

$$\beta = - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^3 E}{\partial E^3} \right)_0 = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial E^2} \right)_0 \dots \dots \dots (47)$$

$$\gamma = - \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^4 E}{\partial E^4} \right)_0 = \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^3 \mu}{\partial E^3} \right)_0 \dots \dots \dots (48)$$

Nous obtenons comme expression finale de l'énergie totale en présence d'un champ électrique :

$$E(E) = E_0 - \sum_{i=1}^3 \mu_i \cdot E_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^3 \alpha_{ik} \cdot E_k \cdot E_i - \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^3 \sum_{j=1}^3 \beta_{ijk} \cdot E_{i=1} \cdot E_{k=1} \cdot E_{j=1} + \dots \dots \dots (49)$$

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger ne peut être obtenue que pour des systèmes hydrogénoïdes. Pour des systèmes à plusieurs électrons, la méthode variationnelle et la théorie des perturbations indépendantes du temps sont deux techniques qui permettent d'obtenir des solutions approchées. En présence d'un champ extérieur, la méthode variationnelle donne lieu aux équations de Hartree-Fock couplées au méthode du champ fini (finite field-FF) et aux équations de Hartree-Fock couplées perturbées (coupled-perturbed Hartree-Fock-CPHF). La méthode de perturbation (indépendante ou dépendante du temps) donne naissance à la méthode des sommes sur les états (Sum Over States-SOS) et à la méthode des perturbations dépendantes du temps.

III.2.1.Méthode variationnelle.

Dans cette méthode, le calcul de la polarisabilité et des hyperpolarisabilités se fait par dérivation numérique (méthode du champ fini) ou analytique (équations de Hartree-Fock couplées perturbées) de l'énergie totale ou du moment dipolaire en fonction du champ électrique.

III.2.2. Méthode du champ fini (FF).

De manière générale, les équations de hartree-fock sont résolues en utilisant l'hamiltonien non relativiste de l'état fondamental H_0 plus un terme qui tient compte de l'interaction entre le champ électrique et les électrons du système EH' . Cette énergie d'interaction peut s'exprimer en termes de moment dipolaire sous certaines conditions :

$$E.H' = -E.\mu \dots\dots\dots(50)$$

L'approximation du dipole électrique utilisée tout au long de cet exposé nous permet de simplifier le problème mathématique tout en préservant l'essentiel de la physique. Elle n'est cependant valable que si les longueurs d'onde qui apparaissent sont beaucoup plus grandes que les dimensions atomiques. L'hamiltonien total du système comprenant tous les électrons(i) et tous les noyaux(A) devient ainsi :

$$H = H_0 + E \left[\sum_{i=1}^N r_i - \sum_{A=1}^M Z_A \cdot r_A \right] \dots\dots\dots(51)$$

Où H_0 est l'hamiltonien du système en l'absence du champ électrique.

Dans l'approximation "Linear Combination of Atomic Orbitals" (LCAO), l'opérateur de Fock en présence d'un champ électrique devient:

$$F_{pq}(E) = H_{pq} + \sum_i \sum_r \sum_s C_{ir} \cdot C_{is} \{2(pq/rs) - (pr/qs)\} + M_{pq}(E) \dots\dots\dots(52)$$

Où $M_{pq}(E) = \langle \chi_p | r | \chi_q \rangle E$ sont des intégrales moments représentant les interactions électron-champ.

La méthode du champ fini à été introduite pour la première fois par Cohen et Roothaan [26]. Le principe de la méthode est d'obtenir les composantes du tenseur de polarisabilité α_{ij} et des tenseurs d'hyperpolarisabilités β_{ijk} et γ_{ijkl} par dérivations numériques successives du moment dipolaire ou de l'énergie totale par rapport aux composantes du champ électrique dans la limite d'un champ nul .En pratique, des champs électriques de

l'ordre de 10^{-3} u.a. dans les directions x,y et z sont appliqués au système étudié. En effet, des études antérieures ont montré que ces valeurs de champ sont un bon compromis entre l'imprécision des dérivations successives du moment dipolaire et le fait que les champs utilisés soient proches de Zéro[27].

Nous savons que la polarisabilité α est reliée aux composantes de son tenseur de la manière suivante :

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \dots\dots\dots(53)$$

Les composantes longitudinales α_{xx}, α_{yy} et α_{zz} sont obtenues, soit par dérivation du moment dipolaire :

$$\alpha_{ii} = \frac{\partial \mu_i(E_i)_0}{\partial E_i} = \frac{\mu_i(E_i) - \mu_i(-E_i)}{2E_i} \dots\dots\dots(54)$$

Soit par la dérivée seconde de l'énergie totale :

$$\alpha_{ii} = -\frac{\partial^2 E_0(E_i)_0}{\partial E_i^2} = -\frac{E_0(E_i) - 2E_0(0) + E_0(-E_i)}{E_i^2} \dots\dots\dots(55)$$

Quant à la première hyperpolarisabilité β , elle est définie par les relations suivantes :

$$\beta = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2} \dots\dots\dots(56)$$

$$\text{Où : } \beta_i = \beta_{iii} + \frac{1}{3} \sum_{i \neq j} (\beta_{jii} + 2\beta_{ijj})$$

Les composantes β_{iii} et β_{ijj} du tenseur de première hyperpolarisabilité sont obtenues, soit comme la dérivée seconde du moment dipolaire :

$$\beta_{iii} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mu_i}{\partial E_i^2} \right)_0 = \frac{\mu_i(E_i) - 2\mu_i(0) + \mu_i(-E_i)}{2E_i^2} \dots\dots\dots(57)$$

$$\beta_{ijj} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mu_i}{\partial E_j^2} \right)_0 = \frac{\mu_i(E_j) - 2\mu_i(0) + \mu_i(-E_j)}{2E_j^2} \dots\dots\dots(58)$$

Soit comme la dérivée troisième de l'énergie totale :

$$\beta_{iii} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^3 E_0}{\partial E_i^3} \right)_0 = -\frac{E_0(3E_i) - E_0(-3E_i) - 3[E_0(E_i) - E_0(-E_i)]}{16E_i^3} \dots\dots\dots(59)$$

$$\beta_{ijj} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^3 E_0}{\partial E_i \partial E_j^2} \right)_0 =$$

$$= - \frac{E_0(E_i + E_j) + E_0(E_i - E_j) - E_0(-E_i + E_j) - E_0(-E_i - E_j) - 2[E_0(E_i) - E_0(-E_j)]}{4E_i E_j^2} \dots\dots\dots(60)$$

Le théorème de Hellmann-Feynman, nous donne la possibilité de calculer la polarisabilité et les hyperpolarisabilités de deux manières équivalentes : la première fait intervenir les dérivées de l'énergie totale du système, la deuxième, les dérivées du moment dipolaire. Pour des raisons de précisions numériques, dériver le moment dipolaire est de loin préférable. En effet, pour éviter la perte des chiffres significatifs, il vaut mieux utiliser les dérivées d'ordre le plus bas possible. La méthode FF a l'avantage de prendre en considération de manière auto-consistante la présence réelle du champ électrique.

Comme le moment dipolaire, la première hyperpolarisabilité possède un caractère vectoriel. La méthode EFISHG (Electric Field Induced second Harmonic Generation) donne accès à la projection du vecteur $(\beta_x, \beta_y, \beta_z)$ sur le vecteur moment dipolaire :

$$\beta_{vec} = \frac{\mu_x \beta_x + \mu_y \beta_y + \mu_z \beta_z}{|\mu|} \dots\dots\dots(61)$$

Dans le cas de champs statiques, les différentes composantes sont données par les expressions :

$$\beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz} \dots\dots\dots(62)$$

$$\beta_y = \beta_{xyx} + \beta_{yyy} + \beta_{yzz} \dots\dots\dots(63)$$

$$\beta_z = \beta_{xzx} + \beta_{yzx} + \beta_{zzz} \dots\dots\dots(64)$$

Alors que $|\mu|$ représente la norme du moment dipolaire. Une autre quantité est la norme de ce vecteur $(\beta_x, \beta_y, \beta_z)$ que nous avons dénommée β_{tot} conformément à la nomenclature adoptée par [28 -30]. Il est toutefois important de signaler ici que l'optique non linéaire est un domaine qui se distingue par son nombre de notations / conventions aussi différentes que similaires les unes des autres. Ainsi, la quantité exprimée en (61) porte aussi parfois le nom de $\beta_{||}$ alors que β_{vec} est aussi utilisé pour la norme de $(\beta_x, \beta_y, \beta_z)$.

III.3. Méthodes empirique QSAR

Les polarizabilités sont souvent utilisés dans les études QSAR, où l'objectif est de donner une estimation fiable et rapide de $\langle \alpha \rangle$. Les calculs DFT de la polarisabilité sont prohibitifs même pour les molécules simples, dans un contexte QSAR une estimation rapide ressemble au moins rigoureux mais procédures fiables $\langle \alpha \rangle$.

La référence définitive dans ce domaine est donnée par K. J. Miller [31]. Il a souligné la nécessité de tenir compte de l'environnement atomique dans les calculs moléculaires, et cela est généralement effectué par affectation des paramètres dans laquelle chaque atome est caractérisé par son état d'hybridation atomique. Miller et Savchik [32] ont proposé une forme fonctionnelle :

$$\langle \alpha \rangle = 4\pi\epsilon_0 \frac{4}{N} \left(\sum_A \tau_A \right)^2 \dots\dots\dots (65)$$

où τ_A est une composante d'hybridation pour chaque atome dans un état donné d'hybridation.
 N est le nombre total d'électrons.

BIBLIOGRAPHIE :

- [1] E. Schrödinger, *Ann.Physik.* 79,361(1926).
- [2] M.Born et J.Oppenheimer, *Ann.Physik.* 84,571(1927).
- [3] D.R.Hartree, *Proc.Cambridge Phil.Soc.Math.Phys.Sci.*24,328(1928).
- [4] V.Fock, *Z.Physic.* 61,126(1930).
- [5] J.C.Slater, *Phys.Rev.*34, 1293(1929).
- [6] W.Pauli, *Z.Physic.*31,765(1925).
- [7] G.G.Hall.*Proc.Roy.Soc.*(LONDON) A205,541(1951).
- [8] C.C.J.Roothaan,*Rev.Mod.Phys.*23,69 (1951).
- [9] J.C.Slater, *Phys.Rev.*36, 57 (1930).
- [10] S.F.Boys, *Proc.Roy.Soc.(london)* A200,542(1950).
- [11] W.J.Heher, R.F.Stewart, et J.A.Pople, *J. Chem .Phys.*51, 2657 (1969).
- [12] H.S. Nalwa (Eds.), Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices, Nonlinear Optical Materials, vol. 9, Academic Press, New York, 2001.
- [13] R.Mcweeny et B.T.Sutcliffe, Methods Of Molecular Quantum Mechanics, (Academic Press, LONDON, 1969)
- [14] R.S.Mulliken, *J.Chem.Phys.*23, 1833(1955).
- [15] J. Rodney, f. Bartlett and J. stanton, Applications Of Post- Hartree- Fock Methods, *Tutorial.* 65-169 (1994).
- [16] F. A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, John Wiley & Sons, Inc. New York, 5^{eme} edition, 1052, (1988).
- [17] G. Frenking, I. Antes, M. Boehme, S. Dapprich, A. W. Ehlers, V. Jonas, A. Neuhaus, M.Otto, R. Stegmann, A. Veldkamp, F. V. S. YBOISHCHIKOV, Pseudo Potential Calculations Of Transition Metal Compounds Scope And Limitations, 63- 143 (1996).
- [18] J. Libero, Bartolotti, K. Flurchick, An Introduction To Density Functional Theory.187-216 (1995).
- [19] F. Matthias Bickelhaupt, E. J. Baerends, Kohn-Sham Density Functional Theory Predicting And Understanding Chemistry, 1- 86 (2000).
- [20] J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* 45,81(1990).
- [21] J. J. P. J. Stewart, *Comput. Chem.* 10, 209(1989) .
- [22] M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart. *J. Am.Chem. Soc.*, 107, 3902 (1985).

- [23] A.D.Buckingham et B.Orr, *Quart.Rev.Chem.Soc.*21, 195(1967)
- [24] R .P.Feynman, *Phys.Rev.*56,340(1939).
- [25] J.J.P. Stewart, MOPAC2009, Stewart Computational Chemistry, Version 9.310L web:
[http: // Open mopac.net](http://Openmopac.net).
- [26] H.D.Cohen et C.C.J.Roothaan, *J.Chem.Phys.* S34,43, (1965).
- [27] V.P. Bodart, Thèse De Doctorat, Facultés Universitaires Notre-Dame De La Paix, Namur (1987).
- [28] D.R. Kanis, M.A. Ratner, T.J. Marks, *Chem Rev*, 94,195(1994)
- [29] D. S.Chemla, J.Zyss, Eds. *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*; Academic Press: New York, 1987; Vol.1, Chapter II-1.
- [30] F. Meyers, S.R. Mader, B.M. Pierce, J.L. Bredas, *J. Am.Chem. Soc.* 116, 10703 (1994).
- [31] K.J. Miller, *J. Am.Chem. Soc.*112, 8533(1990).
- [32] K.J. Miller, J.A. Savchik, *J. Am.Chem. Soc.* .101,7206(1979).

CHAPITRE IV

Etude comparative de la cinétique d'isomérisation
entre trois dérivés du polyacétylène
par diverses techniques

INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous avons utilisé les méthodes de la chimie quantique, pour la détermination de certains paramètres des réactions d'isomérisations cis-trans du polyacétylène substitué par des halogènes. Les chemins adoptés pour accéder à ces paramètres été le calcul des énergies d'activation et par conséquent la déduction qualitative des constantes de vitesses, à travers la recherche des états de transition en explorant les intermédiaires lors du passage du processus d'isomérisation du cis au trans.

Notre étude vise à assembler le maximum d'information sur les changements produits aux niveaux structural et électronique provoqué par des mouvements de rotation, torsion, et conversion lors de la réaction d'isomérisation cis-trans d'une part, ainsi que l'influence des différents substituants sur ces paramètres.

Sur le plan théorique, la réalisation des différents états de transition sur plusieurs conformations géométriques ne sera pas claire si nous ne disposons pas d'une conception précise sur la structure et la stabilité du point de vue énergétique de ces conformations, c'est pour cette raison que nous avons utilisé les moyens de la chimie quantique afin d'apporter une contribution aux nombreuses insuffisances du polyacétylène substitué (PAs) sur le plan théorique, notamment :

- a) Choix des méthodes et des bases de calcul adéquates.
- b) L'étude de la géométrie des différents conformères, où nous avons déterminer les paramètres géométriques (longueur de liaison, BLA, l'angle de valence et dièdres).
- c) L'influence des dopants (F, Cl et I) sur la stabilité des molécules.
- d) L'analyse topologique des charges pour les différentes conformations.
- e) Etude de la stabilité thermodynamique des molécules substituées par la mécanique moléculaire (MM+).
- f) Etude de la contribution des différents facteurs à l'énergie stérique totale.
- g) Recherche des produits intermédiaires et des énergies d'activations correspondantes aux molécules aux molécules $C_{10}H_6X_6$ (X=H,Cl, F, et I).

IV.1. Etude de la géométrie et des propriétés électroniques des différentes conformations du polyacétylène (PA).

L'étude géométrique et les propriétés électroniques des systèmes hautement conjugués, tel que le polyacétylène qui représente l'objet principal de notre recherche, sont le sujet qui a le plus suscité l'intérêt de plusieurs théoriciens et expérimentateurs, en raison de leurs propriétés électriques et optiques considérables. Pour ce faire, nous avons consacré la première partie de ce chapitre à l'étude de quelques structures de polyacétylène à l'état neutre, où la chaîne moléculaire constituée seulement de carbones et d'hydrogènes, ainsi que dans l'état substitué où les atomes d'hydrogènes sont remplacés partiellement par des halogènes fluore, chlore et iode.

Le monomère schématisé dans la [figure 1](#) donne deux conformères possibles, le conformer cis et le conformer trans. Ces molécules ont été étudiées théoriquement à l'état fondamental non substituées par plusieurs chercheurs [1-3], par la suite d'autres équipes B. Champagne [4, 5], M. Nakano [6], T.L. Fonseca [7] ont étudiés les propriétés optiques et électrique de ces dernières substituées par différents groupements donneur/accepteur.

L'objectif de cette partie est d'étudier les conformères représentés dans la [figure 1](#), où nous déterminons les paramètres géométriques (longueurs de liaison, angles) à partir d'un calcul d'optimisation géométrique, étudié la stabilité de ces molécules et leurs conformères par le calcul de leurs énergies totales, déterminer le gap énergétique $\Delta E_{(HOMO-LUMO)}$ et enfin une analyse topologiques globale sur les charges.

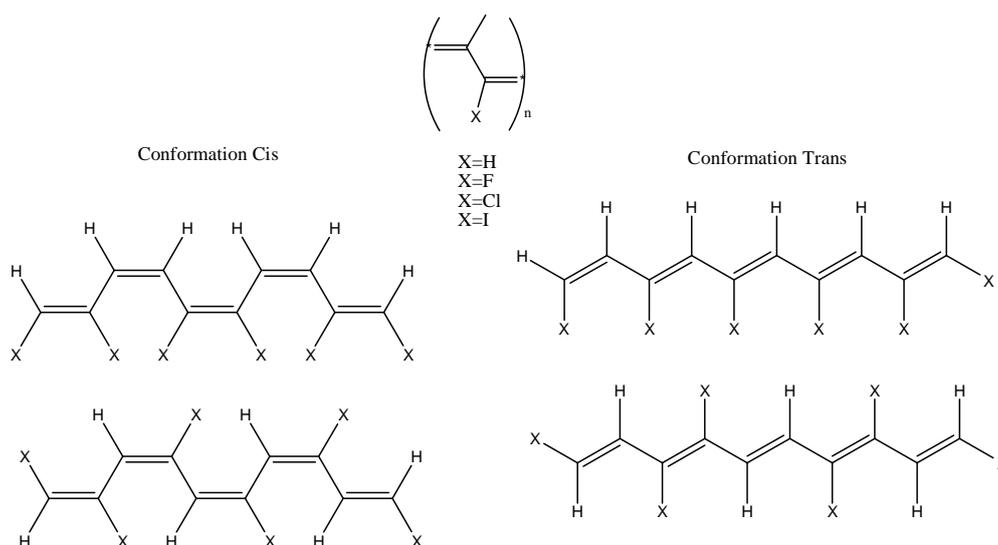


Figure .1 : Les différentes structures géométriques du polyacétylène.

IV.1.1. Géométrie des différentes structures du polyacétylène non substitué et substitué par les méthodes HF et DFT.

IV.1.1.1. Etude des conformations cis et trans des molécules C_6H_8 , C_8H_{10} et $C_{10}H_{12}$.

Les structures moléculaires ont été optimisées en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) avec la corrélation d'échange B3LYP, Hartree-Fock (RHF) et MP2 au niveau 6-31G. La contrainte imposée au système est que les forces résiduelles soient inférieures à 10^{-5} a.u. (tight keyword) en utilisant Gaussian 03 [8].

Nous considérons l'étude des polyenes linéaire. En premier nous présentons les résultats de calcul des énergies totales moléculaire et des orbitales frontières HOMO et LUMO.

a)- Etude de la stabilité.

Les calculs des énergies des molécules cis/trans C_6H_8 , C_8H_{10} et $C_{10}H_{12}$ à l'aide des méthodes HF, B3LYP et MP2 au niveau 6-31G sont données au [tableau \(1\)](#), ces derniers résumant les résultats concernant la stabilité des molécules déterminée à partir de l'énergie totale E_{TOTAL} de chaque molécule et l'écart énergétique orbitales E_{gap} .

L'analyse des résultats obtenus dans le [tableau \(1\)](#) montre que les conformations les plus stables des deux molécules hexatriene et octatetraene, sont les conformations all-trans, ceci est en bon accord avec les mesures thermochimiques [9]. L'écart des énergies relatives enregistré entre les conformation cis/trans de l'hexatriene et de l'octatetraene pour la méthode HF est de 2 et 4 Kcal/mol successivement, il est intéressant de noter que la méthode MP2 donne des écarts énergétique de valeurs 1.94 et 3.42 Kcal/mol très proches des valeurs trouvées par les méthodes HF et DFT. De même l'écart énergétique des orbitales frontières HOMO et LUMO des conformations trans est plus petit que celui calculé pour la conformation cis. Cependant, la méthode B3LYP a donnée une estimation E_{gap} des deux conformations cis est trans beaucoup plus petite que les méthodes HF et MP2, les valeurs respectives sont 4.52eV pour la conformation cis et 4.47eV pour la conformation trans.

La diminution de ce gap est due aux énergies totales considérées lors du calcul. Nous remarquons également que l'effet de la corrélation électronique est considérable pour la même conformation la valeur mesurée pour le cis- C_6H_8 est de 14eV. Toutefois cette corrélation électronique est quasiment insignifiante en allant de la conformation cis vers la trans.

Tableau 1 : Energie totale E_{TOTAL} (eV) et E_{gap} des conformations cis /trans des molécules C_6H_8 , C_8H_{10} et $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ calculées par HF, B3LYP et MP2 au niveau 6-31G.

Molécules	Méthodes	E_{TOTAL} (eV)	E_{gap} (eV)
Cis- C_6H_8	HF	-6305.53769	10.71
	B3LYP	-6349.72182	4.52
	MP2	-6319.87672	10.29
Trans- C_6H_8	HF	-6305.62166	10.61
	B3LYP	-6349.80383	4.47
	MP2	-6319.94737	10.20
Cis- C_8H_{10}	HF	-8396.96277	9.85
	B3LYP	-8455.54265	3.88
	MP2	-8416.065773	9.39
Trans- C_8H_{10}	HF	-8397.13758	9.66
	B3LYP	-8455.71470	3.78
	MP2	-8416.21418	9.20
Trans- $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$	HF	-10488.65577	9.03
	B3LYP	-10561.63401	3.32
	MP2	-10512.48845	8.53
Cis- $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$	HF	-10488.11093	9.79
	B3LYP	-10561.00996	3.03
	MP2	-10512.06317	9.51

b)- Géométries et conformation :

Les résultats obtenus des géométries optimisées des molécules cis-C₆H₈ et trans-C₆H₈ (figure.2) à l'aide des méthodes HF, B3LYP et MP2 au niveau théorique 6-31G sont regroupés dans le tableau 2, nous présentant les différentes longueurs de liaisons C-C /C=C, les angles de valence et les angles dièdres pour une symétrie moléculaire C_{2v}.

Comme la géométrie est un facteur important dans le calcul des propriétés électroniques, les paramètres structuraux des molécules ont été optimisée pour la base standard considérée, notre but n'est pas d'analyser l'évolution des longueurs de liaison et des angles de valence en fonction de la base. L'analyse des résultats du tableau 2 montre que les distances et les angles sont presque identiques pour les deux molécules et en bonne corrélation avec les structures caractérisées par la diffraction des électrons de Traetteberg [10-11], toute fois la différence des longueurs des liaisons (C=C) terminal, (C=C) central, C-C, (C-H) terminal et (C-H) central de la conformation trans-C₆H₈ calculées au niveau HF/6-31G par rapport à la structure de Traetteberg sont respectivement : 0.008, 0.033, 0.003 0.028 et 0.026 Å°. Les mêmes résultats peuvent être observés pour les angles de valence C₁=C₂-C₃ et C₃=C₄-C₅ où la différence est comprise entre 0.2° et 2.7°, de même pour les angles (C₁=C₂-H₃) terminal et (C₄=C₃-H₄) central ou la différence est 2.3 et 4.4°. Pour la conformation cis-C₆H₈ la différence des longueurs des liaisons (C=C) terminal, (C=C) central, C-C, (C-H) terminal et (C-H) central sont respectivement : 0.007, 0.025, 0.000, 0.017, 0.014 Å°, pour les angles de valences terminal (C₁=C₂-H₃) et central (C₄=C₃-H₄) la différence calculée est de 1.4° et 1.2°. Nous voyons donc à ce niveau d'investigation qu'il existe une plus grande aptitude à la délocalisation dans les formes trans que dans la forme cis.

L'introduction de la corrélation électronique produit le même genre d'effet sur les longueurs des liaisons CC observé lors des calculs HF et B3LYP, elle provoque un allongement plus exalté des liaisons C=C centrales que ceux terminales. L'utilisation des méthodes HF, B3LYP et MP2 au niveau théorique 6-31G montrent clairement que les deux structures sont planes.

Tableau 2 : Principaux paramètres géométries des molécules Cis-C₆H₈ et Trans-C₆H₈ optimisées par les méthodes HF, B3LYP et MP2 au niveau 6-31G.

Paramètres	Trans-C ₆ H ₈				Cis-C ₆ H ₈			
	6-31G				6-31G			
	HF	B3LYP	MP2	Exp ^a	HF	B3LYP	MP2	Exp ^b
C ₂ -C ₃	1.460	1.452	1.468	1.457	1.462	1.454	1.471	1.462
C ₁ =C ₂	1.329	1.347	1.360	1.337	1.329	1.348	1.360	1.336
C ₃ =C ₄	1.334	1.356	1.366	1.367	1.337	1.359	1.369	1.362
C ₁ -H ₁	1.072	1.085	1.089	1.103	1.073	1.085	1.089	1.090
C ₁ -H ₂	1.075	1.087	1.091	1.103	1.075	1.087	1.092	1.090
C ₃ -H ₄	1.077	1.091	1.097	1.103	1.076	1.089	1.095	1.090
C ₁ =C ₂ -C ₃	124.4	124.5	124.2	121.7	123.5	123.6	123.2	122.1
C ₃ =C ₄ -C ₅	124.2	124.3	124.0	124.4	127.1	127.0	126.7	125.9
C ₅ =C ₆ -H ₇	121.7	121.8	121.8	120.5	121.7	121.9	121.9	124.0
C ₃ =C ₄ -H ₅	119.4	119.0	119.0	120.5	117.7	117.7	117.8	124.0
C ₁ =C ₂ -H ₃	119.3	119.2	119.2	117.0	118.7	118.6	118.5	116.9
C ₄ =C ₃ -H ₄	119.4	119.0	119.0	115.0	117.7	117.7	117.8	118.0
C ₁ =C ₂ -C ₃ =C ₄	180.0	180.0	180.0	-----	180.0	180.0	180.0	-----

(a) Référence [9] et (b) Référence [10]

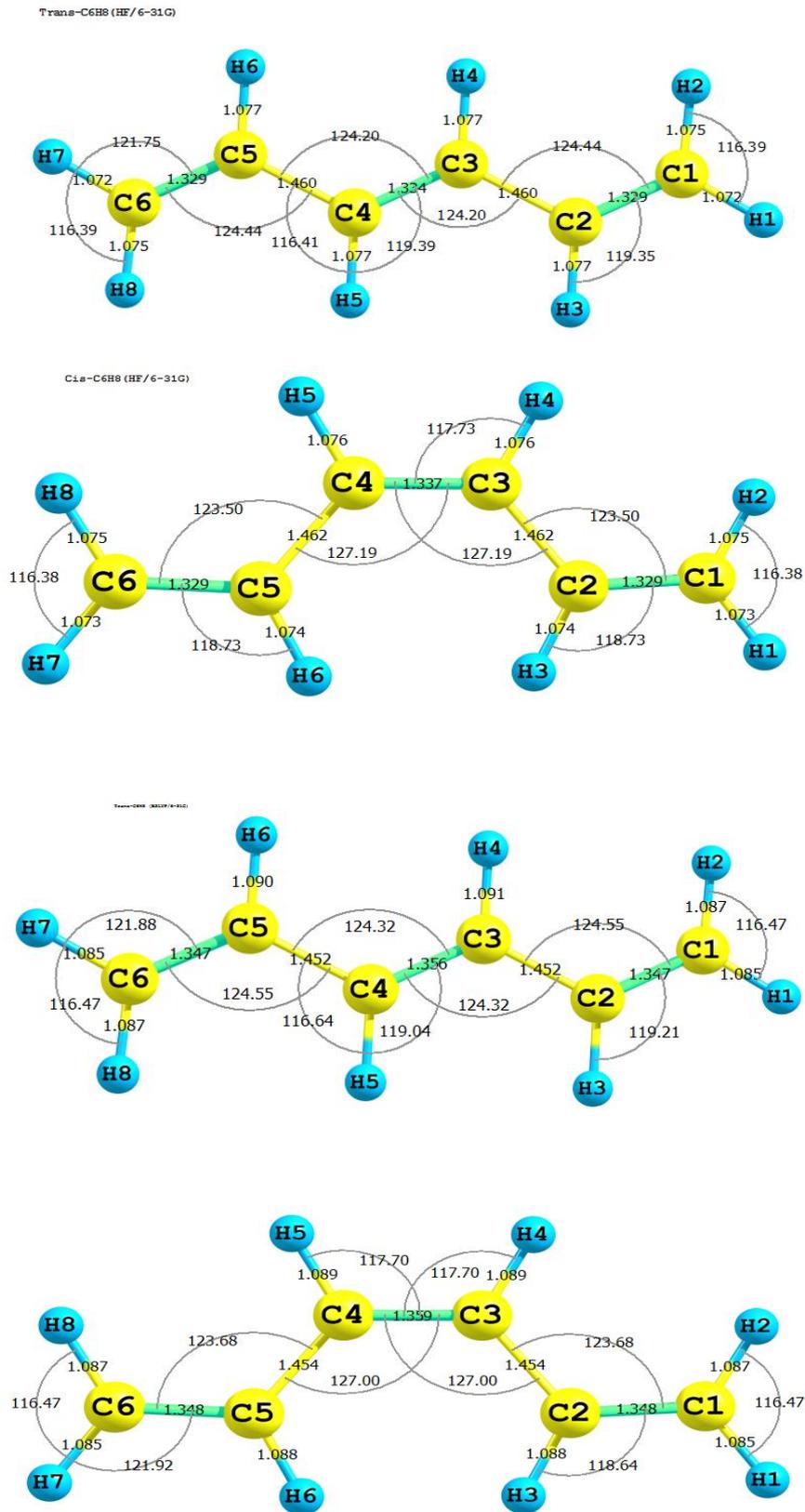


Figure 2 : Représentation schématique des structures optimisées trans/cis (1,3,5-hexatriene) au niveau HF/6-31G et B3LYP/6-31G.

c)- Analyse des charges atomiques.

Le calcul d'optimisation effectué pour la conformation cis/trans de la molécule C₆H₈, donne la distribution des charges atomiques totales le long de la chaîne linéaire (tableau 3).

Les résultats indiquent que les charges négatives obtenues par les méthodes HF, DFT et MP2 au niveau 6-31G sont fortement localisée sur les atomes de carbones, par contre tous les hydrogènes portent des charges positives. Pour la conformation trans-C₆ H₈ les valeurs des charges négatives sur les atomes de carbones terminale (C₁=C₂)/(C₅=C₆) sont plus exalté que leurs analogue de la conformation cis-C₆ H₈. De la localisation des charges sur les atomes ,il est évident qu'en plus du σ -charge transfert de l'hydrogène au carbone il y a un complexe Π -charge transfert, C₂ agissant en tant que donneur, C₁, H₁, H₂ et H₃ des accepteurs. Le C₂ joue ainsi un double rôle. On observe également que les valeurs des charges atomiques varient en fonction de la longueur de la chaîne linéaire (table 4).

Tableau 3 : Charges atomiques totales des molécules Cis-C₆H₈ et Trans-C₆H₈ optimisées par les méthodes HF, DFT et MP2 au niveau 6-31G.

Charges atomiques	Cis-C ₆ H ₈			Trans-C ₆ H ₈		
	6-31G			6-31G		
	HF	B3LYP	MP2	HF	B3LYP	MP2
C ₁	-0.376	-0.314	-0.373	-0.380	-0.316	-0.376
C ₂	-0.126	-0.048	-0.137	-0.134	-0.065	-0.144
C ₃	-0.198	-0.138	-0.198	-0.182	-0.116	-0.184
C ₄	-0.198	-0.138	-0.198	-0.182	-0.116	-0.184
C ₅	-0.126	-0.048	-0.137	-0.134	-0.065	-0.144
C ₆	-0.376	-0.314	-0.373	-0.380	-0.316	-0.376
H ₁	0.167	0.129	0.170	0.167	0.129	0.169
H ₂	0.166	0.129	0.167	0.164	0.127	0.165
H ₃	0.184	0.124	0.186	0.182	0.122	0.185
H ₄	0.182	0.119	0.185	0.183	0.120	0.185
H ₅	0.182	0.119	0.185	0.183	0.120	0.185
H ₆	0.184	0.124	0.186	0.182	0.122	0.185
H ₇	0.167	0.129	0.170	0.167	0.129	0.169
H ₈	0.166	0.129	0.167	0.164	0.127	0.165

Tableau 4 : Charges atomiques totale des molécules Cis-C₈H₁₀ et Trans-C₈H₁₀ optimisées par les méthodes HF, DFT et MP2 au niveau 6-31G.

Charges atomiques	Cis-C ₈ H ₁₀			Trans-C ₈ H ₁₀		
	6-31G			6-31G		
	HF	B3LYP	MP2	HF	B3LYP	MP2
C ₁	-0.377	-0.315	-0.373	-0.380	-0.317	-0.376
C ₂	-0.121	-0.043	-0.134	-0.134	-0.066	-0.144
C ₃	-0.203	-0.143	-0.202	-0.186	-0.117	-0.186
C ₄	-0.184	-0.120	-0.187	-0.178	-0.117	-0.182
C ₅	-0.184	-0.120	-0.187	-0.178	-0.117	-0.182
C ₆	-0.203	-0.143	-0.202	-0.186	-0.117	-0.186
C ₇	-0.121	-0.043	-0.134	-0.134	-0.066	-0.144
C ₈	-0.377	-0.315	-0.373	-0.380	-0.317	-0.376
H ₁	0.168	0.129	0.170	0.167	0.128	0.169
H ₂	0.166	0.129	0.168	0.164	0.127	0.165
H ₃	0.185	0.125	0.187	0.182	0.121	0.184
H ₄	0.182	0.118	0.185	0.182	0.119	0.184
H ₅	0.184	0.120	0.187	0.183	0.120	0.185
H ₆	0.184	0.120	0.187	0.183	0.120	0.185
H ₇	0.182	0.118	0.185	0.182	0.119	0.184
H ₈	0.185	0.125	0.187	0.182	0.121	0.184
H ₉	0.168	0.129	0.170	0.167	0.128	0.169
H ₁₀	0.166	0.129	0.168	0.164	0.127	0.165

IV.1.1.2. Etude du PA substitué par les halogènes F, Cl et I.

Jusqu'ici bon nombre de travaux scientifiques expérimentaux [12-17], et théoriques [18-23] ont été publiés sur l'investigation du polyacetylene et ses dérivés. Cet intérêt est dû principalement à l'importance de ce matériau dans la synthèse et la fabrication de nouveaux matériaux avec des caractéristiques nouvelles. On particulier, beaucoup d'effort ont été dédié pour l'étude des propriétés de conduction du PA pure. Contrairement au PA pure, le polyacetylene substitué (PAs) a reçu moins d'attention. Donc, 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 du PA. Assurément une telle connaissance pourrait être utile dans la recherche de nouveaux polymères fortement conducteurs basés sur la PA.

Le but de la présente partie est d'étudier l'influence de la substitution des atomes d'hydrogène dans la PA par des halogènes (F, Cl, I) sur les paramètres géométriques et la structure électronique de PA.

a)- Choix des bases de calculs pour les long polyenes.

On l'absence des résultats expérimentales des PAs, la sélection de la méthode la plus appropriée pour le calcul théorique des propriétés géométriques et électronique et opto-électronique des polyenes substituées, nécessite une comparaison complète des énergies totales relatives à partir des structures optimisées et stables de la molécule choisie le trans- $C_{10}H_{12}$ par les méthodes HF et DFT avec différents groupes de bases (6-31G,6-31G(d), 6-31+G,6-31+G(d), 6-31+G(d,p), 6-311G, 6-311G(d), 6-311+G(d), 6-311+G(d,p), cc-pVDZ, cc-pVTZ).

Les résultats calculés des énergies relatives, présentés dans le [tableau 5](#) montrent que la plus large base cc-pVTZ et la plus petite 6-31G produisait respectivement la plus grande et la plus petite valeur l'énergie totale. L'ajout de la fonction d-polarisation a tendance à diminuer la valeur E_{total} , tandis que les fonctions p-polarisation ont un impact minime sur la diminution de l'énergie totale. Allant de double- ζ vers triple- ζ conduit à une diminution considérable de E_{total} . Excepté lorsque les fonctions diffuses sont ajoutés. Les résultats obtenus en utilisant la base cc-pVDZ est très proche de la limite HF et pris comme référence. Il peut être conclu que les fonctions diffuses et de polarisation ont des tendances opposées pour les valeurs de E_{total} .

Il est intéressant de souligner le bon accord entre les résultats obtenus par les deux bases 6-31 + G(d), 6-31G(d,p) et 6-31+G(d,p) et la bases étendue cc-pVDZ, puisque elles offrent une bonne approximation et constitue le meilleur compromis entre la précision et les coûts de calculs. De ces résultats, il ressort que l'ensembles des bases 6-31G(d,p) et 6-31+G(d,p) sont révélés suffisante et peuvent offrir une précision suffisante pour l'obtention des tendances cohérentes des valeurs des énergies relatives,et présentant certainement le meilleur compromis entre la précision et les coûts de

calculs. Il est intéressant de rappeler que la grande majorité des optimisations de géométrie réalisées avec GAUSSIAN03 utilise une base d'orbitale atomique notée 6-31G, toute fois cette dernière est utilisée pour tous les atomes à l'exception du zinc et de l'iode. Pour les raisons de comparaison des différentes propriétés des molécules substituées par les trois halogènes (F, Cl et I) la base STO-3G* est choisie pour les calculs qui suivent.

Tableau 5: Effets du choix des bases sur le calcul des énergies du trans-C₁₀H₁₂

par les méthodes HF et DFT.

Bases	E _{TOTAL} (eV)		E _{gap} (eV)	
	HF	B3LYP	HF	B3LYP
STO-3G(d,p)	-10363.91150	-10434.16352	10.96	3.89
6-31G	-10488.65577	-10561.63401	9.03	4.31
6-31G(d)	-10492.41280	-10563.90001	9.30	3.32
6-31+G	-10489.00713	-10562.11192	8.78	3.26
6-31+G(d)	-10492.78104	-10564.38821	9.00	3.26
6-31G(d,p)	-10492.99199	-10564.41876	9.29	3.32
6-31+G(d,p)	-10493.36659	-10564.90875	8.98	3.26
6-311G	-10490.50554	-10563.93755	9.01	3.34
6-311G(d)	-10494.33875	-10566.20695	9.25	3.33
6-311G(d,p)	-10494.92495	-10566.77115	9.24	3.33
6-311+G	-10490.61809	-10564.05410	8.86	3.31
6-311+G(d)	-10494.46033	-10566.33066	9.07	3.30
6-311+G(d,p)	-10495.03555	-10566.88887	9.05	3.30
cc-pVDZ	-10493.38261	-10564.52449	9.21	3.29
cc-pVTZ	-10496.16151	-10567.91566	9.24	3.33

b)-Etude de l'influence des substituants sur les énergies du PAs.

Pour cette étude nous avons choisi le chlore comme substituant et $C_{10}H_{12}$ comme molécule de bases avec ses conformations cis et trans (figure3). L'ensemble des calculs faites aux niveaux HF /6-31+G(d,p) sont données au tableau 6.

D'après le tableau 6 la substitution de 2 à 8 des hydrogènes du polyacetylene par des halogènes abaissera énormément l'énergie moléculaire relative par des facteurs de 3-10 fois pour les molécules partialement substituées, alors que ce facteur est de 15 fois pour la molécule totalement substituée ($C_{10}Cl_{12}$). Par contre le E_{gap} varie insensiblement pour les molécules partialement substituées. Cependant, une tendance inverse est observée pour le polyacetylene complètement substitué $C_{10}Cl_{12}$ où le E_{gap} est complètement exalté par $\approx 25\%$ par rapport aux molécules partiellement substituées. Il est important de noter le bon accord entre les valeurs des énergies relatives calculées par les deux méthodes au niveau 6-31+G(d,p) où le rapport E_T (HF/ B3LYP ≈ 1) pour l'ensembles des molécules substituées. Une excellente tendance qualitative est considérée pour le E_{gap} par les méthodes HF et B3LYP.

Tableau 6 : E_{total} et E_{gap} (eV) du polyacetylene substitué (2 à 12 fois) par le chlore.

Molécules	HF/6-31+G(d,p)			
	Trans		Cis	
	E_{total} (eV)	E_{gap} (eV)	E_{total} (eV)	E_{gap} (eV)
$C_{10}H_{12}$	-10493.36659	8.98	-10492.78492	9.73
$C_{10}H_{10}Cl_2$	-35467.74090	8.90	-35467.14874	10.52
$C_{10}H_8Cl_4$	-60442.31322	8.97	-60441.81436	10.84
$C_{10}H_6Cl_6$	-85416.72912	8.82	-85415.74767	8.95
$C_{10}H_4Cl_8$	-110390.65633	8.76	-110390.06792	11.00
$C_{10}Cl_{12}$	-160338.44085	11.80	-160338.44047	11.79

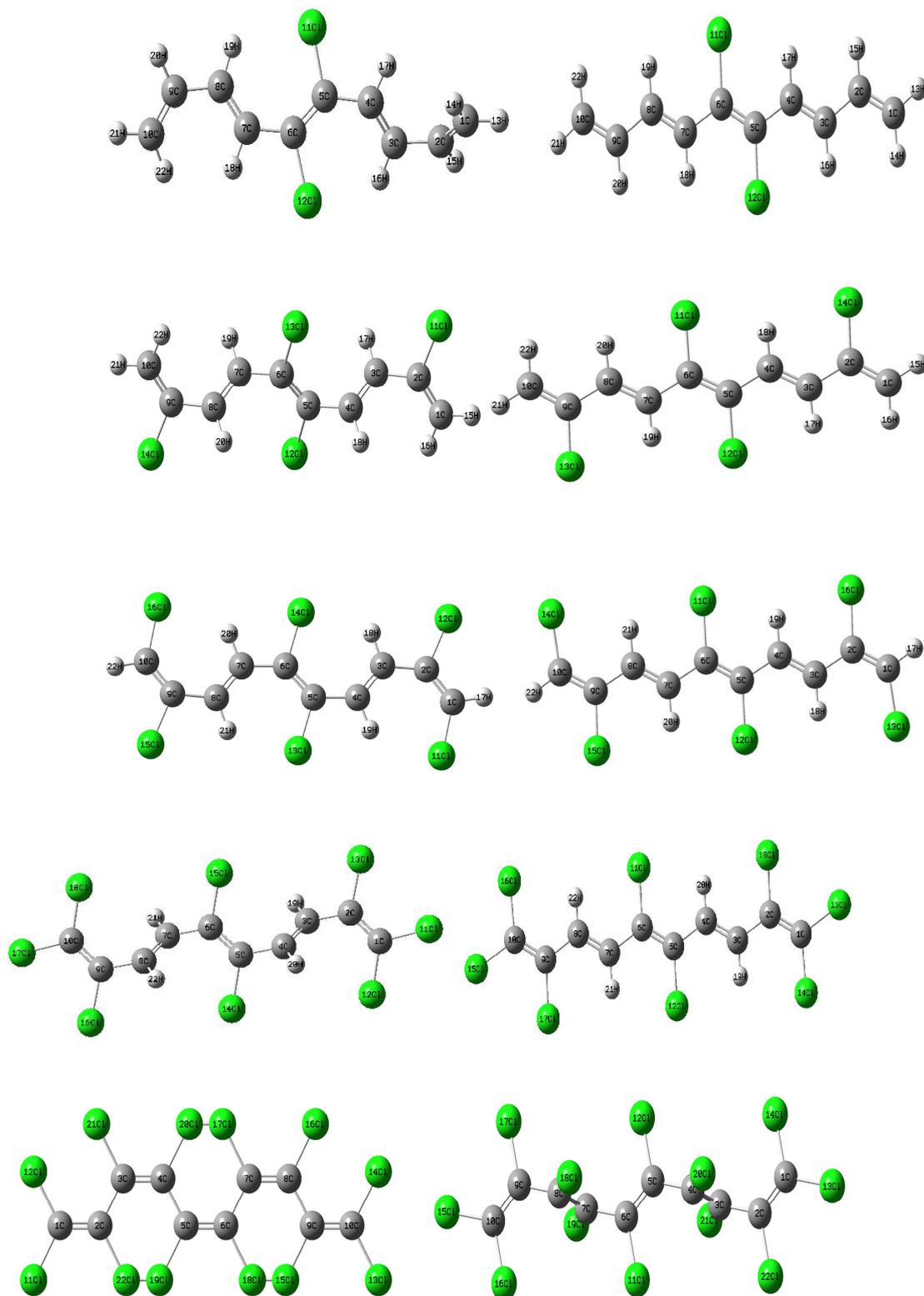


Figure 3 : Représentation des structures optimisées au niveau HF /6-31+G(d,p) du PAs substitué (2 à 12 fois) par le chlore.

L'étude de l'influence de la nature de l'atome d'halogène qui est lié au carbone sur les énergies moléculaires est donnée au [tableau 7](#), qui assemble les résultats de calculs HF et DFT des énergies E_{totale} et E_{gap} au niveau théorique STO -3G (d,p) pour les molécules trans et cis $C_{10}H_6X_6$ avec (X= Cl,F et I).

L'analyse des résultats du [tableau 7](#), montre que les conformations trans des molécules substituées sont plus au moins stable que ceux des conformations cis. La substitution des atomes d'halogènes Cl, F et I dans les molécules du polyacétylène (i) augmente l'énergie relative moléculaire, (ii) diminue l'écart énergétique entre les deux orbitales moléculaires HOMO-LUMO. L'ordre de stabilité selon les énergies est le suivants : $PAs-F_6 > PAs-Cl_6 > PAs-I_6$.

Tableau 7 : Energie totale E_{TOTAL} (eV), et E_{gap} des conformations cis/trans des molécules $C_{10}H_6X_6$ calculées par la méthode HF et DFT aux niveaux STO -3G (d,p).

Molécules	HF /STO -3G (d,p)			
	Trans		Cis	
	E_{TOTAL}	E_{gap}	E_{TOTAL}	E_{gap}
$C_{10}H_{12}$	-10363.91150	10.96	-10363.5671	10.98
$C_{10}H_6Cl_6$	-84491.94655	10.20	-84491.20109	10.30
$C_{10}H_6F_6$	-26275.69597	10.42	-26275.43426	10.47
$C_{10}H_6I_6$	-1128779.64776	3.98	-1128779.272	5.14
Molécules	B3LYP/STO -3G (d,p)			
	Trans		Cis	
	E_{TOTAL}	E_{gap}	E_{TOTAL}	E_{gap}
$C_{10}H_{12}$	-10434.16352	3.89	-10433.79409	3.81
$C_{10}H_6Cl_6$	-84657.06873	3.39	-84656.45324	3.44
$C_{10}H_6F_6$	-26399.11122	3.18	-26398.95388	3.19
$C_{10}H_6I_6$	-1129197.98500	3.40	-1129197.213	3.97

c)-Etude de l'influence des substituants sur la géométrie du PAs.

En vu d'investiguer les effets des substituants sur la géométrie du polyacetylene, nous avons déterminé un paramètre très représentative le degré d'alternance (Bond length alternation, BLA) au centre de la molécule qui représente la différence entre la longueur de la liaison simple et double au milieu de la molécule ($BLA = R_{(C-C)} - R_{(C=C)}$) [24]. Le [tableau 8](#) donne le degré d'alternance (BLA) pour les structures optimisées cis et trans aux niveaux HF /6-31+G(d,p) ([figure3](#)).

On peut constater d'après la [figure 4](#) qu'en fonctions des nombres de substituants des changements structurels en été fortement produites. Les résultats montrent au préalable que l'halogène agissait pour réduire la longueur des liaisons doubles et d'augmenter la longueur des liaisons simples. En conséquence, le degré d'alternance (BLA) au centre est augmenté par $\Delta l = 0.0008 \text{ \AA}$ en allant de 2Cl à 8Cl. Toutefois, il est important de signaler que pour le cas du trans- $C_{10}H_{12}$ non substitué, cette différence calculée au même niveau théorique est bien importante est $\Delta l = 0.0010 \text{ \AA}$. Pour les conformations cis, nous constatons qu'avec l'augmentation du nombre de substituant halogènes la valeur du degré d'alternance augmente, excepté pour la molécule $C_{10}H_6Cl_6$ ou le BLA prend une valeur minimale combiné avec une valeur maximale de la liaison ($C_5=C_6$) ([figure 3](#)).

La molécule complètement substituée ($C_{10}Cl_{12}$) mène à la plus grande valeur du degré d'alternance BLA. Les valeurs du BLA au milieu de la chaîne calculées au niveau théorique B3LYP /6-31+G(d,p) sont plus courtes que ceux calculés au niveau HF avec une différence $\Delta l = 0.0463 - 0.0585 \text{ \AA}$.

Tableau 8: Longueur des liaisons simple et double (\AA) et BLA calculés au niveau théorique HF /6-31+G(d,p).

Molécules	HF/6-31+G(d,p)					
	Trans			Cis		
	C ₄ -C ₅	C ₅ =C ₆	BLA	C ₄ -C ₅	C ₅ =C ₆	BLA
C ₁₀ H ₁₂	1.4581	1.3343	0.1238	1.4723	1.3311	0.1413
C ₁₀ H ₁₀ Cl ₂	1.4635	1.3394	0.1240	1.4782	1.3273	0.1510
C ₁₀ H ₈ Cl ₄	1.4649	1.3394	0.1255	1.4798	1.3255	0.1543
C ₁₀ H ₆ Cl ₆	1.4648	1.3400	0.1248	1.4806	1.3390	0.1416
C ₁₀ H ₄ Cl ₈	1.4649	1.3401	0.1248	1.4803	1.3254	0.1549
C ₁₀ Cl ₁₂	1.4841	1.3193	0.1649	1.4841	1.3193	0.1648

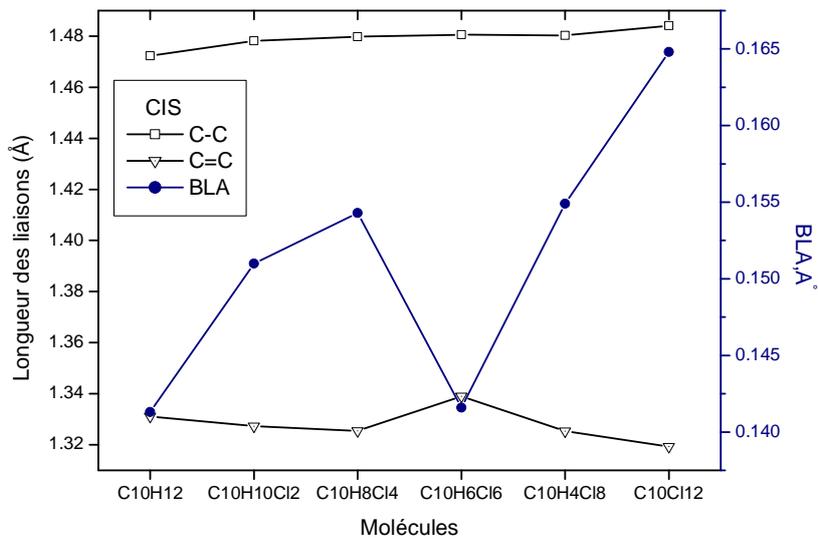
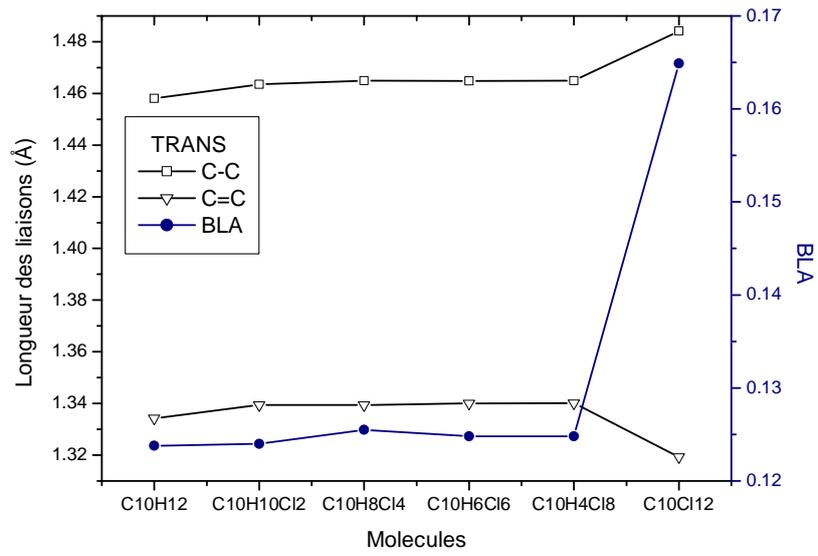


Figure 4 : Dépendance du BLA des longueurs des liaisons simple et double calculés

de PA-Cl: (a) Trans et (b) Cis au niveau HF/6-31+G(d,p).

Les résultats des calculs de l'influence du type de substituant halogènes sur la géométrie des conformation cis et trans des molécules $C_{10}H_6X_6$ ($X=Cl, I$ et F) (figure 4) au niveau théorique STO-3G(d,p) sont présentés au tableau 9. D'après ce tableau deux tendances différentes sont enregistrées selon la valeur minimale du BLA des conformations cis et trans : (i) la conformation cis de la molécule $C_{10}H_6F_6$ donne la plus basse valeur du degré d'alternance ($BLA=0.1433 \text{ \AA}$) agencé par la plus petite valeur de la liaison simple ($C_4-C_5=1.4881 \text{ \AA}$). (ii) la conformation trans de la molécule $C_{10}H_6Cl_6$ engendre le degré d'alternance le plus bas ($BLA=0.1425 \text{ \AA}$) accompagné par la plus grande valeur de la liaison double ($C_5=C_6=1.3456 \text{ \AA}$). Parmi les molécules cis et trans substituées $C_{10}H_6X_6$ ($X=Cl, F$ et I), la molécule hexa-iodé donne la plus grande valeur du BLA, ceci implique un transfert de charge moins exalté le long de la chaîne moléculaire comparativement aux autres molécules substituées par les halogènes (Cl et F). En ce qui concerne ces molécules substituées, nous sommes en mesure de proposer une classification en décroissance, par rapport au degré d'alternance des conformations cis et trans. L'ordre avéré est le suivant:

- Conformation cis : $BLA (C_{10}H_6I_6) > BLA (C_{10}H_6Cl_6) > BLA (C_{10}H_6F_6)$.
- Conformation trans : $BLA (C_{10}H_6I_6) > BLA (C_{10}H_6F_6) > BLA (C_{10}H_6Cl_6)$.

Tableau 9: Longueur des liaisons (\AA) et BLA calculés pour les conformation cis et trans des molécules $C_{10}H_6X_6$ au niveau théorique HF/STO-3G (d,p).

Molécules	HF/STO-3G (d,p)					
	Cis			Trans		
	C_4-C_5	$C_5=C_6$	BLA	C_4-C_5	$C_5=C_6$	BLA
$C_{10}H_{12}$	1.4852	1.3250	0.1602	1.4789	1.3248	0.1542
$C_{10}H_6Cl_6$	1.4982	1.3480	0.1502	1.4882	1.3456	0.1425
$C_{10}H_6F_6$	1.4881	1.3448	0.1433	1.4844	1.3415	0.1428
$C_{10}H_6I_6$	1.5052	1.3244	0.1808	1.4950	1.3415	0.1535
Molécules	B3LYP/STO-3G (d,p)					
	Cis			Trans		
	C_4-C_5	$C_5=C_6$	BLA	C_4-C_5	$C_5=C_6$	BLA
$C_{10}H_{12}$	1.4744	1.3666	0.1077	1.4670	1.3668	0.1002
$C_{10}H_6Cl_6$	1.4846	1.3945	0.0901	1.4732	1.3931	0.0801
$C_{10}H_6F_6$	1.4756	1.4028	0.0728	1.4724	1.4006	0.0718
$C_{10}H_6I_6$	1.4977	1.3687	0.1289	1.4774	1.3877	0.0897

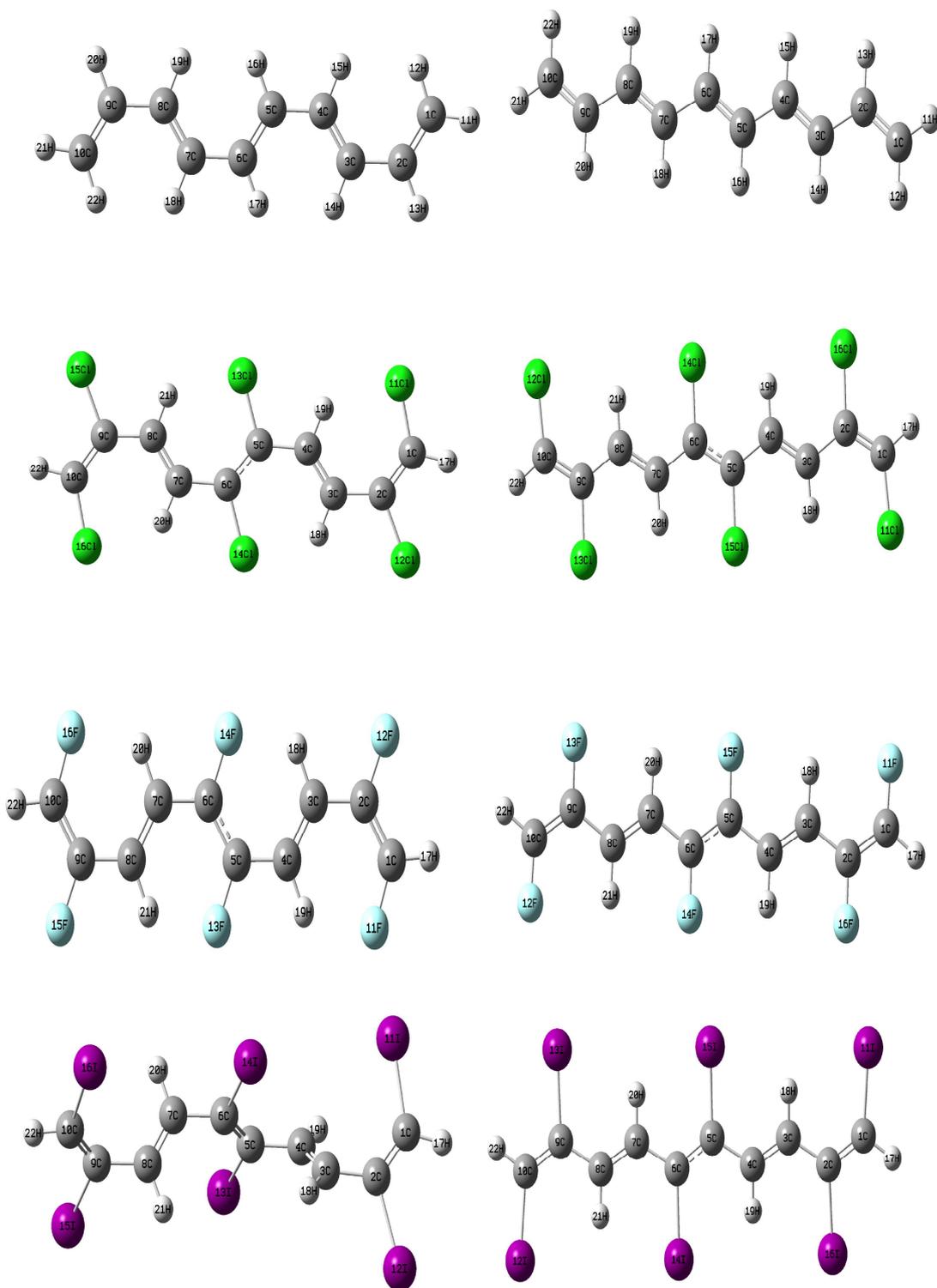


Figure 4 : Représentation des structures optimisées des molécules $C_{10}H_6X_6$ ($X=H, Cl, F$ et I) au niveau B3LYP/STO-3G (d,p).

La comparaison du degré d'alternance ([figure 5](#)) des conformations cis et trans des molécules substituées par les halogènes $C_{10}H_6X_6$ ($X=Cl, I$ et F), confirme que quelque soit le genre d'halogène substitué le degré d'alternance des conformation cis demeure plus élevé que ceux des conformations trans : $BLA(Trans) > BLA(Cis)$.

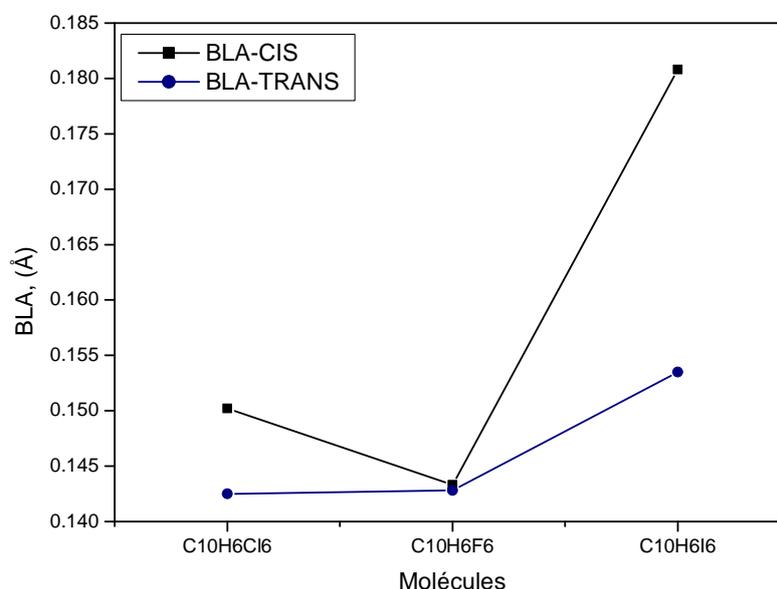


Figure 5 : Accord des BLA des conformations cis/trans du PAs calculés au niveau théorique HF/STO-3G (d,p).

d)-Etude de l'influence des substituants sur la répartition des charges atomique.

L'analyse électronique de ces structures substituées est un indice supplémentaire permettant de caractériser les sites riches ou pauvres en électrons, qui peuvent participer au transfert de charge donneur et/ou accepteur le long de la chaîne linéaire.

Les résultats des calculs d'optimisation géométriques au niveau théorique HF et DFT, pour les conformations cis et trans des molécules $C_{10}H_6X_6$ ($X=Cl, I$ et F), donne la distribution des charges nettes de Mulliken le long de la chaîne linéaire ([tableau 10 et 11](#)).

La substitution des atomes de fluor et de chlore dans les molécules $C_{10}H_6Cl_6$ et $C_{10}H_6F_6$ conduit (i) forte localisation des charges négatives sur les atomes de carbone, (ii) la déformation de la distribution électronique, et (iii) la magnitude des charge nette de Mulliken des conformations cis et trans sont très proches.

Le calcul des charges électronique sur chaque atome donne $0.070e^-$, $-0.183e^-$ dans la liaison C_1-Cl_{11} , et $0.045e^-$, $-0.123e^-$ dans la liaison C_1-F_{11} et $-0.163e^-$, 0.073 dans la liaison C_1-I_{11} , ceci implique que l'excès de charge négative ne reste pas localisé sur les atomes d'halogènes mais se répartit sur l'ensemble de la structure. D'autre part les hydrogènes portent des charges positives variant de $0.078e^-$ à $0.115e^-$, cette distribution renforce le caractère de la double liaison $C=C$ face à la liaison $C-H$. Deux tendances ressortent de l'analyse de la répartition de cette charge négative. Lorsque les substituant sont F et Cl , la charge se répartit exclusivement sur les atomes C_3 et C_4 , C_7 et C_8 , alors que lorsqu'il s'agit de l'atome d'iode la charge négative excédentaire se délocalise sur l'ensemble des atomes de carbones.

Tableau 10 : Charges atomiques de Mulliken des conformations cis et trans des molécules $C_{10}H_6X_6$ (X=H,Cl,F et I) obtenues par la méthode HF/STO-3G (d,p).

Atomes	Molécule $C_{10}H_6X_6$ (X=H,Cl,F et I)							
	CIS				TRANS			
	X=H	X=Cl	X=F	X=I	X=H	X=Cl	X=F	X=I
C ₁	-0.129	0.070	0.045	-0.163	-0.131	0.072	0.046	-0.160
C ₂	-0.058	0.136	0.112	-0.078	-0.057	0.136	0.112	-0.084
C ₃	-0.061	-0.049	-0.071	-0.055	-0.060	-0.046	-0.068	-0.064
C ₄	-0.060	-0.048	-0.071	-0.054	-0.060	-0.047	-0.069	-0.068
C ₅	-0.060	0.135	0.112	-0.084	-0.060	0.135	0.112	-0.085
C ₆	-0.060	0.135	0.112	-0.084	-0.060	0.135	0.112	-0.085
C ₇	-0.060	-0.048	-0.071	-0.054	-0.060	-0.047	-0.069	-0.068
C ₈	-0.061	-0.049	-0.071	-0.055	-0.060	-0.046	-0.068	-0.064
C ₉	-0.058	0.136	0.112	-0.078	-0.057	0.136	0.112	-0.084
C ₁₀	-0.129	0.070	0.045	-0.163	-0.131	0.072	0.046	-0.160
X ₁₁	0.064	-0.183	-0.123	0.073	0.064	-0.186	-0.123	0.073
X ₁₂	0.062	-0.199	-0.131	0.053	0.062	-0.186	-0.123	0.073
X ₁₃	0.061	-0.195	-0.130	0.060	0.062	-0.195	-0.130	0.060
X ₁₄	0.060	-0.195	-0.130	0.060	0.060	-0.194	-0.129	0.065
X ₁₅	0.061	-0.199	-0.131	0.053	0.060	-0.194	-0.129	0.065
X ₁₆	0.060	-0.183	-0.123	0.073	0.060	-0.195	-0.130	0.060
H ₁₇	0.060	0.115	0.079	0.090	0.060	0.114	0.079	0.090
H ₁₈	0.061	0.110	0.090	0.078	0.060	0.105	0.084	0.085
H ₁₉	0.060	0.106	0.088	0.080	0.060	0.107	0.086	0.086
H ₂₀	0.061	0.106	0.088	0.080	0.062	0.107	0.086	0.086
H ₂₁	0.064	0.110	0.090	0.078	0.064	0.105	0.084	0.085
H ₂₂	0.062	0.115	0.079	0.090	0.062	0.114	0.079	0.090

Tableau 11 : Charges atomiques de Mulliken des conformations cis et trans des molécules $C_{10}H_6X_6$ (X=Cl,F et I) obtenues par la méthode B3LYP/STO-3G (d,p).

Atomes	Molécule $C_{10}H_6X_6$ (X=Cl,F et I)							
	CIS				TRANS			
	X=H	X=Cl	X=F	X=I	X=H	X=Cl	X=F	X=I
C ₁	-0.152	0.029	-0.013	-0.163	-0.153	0.031	-0.012	-0.178
C ₂	-0.079	0.099	0.061	-0.078	-0.078	0.099	0.061	-0.096
C ₃	-0.076	-0.066	-0.099	-0.055	-0.076	-0.062	-0.095	-0.081
C ₄	-0.077	-0.065	-0.100	-0.054	-0.078	-0.064	-0.097	-0.084
C ₅	-0.077	0.100	0.064	-0.084	-0.077	0.101	0.065	-0.095
C ₆	-0.077	0.100	0.064	-0.085	-0.077	0.101	0.065	-0.095
C ₇	-0.077	-0.065	-0.100	-0.054	-0.078	-0.064	-0.097	-0.084
C ₈	-0.076	-0.066	-0.099	-0.055	-0.076	-0.062	-0.095	-0.081
C ₉	-0.079	0.099	0.061	-0.079	-0.078	0.099	0.061	-0.096
C ₁₀	-0.152	0.029	-0.013	-0.164	-0.153	0.031	-0.012	-0.178
X ₁₁	0.079	-0.142	-0.051	0.073	0.078	-0.146	-0.052	0.092
X ₁₂	0.076	-0.162	-0.068	0.054	0.076	-0.146	-0.052	0.092
X ₁₃	0.077	-0.153	-0.059	0.057	0.078	-0.159	-0.067	0.070
X ₁₄	0.076	-0.154	-0.059	0.064	0.076	-0.156	-0.061	0.080
X ₁₅	0.077	-0.162	-0.068	0.057	0.076	-0.156	-0.061	0.080
X ₁₆	0.076	-0.142	-0.051	0.070	0.076	-0.159	-0.067	0.070
H ₁₇	0.076	0.125	0.082	0.090	0.076	0.124	0.082	0.101
H ₁₈	0.077	0.120	0.092	0.078	0.076	0.115	0.087	0.095
H ₁₉	0.076	0.116	0.089	0.080	0.076	0.117	0.089	0.096
H ₂₀	0.077	0.116	0.089	0.080	0.078	0.117	0.089	0.096
H ₂₁	0.079	0.120	0.092	0.078	0.078	0.115	0.087	0.095
H ₂₂	0.076	0.125	0.082	0.090	0.076	0.124	0.082	0.101

IV.1.1.3. Etude de la stabilité thermodynamique par la mécanique moléculaire.

L'étude conformationnelle reposera sur les bases dictés par les fondements de la mécanique moléculaire [25], nous avons utilisé l'énergie de tension stérique pour la comparaison des stabilités relatives des différentes chaîne du polyacétyle substitué et l'énergie stérique totale pour comparer les stabilités thermodynamiques des différentes conformations cis et trans substituées, en utilisant le logiciel Hyperchem [26], basé sur le champs de force MM+ [25]. C'est à dire une équation pour le calcul d'énergie associée à un ensemble de paramètres définissant toutes les constantes nécessaires à ce calcul. L'équation du calcul d'énergie s'écrit : $E_{sté} = (E_{lié}) + (E_{non\ lié}) = (E_{liaison} + E_{angle} + E_{dièdre}) + (E_{vdw} + E_{elect})$. Les algorithmes de minimisations utilisées à plusieurs reprises dans le calcul des conformations privilégiées sont dans l'ordre suivants : la plus grande pente (Steepest descent), le gradient conjugué (Fletcher- Reeves et Polak – Ribiere) et Newton Raphson, on arrête les procédures de calcul lorsque l'énergie minimale obtenue reste constante.

a)- Variation de l'énergie de tension.

Dans cette série nous avons étudié l'influence du nombre de substituants (X=F, Cl et I) sur la stabilité énergétique des molécules cis/trans $C_{10}H_{10}X_2$, $C_{10}H_8X_4$, $C_{10}H_6X_6$, $C_{10}H_4X_8$ et $C_{10}X_{12}$ par la mécanique moléculaire (Hyperchem/MM+) [26], avec les options de calcul : in vacuo, RMS gradient 0.01 kcal/(Å° mol) et le maximum de cycle 330.

On constate une énergie de tension très élevée pour les molécules complètement substituées, pour le chlore une énergie de tension maximale est de l'ordre ($E(stér) = 175.87$ kcal/mol). Par contre le minimum énergétique est observé pour la molécule la moins substituée cas du trans $C_{10}H_{10}Cl_2$ avec une énergie de tension ($E(stér) = 10.07$ kcal/mol) (Figure 6). Les énergies de tension stérique des halogènes chlore et iode sont très proches pour les molécules substituées (de X_2 à X_8). Cependant, pour les molécules complètement substituées ($C_{10}Cl_{12}$) une différence de moins de 48% est enregistrée par rapport au $C_{10}I_{12}$. Cette différence est exaltée pour les systèmes ($E(stér)C_{10}I_{12} / E(stér)C_{10}F_{12} = 6$). On conclue les halogènes provoquent des contraintes stériques dans le système de chaîne linéaire, l'ordre de stabilité établis est le suivants : PAs-F > PAs-Cl > PAs-I.

b)- Contribution des différents facteurs à l'énergie stérique totale.

L'énergie stérique minimale calculée par le champs de force MM+ est la somme des contributions apportées par les énergies : d'élongation des liaisons $E(l)$, de flexion des angles de valences $E(\theta)$, de torsion des angles dièdres $E(\Phi)$, des forces de Van der Waals $E(VdW)$, des forces électrostatiques $E(élec)$[25].

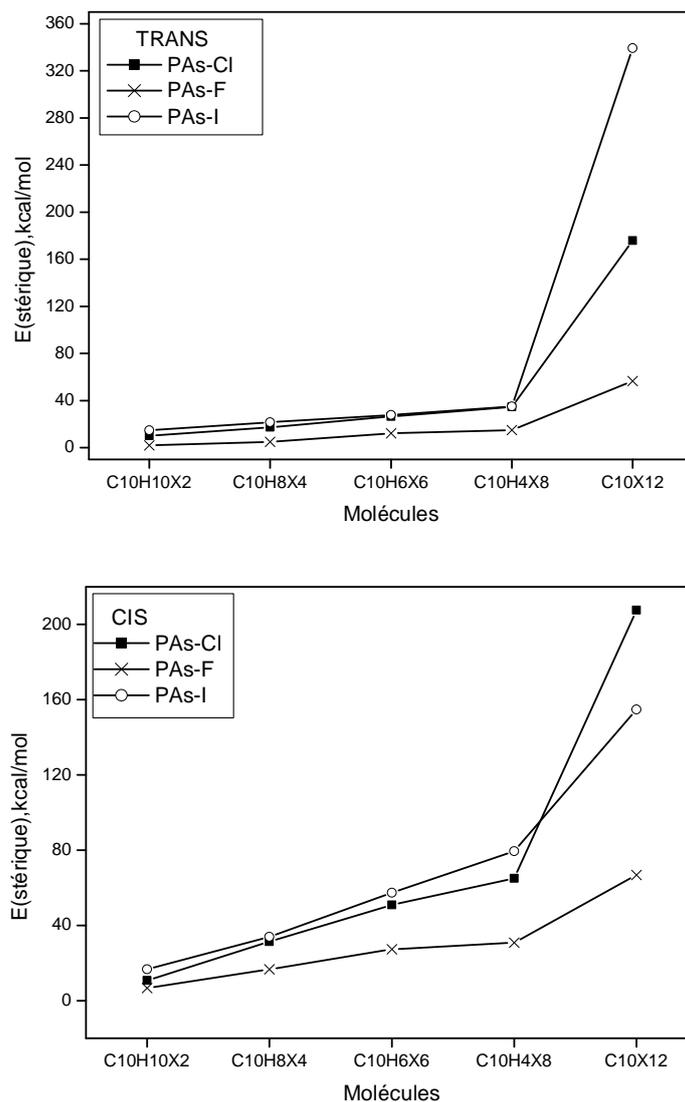


Figure 6 : Courbe de variation de l'énergie de tension stérique des différentes molécules substituées cis et trans (champs de force MM+).

Nous allons entreprendre un examen de leurs contributions et de leurs influences sur l'énergie stérique totale (tableaux 12 et 13). La substitution par des halogènes entraîne une mobilité conformationnelle importante par rapport aux molécules non substituées. Pour l'ensemble des molécules substituées, il est très claire que indépendamment du nombre d'halogènes substitués dans la chaîne du polyacétyle, la contribution des énergies de torsion et de Vander waals sont nettement les plus importantes pour tous les molécules dans leurs conformation de plus basses énergie. Dans chaque molécule substituée il s'établit un compromis majoritaire entre les énergies de torsion $E(\Phi)$,

flexion $E(\theta)$ et de Van der Waals $E_{(vdw)}$ pour que chacune de ces molécules adopte la conformation correspondante à l'énergie stérique globale minimale.

Dans le cas particulier des molécules complètement substituées, la contribution de l'énergie de Van der Waals $E(VdW)$ est nettement supérieure à celle de torsion $E(\Phi)$ et de flexion $E(\theta)$, représentée à elle seule respectivement 49.69% et 50.65 % pour $C_{10}Cl_{12}$ et $C_{10}Cl_{12}$ de l'énergie stérique totale. Par contre pour la molécule complètement fluorée $C_{10}F_{12}$ les forces électrostatiques sont fortement exaltées et sont représentées $E_{(elec)} = 68.59\%$ alors que les forces de Van der Waals $E(VdW)$ ne représentent que 28% (tableaux 12 et 13). Selon l'intensité des forces de l'interaction de Van der Waals les molécules sont classées : $F < Cl < I$.

Ceci peut être expliqué par l'existence des interactions noncovalentes entre les atomes halogènes, l'origine de ces interactions a été associée à la distribution anisotrope de la densité électronique autour de leurs noyaux [27]. Les études qui ont été réalisées sur les contacts Hal...Hal dans des composés organiques [28] montrent que ces interactions sont contrôlées par des phénomènes électrostatiques. La nature des interactions entre halogènes est expliquée soit par la diminution de la force répulsive entre eux, soit par l'augmentation de la force d'attraction [29]. La force du contact Hal...Hal dépend de l'électronégativité (qui augmente de I à F) et de la polarisabilité (qui augmente de F à I) des atomes halogènes. Parmi les halogènes, l'iode peut former l'interaction halogène plus aisément que les autres, grâce à sa haute polarisabilité et sa plus basse électronégativité. L'atome de fluor, avec sa haute électronégativité et sa basse polarisabilité, forme plus difficilement des contacts $C-Hal_1...Hal_2-C$ que les autres halogènes. Politzer et al. [30] ont montré que la très haute électronégativité de F, provoque un afflux de charge électronique qui va neutraliser la zone δ^+ sur cet atome et qui, par conséquent, va avoir tendance à éviter la création de liaisons halogène dû à la diminution significative de la zone électrophile.

Les travaux de Gibb et al. [31] ont apporté des preuves sur l'existence de l'interaction C-H...Hal. L'une des principales interactions constatées dans les composés cristallins contenant du fluor est C-H...F. Dans cette interaction, F agit comme un accepteur de protons, ce qui lui a permis d'être utilisé pour l'ingénierie cristalline.

Tableau 12: Contribution des différents facteurs à l'énergie stérique totale des molécules trans substituées en kcal/mol.

Conformation Trans /Champs de force MM+						
Molécules	$E_{(l)}$	$E_{(\theta)}$	$E_{(\phi)}$	$E_{(vdw)}$	$E_{(Stre-bend)}$	$E_{(elec)}$
$C_{10}H_{12}$	0.37	1.01	-16.96	9.44	0.07	0.00
$C_{10}H_{10}Cl_2$	1.28	2.90	-12.72	16.68	0.18	1.75
$C_{10}H_8Cl_4$	1.64	4.09	-10.60	19.83	0.25	2.14
$C_{10}H_6Cl_6$	1.86	5.73	-8.48	21.08	0.32	6.06
$C_{10}H_4Cl_8$	2.67	5.87	-11.68	25.80	0.35	11.59
$C_{10}Cl_{12}$	21.39	35.46	-3.20	87.40	2.06	32.77
Molécules	$E_{(l)}$	$E_{(\theta)}$	$E_{(\phi)}$	$E_{(vdw)}$	$E_{(Stre-bend)}$	$E_{(elec)}$
$C_{10}H_{10}F_2$	0.56	1.25	-12.72	10.72	0.05	2.07
$C_{10}H_8F_4$	0.64	1.46	-10.60	11.22	0.03	2.28
$C_{10}H_6F_6$	0.72	1.64	-8.48	11.55	0.03	6.80
$C_{10}H_4F_8$	0.88	1.61	-12.60	11.63	0.01	13.43
$C_{10}F_{12}$	2.27	3.75	-4.12	15.91	0.02	38.83
Molécules	$E_{(l)}$	$E_{(\theta)}$	$E_{(\phi)}$	$E_{(vdw)}$	$E_{(Stre-bend)}$	$E_{(elec)}$
$C_{10}H_{10}I_2$	1.77	4.61	-12.72	20.91	0.26	0.00
$C_{10}H_8I_4$	2.31	6.52	-12.60	25.04	0.35	0.00
$C_{10}H_6I_6$	2.53	8.79	-10.48	26.45	0.44	0.00
$C_{10}H_4I_8$	3.79	11.25	-16.16	35.63	0.51	0.00
$C_{10}I_{12}$	80.19	87.62	-7.68	171.82	7.27	0.00

Tableau 13: Contribution des différents facteurs à l'énergie stérique totale des molécules cis substituées en kcal/mol.

Conformation Cis/Champs de force MM+						
Molécules	$E_{(l)}$	$E_{(\theta)}$	$E_{(\phi)}$	$E_{(vdw)}$	$E_{(Stre-bend)}$	$E_{(élec)}$
$C_{10}H_{12}$	0.43	5.11	-13.39	10.75	0.17	0.00
$C_{10}H_{10}Cl_2$	0.90	6.22	-11.27	14.61	0.21	0.11
$C_{10}H_8Cl_4$	1.95	12.84	-9.15	21.90	0.26	3.61
$C_{10}H_6Cl_6$	2.43	19.88	-7.03	25.59	0.46	9.52
$C_{10}H_4Cl_8$	4.02	21.56	-10.23	33.15	0.50	16.00
$C_{10}Cl_{12}$	24.50	60.86	-10.79	96.70	2.53	33.74
Molécules	$E_{(l)}$	$E_{(\theta)}$	$E_{(\phi)}$	$E_{(vdw)}$	$E_{(Stre-bend)}$	$E_{(élec)}$
$C_{10}H_{10}F_2$	0.57	5.72	-11.27	11.40	0.12	0.10
$C_{10}H_8F_4$	0.80	7.93	-9.15	12.71	0.12	4.24
$C_{10}H_6F_6$	0.97	8.77	-7.03	13.16	0.14	11.32
$C_{10}H_4F_8$	1.20	8.74	-11.15	13.30	0.12	18.59
$C_{10}F_{12}$	2.85	17.69	-13.09	18.73	0.18	40.42
Molécules	$E_{(l)}$	$E_{(\theta)}$	$E_{(\phi)}$	$E_{(vdw)}$	$E_{(Stre-bend)}$	$E_{(élec)}$
$C_{10}H_{10}I_2$	1.18	10.56	-13.27	17.95	0.30	0.00
$C_{10}H_8I_4$	2.49	16.27	-13.15	28.00	0.36	0.00
$C_{10}H_6I_6$	3.30	29.10	-11.03	35.28	0.64	0.00
$C_{10}H_4I_8$	6.12	37.78	-16.71	51.50	0.82	0.00
$C_{10}I_{12}$	7.21	13.44	87.35	46.61	0.17	0.00

IV.2. Profils réactionnels des réactions d'isomérisation cis-trans du polyacétylène non substitué (PA) et substitué (PAs).

Si l'isomérisation du polyacétylène non substitué est bien établie, celle des polyacétylènes substitués (PAs) qui en dérivent n'est pas connue. Rappelons que l'isomérisation cis-trans du polyacétylène non substitué (figure 7) peut s'effectuer par un mécanisme limite qui correspond à la rotation autour de la double liaison C=C [14], ce mécanisme est le plus fréquent car il nécessite généralement moins d'énergie que celui par inversion. Mais des facteurs électroniques ou stériques liés à la présence de substituants sur les atomes de carbone peuvent modifier cette règle.

De récents calculs *ab initio* et de nouvelles expériences ont permis de proposer de nouveaux mécanismes d'isomérisation. La théorie faisait valoir un mécanisme par rotation d'une liaison (one bond flip, OBF), impliquant la relaxation de l'état excité perpendiculaire à travers un mécanisme adiabatique. Afin de résoudre certains problèmes expérimentaux inconsistants avec cette théorie, Liu et al [32,32] ont proposé un nouveau mécanisme, Hula-Twist (HT) s'appliquant à des polyènes confinés dans un milieu rigide. Ce mécanisme implique la rotation concertée de la double liaison C=C et de la liaison simple C-C adjacente, visant à réduire le volume nécessaire associé au mécanisme OBF. Ce mécanisme s'est depuis généralisé à d'autres systèmes organiques plus petits [34], et peut coexister avec le mécanisme OBF à basse température.

Nous proposerons l'objectif de rechercher les paramètres géométriques des trois états de la réaction d'isomérisation cis-trans du polyacétylène substitué (PAs) en phase gazeuse à savoir : l'état initial, de transition et l'état final, tout en définissant les grandeurs énergétiques de la réaction d'isomérisation : Energie d'isomérisation (ΔE_{isom}), l'énergie de la barrière de rotation ($\Delta E_{\text{barrier}}$) et finalement l'énergie d'activation (E_a). La recherche d'états de transition a été effectuée selon la procédure classique implémentée dans Gaussian03, chaque état de transition a également fait l'objet d'un calcul de fréquences pour vérifier s'il possédait bien une seule fréquence imaginaire dont le mode normal de vibration était caractéristique des modifications structurales de l'étape considérée, montrant ainsi qu'il correspondait bien à un maximum d'énergie sur la surface de potentiel.

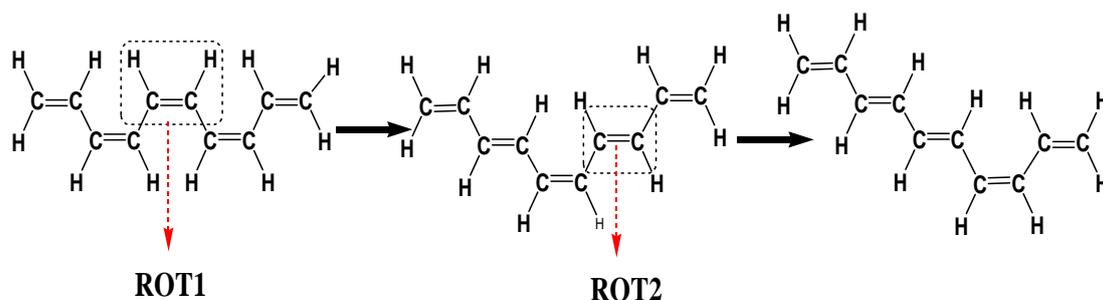


Figure 7 : Mécanisme réactionnel de l'isomérisation du polyacétylène.

IV.2.1. Cas de la molécule C₁₀H₁₂.

Le tableau 14 réunit les résultats des énergies des différents états de la réaction d'isomérisation cis-trans de la molécule C₁₀H₁₂, obtenus par des calculs HF et DFT au niveau STO-3G (d) [35,36]. D'après ce tableau l'état de transition est caractérisé par une énergie plus élevée que celles des deux états trans et cis, il est clair aussi que la conformation trans est plus stable énergétiquement par rapport à la conformation cis, cette stabilité est traduite par une valeur E_{gap} moins importante. L'énergie d'activation estimée par la méthode HF est de 0.64 eV (≈15 kcal/mole). Cependant la méthode DFT donne une valeur plus exaltée de l'énergie d'activation qui vaut 0.75 eV (17.25 kcal/mole) (figure 8) comparable à ceux à ceux obtenus par Ito [37], Montaner [38], Bernier [39]. La comparaison des énergies d'isomérisation au niveau DFT et HF donne un ratio (R_{isom}=ΔE_{isom} DFT /ΔE_{isom} HF=0.84).

Tableau 14 : Energies des différents états de la réaction d'isomérisation cis-trans du C₁₀H₁₂.

calculées au niveau HF et B3LYP / STO-3G (d).

Energies (eV)	HF/ STO-3G (d).		
	E _I	E _{TS}	E _F
E _{tot}	-10363.66062	-10363.02537	-10363.91150
E _{gap}	11.04	10.99	10.96
ΔE _{isom}	0.25		
ΔE _{barrier}	0.89		
E _a	0.64		
Energies (eV)	B3LYP/STO-3G (d).		
	E _I	E _{TS}	E _F
E _{tot}	-10433.95664	-10433.20299	-10434.16352
E _{gap}	3.95	3.08	3.89
ΔE _{isom}	0.21		
ΔE _{barrier}	0.96		
E _a	0.75		

$$(\Delta E_{\text{isom}} = E_I - E_F), (\Delta E_{\text{barrier}} = E_{\text{TS}} - E_F), (E_a = E_I - E_{\text{TS}}) [40].$$

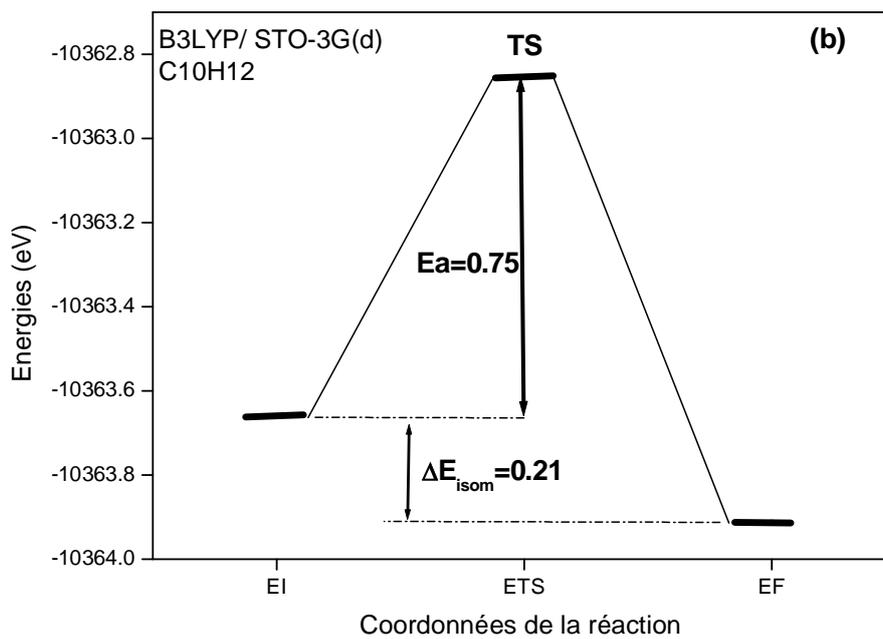
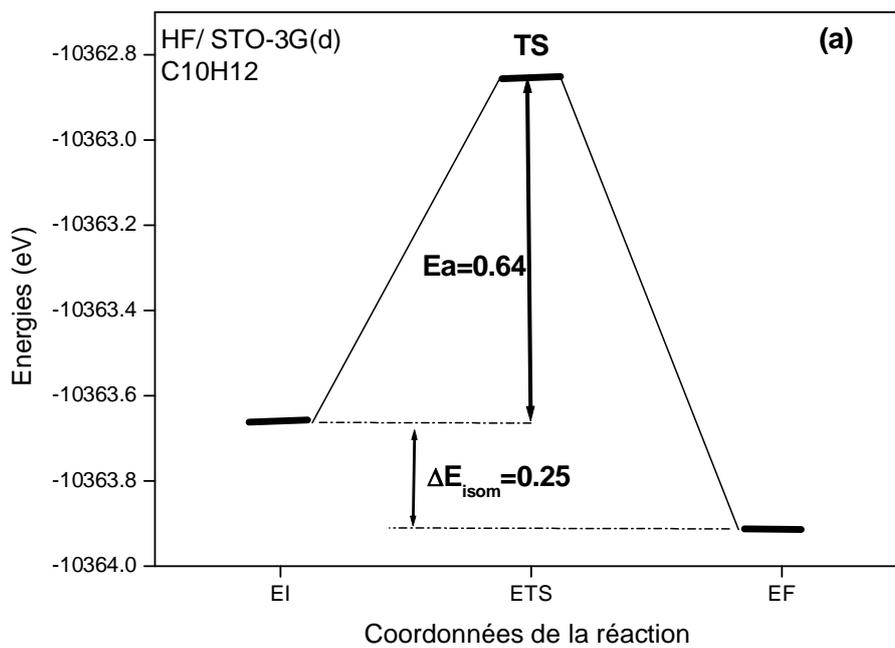
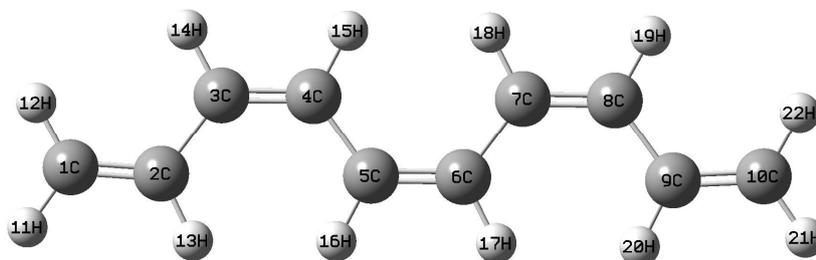


Figure 8 : Profil énergétique de la réaction d'isomérisation de la molécule $C_{10}H_{12}$.

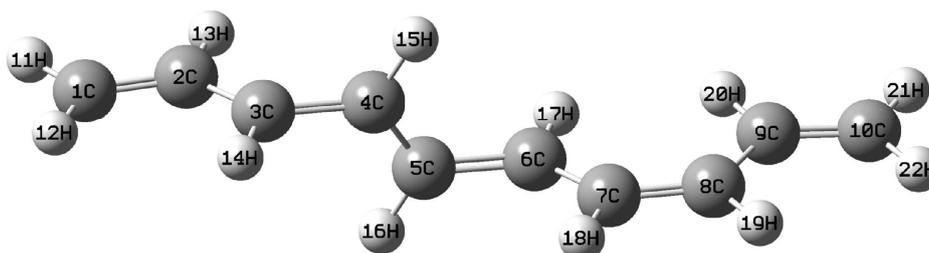
(a) : méthode HF/ STO-3G (d), (b) : méthode B3LYP/ STO-3G (d).

PROFIL REACTIONNEL DE LA REACTION D'ISOMERISATION DU $C_{10}H_{10}$.

Etat initiale optimisé de la molécule Cis- $C_{10}H_{10}$



Etat de transition de la molécule $C_{10}H_{12}$



Etat finale optimisé de la molécule trans- $C_{10}H_6Cl_6$

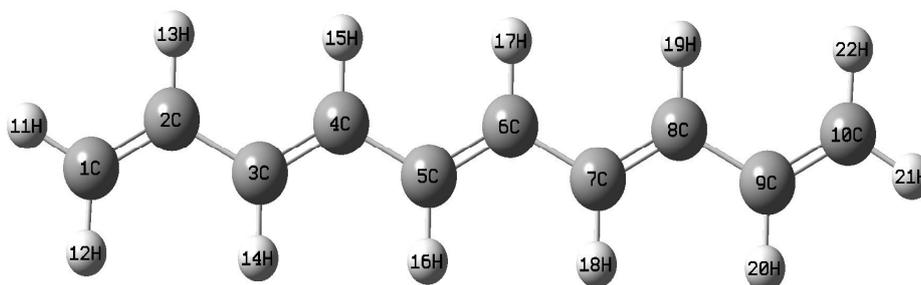


Figure 9 : Différents états optimisés de la réaction d'isomérisation du $C_{10}H_{12}$

au niveau HF/STO-3G(d).

L'analyse de l'évolution des paramètres structuraux les plus pertinents au niveau HF/ STO-3G (d), des différents états optimisés de la réaction d'isomérisation du $C_{10}H_{12}$ (Figure 9) sont reportés au [tableau 15](#). Les résultats de calculs montre une légère différence dans le calcul des longueurs de liaisons et des angles des deux formes trans et cis. La différence de distances calculées C=C, C-C, C-H de l'ordre de 0.001, 0.002, 0.001Å° respectivement. Les mêmes résultats peuvent être observés pour les angles, où la différence est comprise entre 0.7° -3°. Concernant l'état de transition le changement le plus assuré porte sur les longueurs de liaisons : Pour l'état de transition ceci consiste en la diminution de la distance de la double liaison ($C_1-C_2=1.339\text{Å}$). Toute fois on constate une augmentation de longueurs de liaison autour du carbone C_3-C_4 et C_5-C_6 et une diminution de l'angle dièdre $C_1C_2C_3C_4$ et $C_5C_6C_7C_8$. On peut noter un renforcement des liaisons C-H et un affaiblissement des liaisons C=C.

Tableau 15: Evolution des paramètres structuraux les plus pertinents de la réaction d'isomérisation cis-trans du $C_{10}H_{12}$ calculé au niveau HF/ STO-3G (d).

Distances (Å°)	E_I	E_T	E_F	Distances (Å°)	E_I	E_T	E_F
C ₁ -C ₂	1.348	1.339	1.348	C ₁ -H ₁₂	1.097	1.076	1.097
C ₂ -C ₃	1.478	1.397	1.477	C ₂ -H ₁₃	1.099	1.079	1.100
C ₃ -C ₄	1.367	1.463	1.364	C ₃ -H ₁₄	1.100	1.078	1.100
C ₄ -C ₅	1.469	1.321	1.467	C ₄ -H ₁₅	1.099	1.081	1.100
C ₅ -C ₆	1.370	1.467	1.367	C ₅ -H ₁₆	1.099	1.080	1.100
C ₆ -C ₇	1.469	1.374	1.467	C ₆ -H ₁₇	1.099	1.078	1.100
C ₇ -C ₈	1.367	1.365	1.364	C ₇ -H ₁₈	1.099	1.079	1.100
C ₈ -C ₉	1.478	1.445	1.477	C ₈ -H ₁₉	1.100	1.077	1.100
C ₉ -C ₁₀	1.348	1.314	1.348	C ₉ -H ₂₀	1.099	1.078	1.100
C ₁ -H ₁₁	1.096	1.074	1.096	C ₁₀ -H ₂₁	1.096	1.076	1.096
Angle de valence (°)	E_I	E_T	E_F	Angle Dièdres (°)	E_I	E_T	E_F
C ₁ C ₂ C ₃	123.3	125.3	124.1	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	180.0	174.0	-180.0
C ₂ C ₃ C ₄	126.8	123.3	123.8	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	0.0	-82.7	180.0
C ₃ C ₄ C ₅	126.1	123.0	124.0	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	-180.0	-179.6	-180.0
C ₄ C ₅ C ₆	126.3	123.1	123.9	C ₄ C ₅ C ₆ C ₇	0.0	83.4	-180.0
C ₅ C ₆ C ₇	126.3	122.8	123.9	C ₅ C ₆ C ₇ C ₈	-180.0	-175.7	180.0
C ₆ C ₇ C ₈	126.1	127.8	124.0	C ₆ C ₇ C ₈ C ₉	0.0	1.9	-180.0
C ₇ C ₈ C ₉	126.8	126.6	123.8	C ₇ C ₈ C ₉ C ₁₀	-180.0	-176.6	-180.0
C ₈ C ₉ C ₁₀	123.3	124.3	124.1	H ₁₃ C ₂ C ₁ H ₁₁	0.0	-1.2	0.0
C ₂ C ₁ H ₁₁	121.8	121.3	121.8	H ₁₃ C ₂ C ₃ H ₁₄	180.0	-176.4	-180.0
C ₂ C ₁ H ₁₂	121.7	121.6	121.7	H ₁₆ C ₅ C ₄ H ₁₅	-180.0	-179.9	-180.0
C ₂ C ₃ H ₁₄	115.2	118.2	116.7	H ₁₃ C ₂ C ₁ H ₁₂	180.0	179.9	-180.0
C ₄ C ₅ H ₁₆	116.4	118.7	116.8	H ₁₄ C ₃ C ₄ H ₁₅	0.0	-92.2	-180.0
C ₅ C ₆ H ₁₇	117.3	117.0	119.3	H ₁₇ C ₆ C ₅ H ₁₆	0.0	91.3	180.0

VI.2.2. Cas de la molécule C₁₀H₆Cl₆.

Le tableau 16 expose les résultats des calculs des énergies des différents états de la réaction d'isomérisation cis-trans de la molécule C₁₀H₆Cl₆. D'après ce tableau l'état de transition est caractérisé par une énergie plus élevée que celles des deux états trans et cis avec un gap moins élevé de l'état finale, il est clair aussi que l'énergie d'activation estimée par la méthode HF de valeur 1.09eV (≈ 25 kcal/mole) est presque identique à celle calculée par la méthode DFT qui vaut 1.06eV (≈ 24.38 kcal/mole). Le rapport des énergies d'isomérisation de la molécule non substituée est celle substituée par le chlore ($\Delta E_{\text{isom}} \text{ C}_{10}\text{H}_{12}$) / ($\Delta E_{\text{isom}} \text{ C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_6$) sont respectivement au niveau HF est DFT 0.78 et 1.75. Il est important de remarquer que la méthodes HF surestime les valeurs des énergies d'isomérisation ($\Delta E_{\text{isom}} = E_{\text{I}} - E_{\text{F}}$) c'est ainsi que le rapport trouvé est de : $R_{\text{isom}}(\text{DFT}/\text{HF}) = 0.38$. La comparaison de l'énergie d'isomérisation (ΔE_{isom}) de la molécule substituée par le chlore et celle non substituée au niveau HF/STO-3G(d), confirme bien que la substitution par le chlore produit une augmentation de cette énergie par une valeur de 0.07 eV (1.61 kcal/mole). Cependant une tendance inverse est trouvée par les calculs DFT avec la fonctionnelle B3LYP au niveau STO-3G(d), où nous avons enregistré une diminution de l'énergie d'isomérisation par une valeur de 0.09eV(2.07 kcal/mole).

Tableau 16: Energies des différents états de la réaction d'isomérisation cis-trans du C₁₀H₆Cl₆ calculées au niveau HF et B3LYP/STO-3G(d).

nergies (eV)	HF/STO-3G(d)		
	E _I	E _{TS}	E _F
E _{totale}	-84491.50795	-84490.41452	-84491.19108
E _{gap}	12.03	11.98	10.04
$\Delta E_{\text{isom}} = E_{\text{I}} - E_{\text{F}}$	0.32		
$\Delta E_{\text{barrier}} = E_{\text{TS}} - E_{\text{F}}$	0.78		
$E_{\text{a}} = E_{\text{I}} - E_{\text{TS}}$	1.09		
Energies (eV)	B3LYP/STO-3G(d)		
	E _I	E _{TS}	E _F
E _{totale}	-84656.51021	-84655.56919	-84656.63371
E _{gap}	3.28	3.24	3.23
$\Delta E_{\text{isom}} = E_{\text{I}} - E_{\text{F}}$	0.12		
$\Delta E_{\text{barrier}} = E_{\text{TS}} - E_{\text{F}}$	0.94		
$E_{\text{a}} = E_{\text{I}} - E_{\text{TS}}$	1.06		

($\Delta E_{\text{isom}} = E_{\text{I}} - E_{\text{F}}$), ($\Delta E_{\text{barrier}} = E_{\text{TS}} - E_{\text{F}}$), ($E_{\text{a}} = E_{\text{I}} - E_{\text{TS}}$) [40].

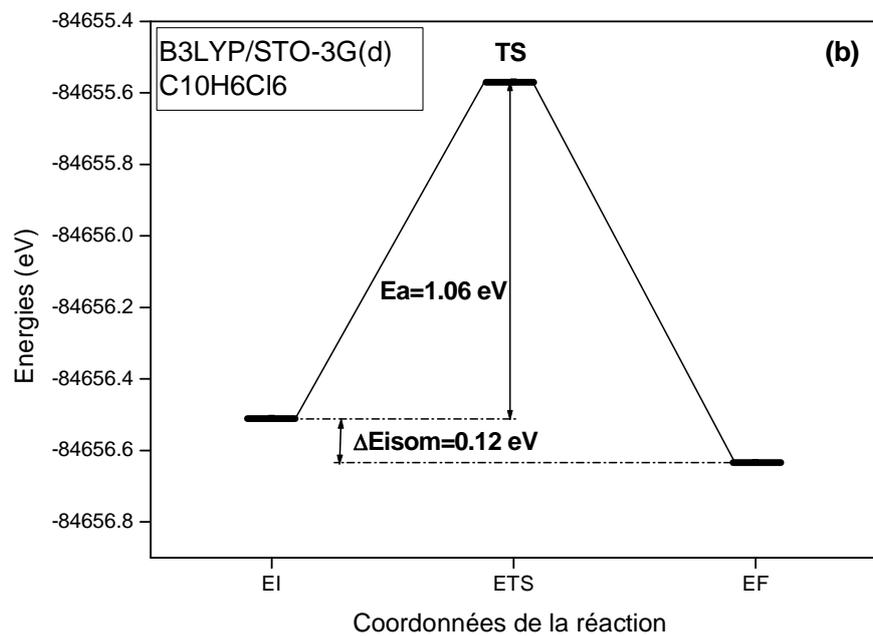
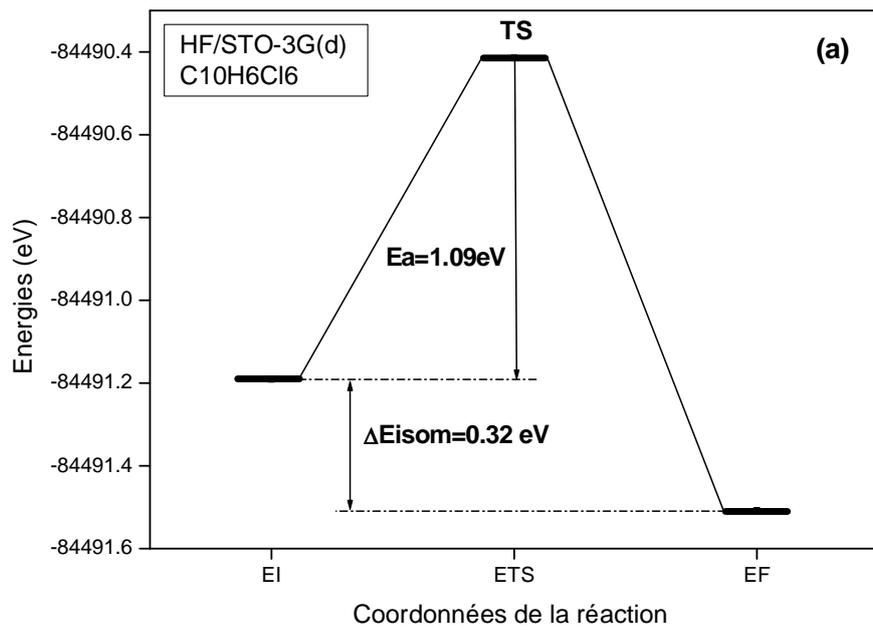
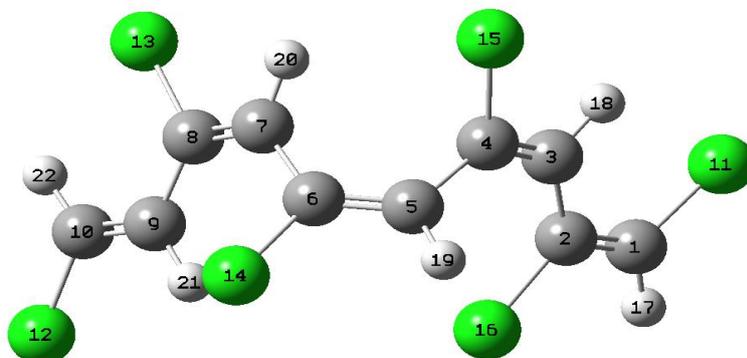


Figure 10 : Profil énergétique de la réaction d'isomérisation de la molécule C₁₀H₆Cl₆.

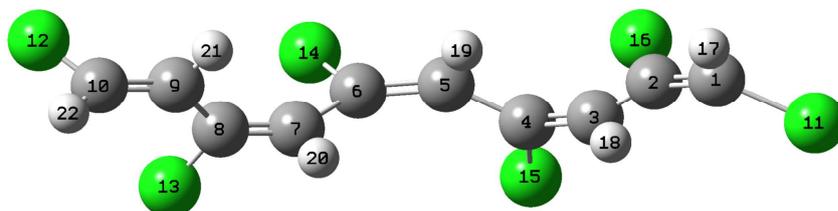
(a) : méthode HF/ STO-3G (d), (b) : méthode B3LYP/ STO-3G (d).

PROFIL REACTIONNEL DE LA REACTION D'ISOMERISATION DU $C_{10}H_6Cl_6$

Etat initiale optimisé de la molécule Cis- $C_{10}H_6Cl_6$



Etat de transition de la molécule $C_{10}H_6Cl_6$



Etat finale optimisé de la molécule trans- $C_{10}H_6Cl_6$

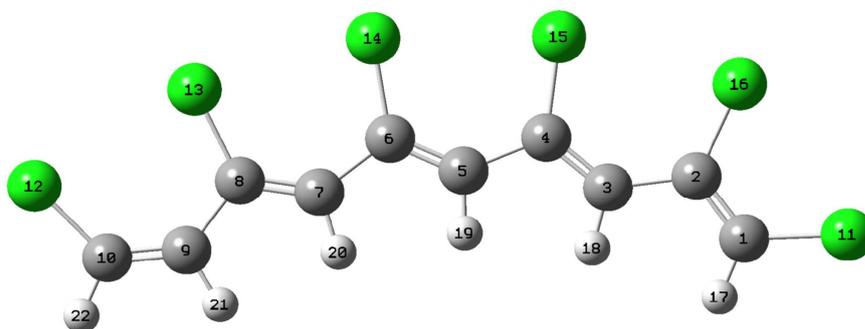


Figure 11 : Différents états optimisés de la réaction d'isomérisation de PA_s-Cl_6

au niveau HF/STO-3G(d).

Les résultats de calculs des principaux paramètres géométriques de la réaction d'isomérisation cis-trans du $C_{10}H_6Cl_6$ au niveau HF/STO-3G(d) (tableau 17), montre que le remplacement d'un atome d'hydrogène par un atome d'halogène affecte les caractéristiques structurales de la molécule. Les géométries optimisées (figure 11) des deux molécules (cis/trans)- $C_{10}H_6Cl_6$ sont en accord relative avec les valeurs standard de la littérature [5]. Les distances moyennes des liaisons C=C, C-C, C-H et C-Cl sont respectivement égales à 1.34-1.37Å, 1.46Å, 1.10Å et 1.70Å. Les valeurs des angles de valences C=C-C=122-124° et C=C-Cl=120-122°. Pour l'état de transition le changement le plus évident porte sur les longueurs de liaisons : ceci consiste en l'augmentation de la distance des double liaisons C₁-C₂, C₃-C₄, C₇-C₈ et C₉-C₁₀=1.35Å. Toute fois on constate une diminution de longueurs de liaison autour du carbone C₂-C₃, C₄-C₅, et C₈-C₉, et une diminution de l'angle de valence C₁C₂C₃=118.8° et une forte augmentation de l'angle dièdre C₁C₂C₃C₄=132.5°. On peut noter un renforcement des liaisons C-H et C-Cl et un affaiblissement des liaisons C-C.

Tableau 17 : Evolution des paramètres structuraux les plus pertinents de la réaction d'isomérisation cis-trans du PAS-Cl₆ calculé au niveau HF/ STO-3G (d).

Distances (Å°)	E_I	E_T	E_F	Distances Å°	E_I	E_T	E_F
C ₁ -C ₂	1.332	1.346	1.331	C ₃ -H ₁₈	1.079	1.054	1.083
C ₂ -C ₃	1.495	1.473	1.489	C ₅ -H ₁₉	1.080	1.054	1.082
C ₃ -C ₄	1.325	1.348	1.322	C ₇ -H ₂₀	1.080	1.053	1.082
C ₄ -C ₅	1.498	1.473	1.488	C ₁₀ -H ₂₂	1.087	1.052	1.087
C ₅ -C ₆	1.348	1.348	1.346	C ₁ -Cl ₁₁	1.732	1.723	1.733
C ₆ -C ₇	1.498	1.470	1.488	C ₂ -Cl ₁₂	1.756	1.727	1.748
C ₇ -C ₈	1.325	1.347	1.322	C ₄ -Cl ₁₅	1.754	1.725	1.747
C ₈ -C ₉	1.495	1.472	1.489	C ₆ -Cl ₁₄	1.754	1.724	1.747
C ₉ -C ₁₀	1.332	1.345	1.331	C ₈ -Cl ₁₅	1.756	1.727	1.748
C ₁ -H ₁₇	1.087	1.053	1.088	C ₁₀ -Cl ₁₆	1.732	1.723	1.733
Angle de valence (°)	E_I	E_T	E_F	Angle Dièdres (°)	E_I	E_T	E_F
C ₁ C ₂ C ₃	132.3	118.8	125.3	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	0.0	132.5	180.0
C ₂ C ₃ C ₄	125.6	124.8	124.4	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	180.0	-1.6	180.0
C ₃ C ₄ C ₅	129.5	125.0	124.7	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	0.0	-59.8	-180.0
C ₄ C ₅ C ₆	131.3	124.5	124.8	C ₄ C ₅ C ₆ C ₇	180.0	1.4	180.0
C ₅ C ₆ C ₇	131.3	123.8	124.8	C ₅ C ₆ C ₇ C ₈	0.0	-73.1	180.0
C ₆ C ₇ C ₈	129.5	123.7	124.7	C ₆ C ₇ C ₈ C ₉	180.0	177.8	-180.0
C ₇ C ₈ C ₉	125.6	118.6	124.4	C ₇ C ₈ C ₉ C ₁₀	0.0	129.6	-180.0
C ₈ C ₉ C ₁₀	132.3	124.6	125.3	Cl ₁₁ C ₁ C ₂ Cl ₁₂	180.0	2.3	180.0
C ₂ C ₁ Cl ₁₁	126.6	122.8	123.4	Cl ₁₃ C ₅ C ₆ Cl ₁₄	180.0	102.2	-180.0

VI.2.3. Cas de la molécule C₁₀H₆F₆.

Le tableau 18 expose les résultats des calculs des énergies des différents états de la réaction d'isomérisation cis-trans de la molécule C₁₀H₆F₆. D'après ce tableau l'énergie d'activation estimé par la méthode HF de valeur 1.02eV (≈ 23 kcal/mole) est presque identique à celle calculée par la méthode DFT 1.04eV (≈ 24 kcal/mole). La comparaison des énergies d'isomérisation de la molécule substituée par le fluor et celle non substituée au niveau HF et DFT/STO-3G(d), confirme bien que la substitution par le fluor produit une forte diminution de l'énergie d'isomérisation (ΔE_{isom}), les valeurs successive sont de 0.19 et 0.08 ce qui correspond à (4.37 et 1.84 kcal/mole). La valeur de l'énergie d'isomérisation (ΔE_{isom}) au niveau DFT en utilisant la fonctionnelle B3LYP est deux fois plus grande que la valeur obtenue au niveau HF ($R = \Delta E_{\text{isom}}^{\text{B3LYP}} / \Delta E_{\text{isom}}^{\text{HF}} = 2$). Par contre la différence énergétique de la barrière de rotation ($\Delta E_{\text{barrier}}^{\text{HF}} - \Delta E_{\text{barrier}}^{\text{DFT}}$) est de 0.03eV.

Tableau 18: Energies des différents états de la réaction d'isomérisation cis-trans du C₁₀H₆F₆ calculées au niveau HF et B3LYP/STO-3G(d).

Energies (eV)	HF/STO-3G(d)		
	E _I	E _{TS}	E _F
E _{totale}	-26275.71111	-26274.74856	-26275.76663
E _{gap}	10.41	10.39	10.34
$\Delta E_{\text{isom}} = E_I - E_F$	0.06		
$\Delta E_{\text{barrier}} = E_{\text{TS}} - E_F$	0.96		
$E_a = E_I - E_{\text{TS}}$	1.02		
Energies (eV)	B3LYP/STO-3G(d)		
	E _I	E _{TS}	E _F
E _{totale}	-26399.35601	-26398.31524	-26399.24044
E _{gap}	3.25	3.19	3.07
$\Delta E_{\text{isom}} = E_I - E_F$	0.12		
$\Delta E_{\text{barrier}} = E_{\text{TS}} - E_F$	0.93		
$E_a = E_I - E_{\text{TS}}$	1.04		

$$(\Delta E_{\text{isom}} = E_I - E_F), (\Delta E_{\text{barrier}} = E_{\text{TS}} - E_F), (E_a = E_I - E_{\text{TS}}) \text{ [40].}$$

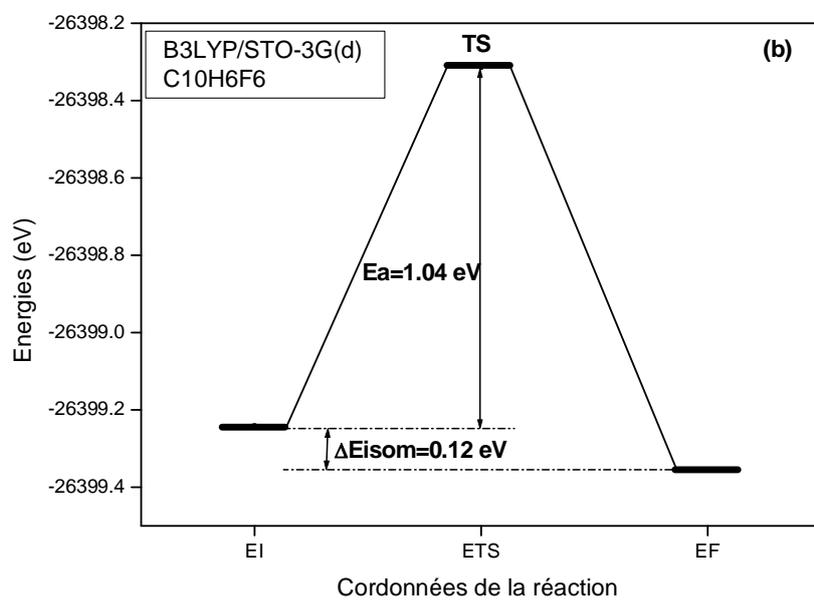
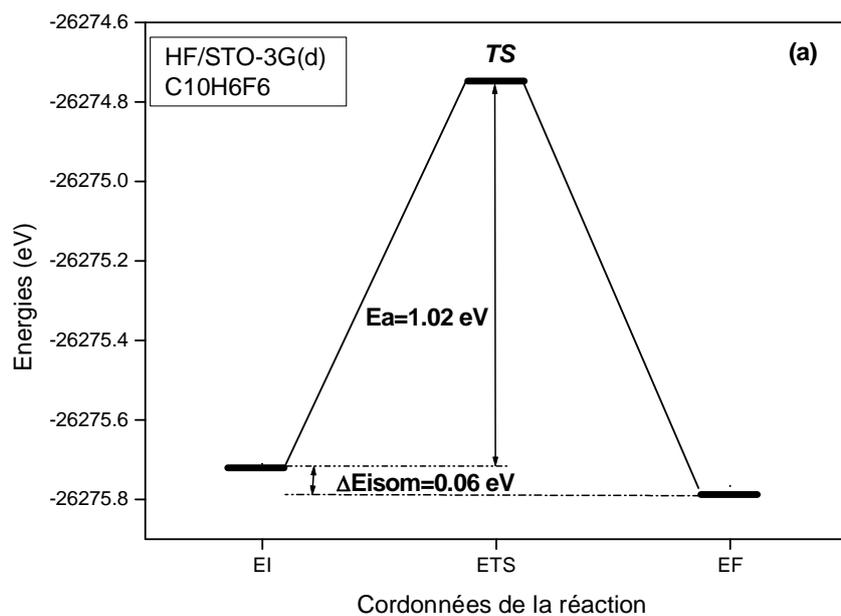
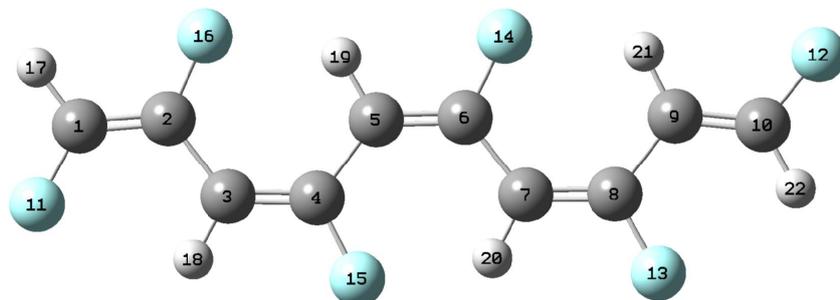


Figure 11 : Profil énergétique de la réaction d'isomérisation de la molécule $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{F}_6$.

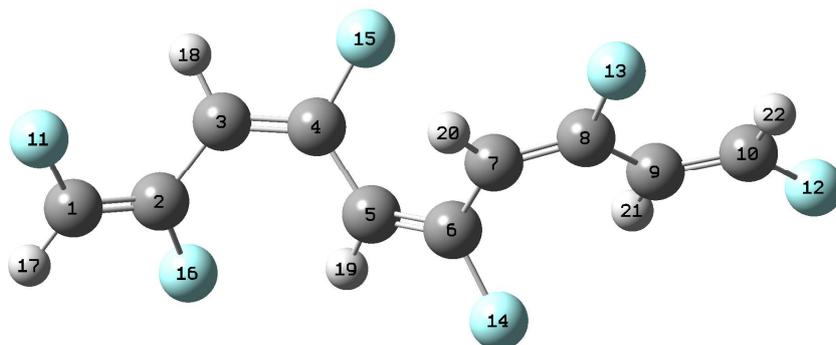
(a) : méthode HF/ STO-3G (d), (b) : méthode B3LYP/ STO-3G (d).

PROFIL REACTIONNEL DE LA REACTION D'ISOMERISATION DU $C_{10}H_6F_6$.

Etat initiale optimisé de la molécule Cis- $C_{10}H_6F_6$



Etat de transition de la molécule $C_{10}H_6F_6$



Etat finale optimisé de la molécule trans- $C_{10}H_6F_6$

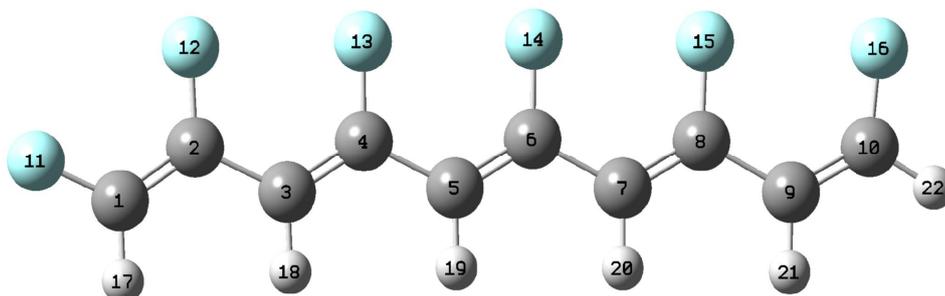


Figure 12 : Différents états optimisés de la réaction d'isomérisation de PAS- F_6

au niveau HF/STO-3G(d).

Le [tableau 19](#) rassemble les différentes valeurs calculées pour les géométries de la [figure 12](#). Nous remarquons que la passage cis trans de la molécule $C_{10}H_6F_6$ entraîne un très léger rétrécissement (environ 0.01 \AA) des liaisons $C=C$, un très petit allongement d'environ 0.001 à 0.002 \AA des liaisons $C-C$ et un très rétrécissement des liaisons $C-F$ (0.002 à 0.005 \AA).

Pour les angles de valences nous remarquons une tendance à l'augmentation des angles $C-C-F$

(entre 0.5 et 4°). Au vu de la taille du système et de la possibilité pour les fluors de s'approcher des protons, il est concevable que s'établisse un pont d'hydrogène entre l'atome d'hydrogène et un atome de fluors qui provoquerait la diminution des angles $C-C-F$. Effectivement, la [figure 13](#) explicite quatre distance $F-H$ égales à 2 \AA (il s'agit des distance $H_{17}-F_{11}$, $H_{19}-F_{16}$, $H_{20}-F_{15}$, $H_{22}-F_{12}$). Ce dernier point explique aussi la diminution importante des angles $C-C-F$ et $C=C-C$.

Tableau 19 : Evolution des paramètres structuraux les plus pertinents de la réaction d'isomérisation cis-trans du PAs-F6 calculé au niveau HF/ STO-3G (d).

Distances (Å°)	E_I	E_T	E_F	Distances Å°	E_I	E_T	E_F
C ₁ -C ₂	1.331	1.344	1.331	C ₃ -H ₁₈	1.082	1.054	1.079
C ₂ -C ₃	1.485	1.472	1.485	C ₅ -H ₁₉	1.080	1.051	1.079
C ₃ -C ₄	1.334	1.347	1.333	C ₇ -H ₂₀	1.080	1.053	1.079
C ₄ -C ₅	1.485	1.475	1.486	C ₁₀ -H ₂₂	1.093	1.050	1.093
C ₅ -C ₆	1.335	1.346	1.334	C ₁ -F ₁₁	1.354	1.352	1.356
C ₆ -C ₇	1.485	1.471	1.486	C ₂ -F ₁₂	1.361	1.353	1.360
C ₇ -C ₈	1.333	1.347	1.333	C ₄ -F ₁₅	1.360	1.355	1.355
C ₈ -C ₉	1.490	1.473	1.491	C ₆ -F ₁₄	1.359	1.354	1.354
C ₉ -C ₁₀	1.321	1.343	1.323	C ₈ -F ₁₅	1.358	1.355	1.353
C ₁ -H ₁₇	1.089	1.051	1.088	C ₁₀ -F ₁₆	1.349	1.351	1.348
H ₁₇ -F ₁₁	2.073	2.166	2.071	H ₂₀ -F ₁₅	2.047	2.673	3.314
H ₁₉ -F ₁₆	2.066	2.359	3.361	H ₂₂ -F ₁₂	2.059	2.167	2.424
Angle de valence (°)	E_I	E_T	E_F	Angle Dièdres (°)	E_I	E_T	E_F
C ₁ C ₂ C ₃	122.6	121.0	122.6	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	-180.0	140.7	180.0
C ₂ C ₃ C ₄	128.2	125.1	124.5	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	0.0	-0.1	180.0
C ₃ C ₄ C ₅	125.7	124.0	123.2	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	-180.0	-151.7	-180.0
C ₄ C ₅ C ₆	128.0	124.2	124.5	C ₄ C ₅ C ₆ C ₇	0.0	3.7	-180.0
C ₅ C ₆ C ₇	126.4	123.5	123.2	C ₅ C ₆ C ₇ C ₈	-180.0	-132.9	-180.0
C ₆ C ₇ C ₈	127.4	123.9	124.4	C ₆ C ₇ C ₈ C ₉	0.0	2.8	-180.0
C ₇ C ₈ C ₉	127.7	123.4	123.2	C ₇ C ₈ C ₉ C ₁₀	-180.0	-172.8	180.0
C ₈ C ₉ C ₁₀	121.8	121.9	124.4	F ₁₁ C ₁ C ₂ F ₁₂	-180.0	-178.6	0.0
C ₂ C ₁ F ₁₁	122.7	121.4	123.2	H ₁₉ C ₅ C ₄ F ₁₅	-180.0	-150.7	-180.0
C ₃ C ₄ F ₁₅	117.4	116.7	121.2	F ₁₃ C ₈ C ₉ H ₂₁	-180.0	-169.9	-180.0

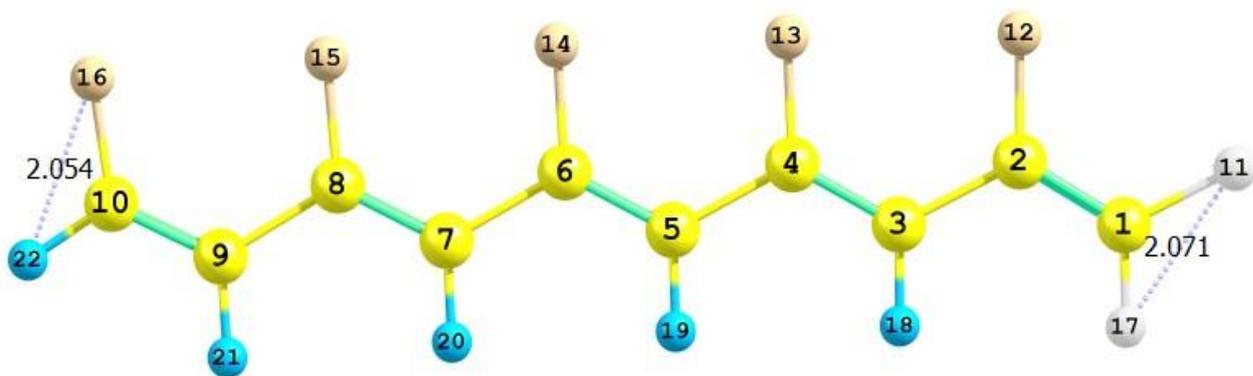
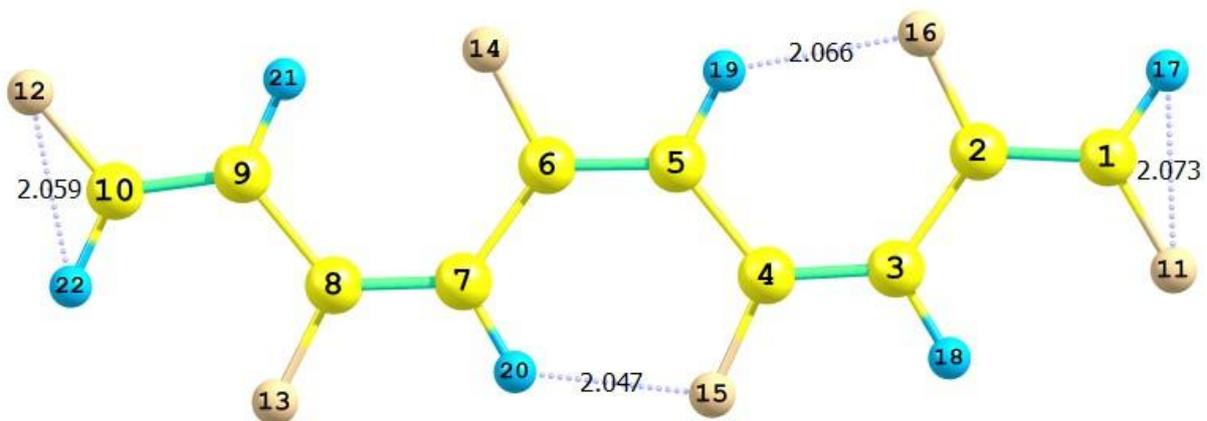


Figure 13 : Géométrie des molécules (cis/trans)- $C_{10}H_6F_6$ montrant la formation de liaisons hydrogène (HF/STO-3G (d)).

VI.2.4. Cas de la molécule C₁₀H₆I₆.

Les valeurs des énergies des différents états de la réaction d'isomérisation cis-trans de la molécule C₁₀H₆I₆, sont regroupées dans le [tableau 20](#). D'après ce tableau l'énergie d'activation estimé par la méthode DFT 1.64eV (≈24 kcal/mole) est largement supérieure à celle calculée par la méthode HF 1.31eV (≈30 kcal/mole), la différence estimée est $\Delta E_a = 0.33\text{eV}$ (soit 7.59 kcal/mole). La comparaison des énergies d'isomérisation de la molécule substituée par l'iode et celle non substituée au niveau HF et DFT/STO-3G(d), confirme bien que la substitution par l'iode produit une forte diminution de l'énergie d'isomérisation (ΔE_{isom}), les valeurs successive sont de 0.12 et 0.02 soit (2.76 et 0.46 kcal/mole). La valeur de l'énergie d'isomérisation (ΔE_{isom}) au niveau DFT avec la fonctionnelle B3LYP est deux fois plus grande que la valeur obtenue au niveau HF ($R = \Delta E_{\text{isom}} \text{B3LYP} / \Delta E_{\text{isom}} \text{HF} = 2$). Par contre la différence énergétique de la barrière de rotation ($\Delta E_{\text{barrier}} \text{HF} - \Delta E_{\text{barrier}} \text{DFT}$) est de 0.22 eV (soit 5.06 kcal/mole).

Tableau 20: Energies des différents états de la réaction d'isomérisation cis-trans du C₁₀H₆I₆ calculées au niveau HF et B3LYP/STO-3G(d).

Energies (eV)	HF/STO-3G(d)		
	E _I	E _{TS}	E _F
E _{totale}	-1128779.30002	-1128777.98836	-1128779.21233
E _{gap}	5.14	5.31	5.43
$\Delta E_{\text{isom}} = E_I - E_F$	0.09		
$\Delta E_{\text{barrier}} = E_{\text{TS}} - E_F$	1.22		
$E_a = E_I - E_{\text{TS}}$	1.31		
Energies (eV)	B3LYP/STO-3G(d)		
	E _I	E _{TS}	E _F
E _{totale}	-1129197.31590	-1129195.67659	-1129197.12153
E _{gap}	3.99	4.11	4.13
$\Delta E_{\text{isom}} = E_I - E_F$	0.19		
$\Delta E_{\text{barrier}} = E_{\text{TS}} - E_F$	1.44		
$E_a = E_I - E_{\text{TS}}$	1.64		

($\Delta E_{\text{isom}} = E_I - E_F$), ($\Delta E_{\text{barrier}} = E_{\text{TS}} - E_F$), ($E_a = E_I - E_{\text{TS}}$) [40].

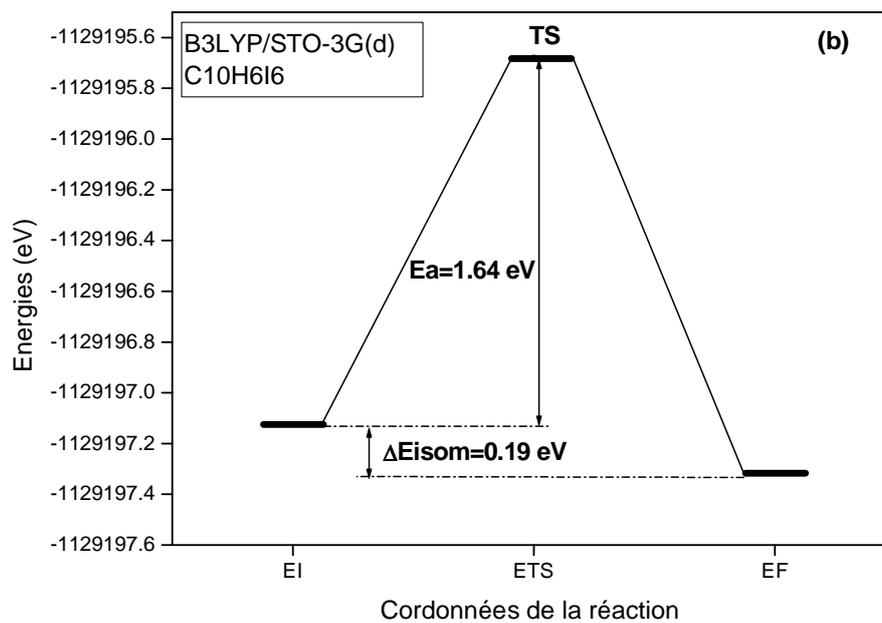
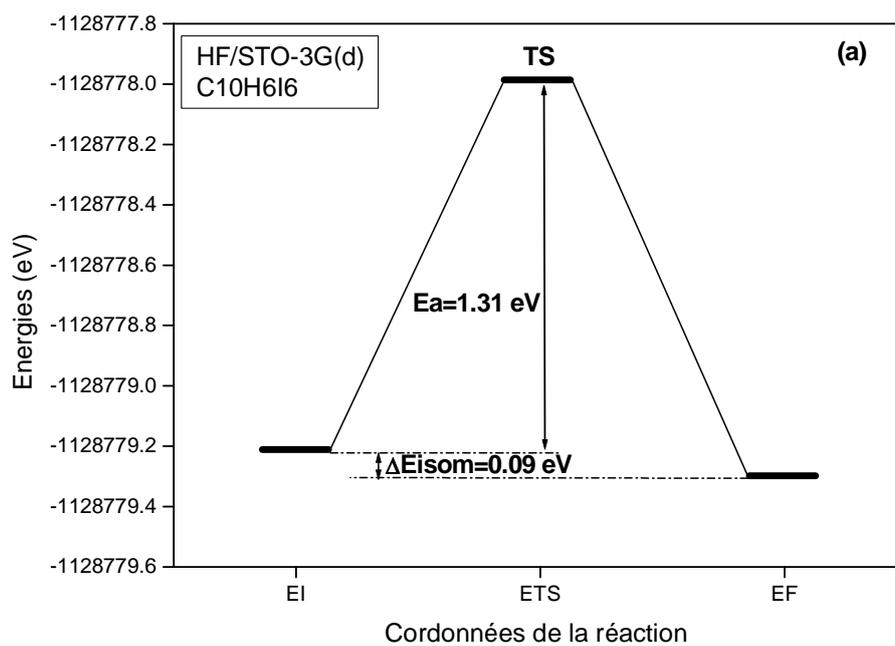
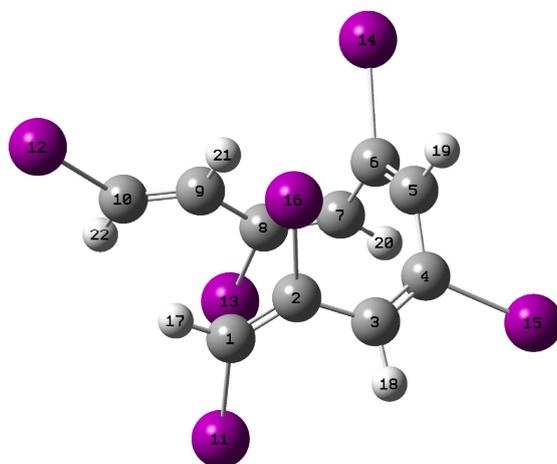


Figure 14 : Profil énergétique de la réaction d'isomérisation de la molécule $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{I}_6$.

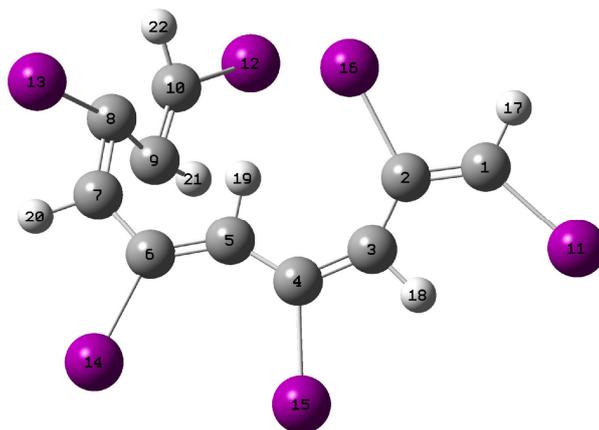
(a) : méthode HF/ STO-3G (d), (b) : méthode B3LYP/ STO-3G (d).

PROFIL REACTIONNEL DE LA REACTION D'ISOMERISATION DU $C_{10}H_6I_6$

Etat initial optimisé de la molécule $Cis-C_{10}H_6I_6$



Etat de transition de la molécule $C_{10}H_6I_6$



Etat final optimisé de la molécule $trans-C_{10}H_6I_6$

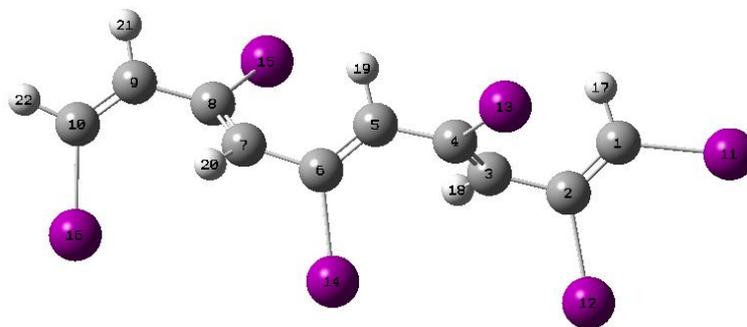


Figure 15 : Différents états optimisés de la réaction d'isomérisation du PAs-I₆

au niveau HF/STO-3G(d).

Le [tableau 21](#) rassemble les différentes valeurs calculées pour les géométries de la [figure 15](#). Nous apercevons que la structure géométrique de la molécule $C_{10}H_6I_6$ en conformation cis ou trans a subi un changement intégral après optimisation où la molécule est devenue entièrement tordue. Ces changements sont dus aux plusieurs rotations de la liaison C=C. Les angles et angles dièdres obtenus ([tableau 21](#)) montrent cette variation détaillée. Nous remarquons que le passage cis trans de la molécule $C_{10}H_6I_6$ entraîne un très léger rétrécissement (environ 0.001 à 0.005 Å $^\circ$) des liaisons C=C, un très petit allongement d'environ 0.001 à 0.004 Å $^\circ$ des liaisons C-C et un très rétrécissement des liaisons C-I (0.001 à 0.006 Å $^\circ$). Pour les angles de valences nous remarquons une tendance à l'augmentation des angles C-C-I (entre 3 et 4 °). Il est important de noter que les valeurs des liaisons C=C, C-C, C-I, C-H calculés au niveau HF/ STO-3G (d) sont en accord relative avec l'expérience, où les distances expérimentales correspondantes sont 1.36 , 1.44 , 2.20 , 1.09 Å $^\circ$ [14], avec une erreur de 0.04 , 0.068 , 0.098 , 0.006 respectivement .

Tableau 21 : Evolution des paramètres structuraux les plus pertinents de la réaction d'isomérisation cis-trans du PAs-I6 calculé au niveau HF/ STO-3G (d).

Distances (Å°)	E_I	E_T	E_F	Distances Å°	E_I	E_T	E_F
C ₁ -C ₂	1.319	1.352	1.319	C ₃ -H ₁₈	1.086	1.096	1.087
C ₂ -C ₃	1.508	1.554	1.507	C ₅ -H ₁₉	1.086	1.085	1.087
C ₃ -C ₄	1.321	1.359	1.321	C ₇ -H ₂₀	1.086	1.115	1.087
C ₄ -C ₅	1.508	1.550	1.504	C ₁₀ -H ₂₂	1.084	1.115	1.084
C ₅ -C ₆	1.320	1.357	1.321	C ₁ -I ₁₁	2.079	2.066	2.073
C ₆ -C ₇	1.509	1.572	1.505	C ₂ -I ₁₂	2.105	2.078	2.095
C ₇ -C ₈	1.326	1.403	1.321	C ₄ -I ₁₅	2.102	2.082	2.098
C ₈ -C ₉	1.500	1.545	1.505	C ₆ -I ₁₄	2.102	2.080	2.096
C ₉ -C ₁₀	1.317	1.387	1.316	C ₈ -I ₁₅	2.097	2.087	2.098
C ₁ -H ₁₇	1.084	1.103	2.073	C ₁₀ -I ₁₆	2.072	2.083	2.075
Angle de valence (°)	E_I	E_T	E_F	Angle Dièdres (°)	E_I	E_T	E_F
C ₁ C ₂ C ₃	122.8	122.0	120.7	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	131.1	-179.0	-64.7
C ₂ C ₃ C ₄	127.0	137.8	127.9	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	1.0	3.8	179.1
C ₃ C ₄ C ₅	125.2	125.7	121.6	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	-87.4	-177.1	62.0
C ₄ C ₅ C ₆	124.1	138.8	128.1	C ₄ C ₅ C ₆ C ₇	-1.9	-178.6	179.2
C ₅ C ₆ C ₇	122.6	121.3	121.5	C ₅ C ₆ C ₇ C ₈	110.2	18.0	62.6
C ₆ C ₇ C ₈	126.4	130.8	128.0	C ₆ C ₇ C ₈ C ₉	-1.5	49.3	-179.5
C ₇ C ₈ C ₉	121.9	81.1	121.7	C ₇ C ₈ C ₉ C ₁₀	178.5	-176.7	-58.2
C ₈ C ₉ C ₁₀	126.0	86.4	128.0	I ₁₁ C ₁ C ₂ I ₁₂	-178.7	-179.9	-1.4
C ₂ C ₁ I ₁₁	125.4	130.4	128.6	H ₁₉ C ₅ C ₄ I ₁₅	-82.9	-176.3	59.0
C ₃ C ₄ I ₁₅	120.1	111.1	124.2	I ₁₃ C ₈ C ₉ H ₂₁	178.3	178.2	-55.8

CONCLUSION

De l'analyse des résultats des calculs Ab-initio et DFT pour les différents composés substitués et non substitués du polyacétylène, il est possible de formuler quelques conclusions générales sur les effets causés par les modifications structurales lors des états de transitions engendrés par les différents processus (rotations, conversions, torsions, réarrangements).

Dont on peut les résumés à travers les observations suivantes :

1. L'examen de la stabilité de plusieurs conformations, montre une préférence de stabilité de la forme trans dans toute la série des molécules examinés. Ceci est justifié par les écarts énergétiques trouvés.
2. L'analyse de l'évolution des énergies d'activations à travers l'étude des profils réactionnels, montre clairement une influence particulière de la taille et de la nature des substituants.
3. Les constantes de vitesses des réactions d'isomérisation, estimées qualitativement à partir des énergies d'activation sont dans l'ordre : $k_{C_{10}H_{12}} \gg k_{C_{10}H_6F_6} \gg k_{C_{10}H_6Cl_6} \gg k_{C_{10}H_6I_6}$.
4. Pour le PA substitué et non substitué le passage cis-trans, est fortement marqué par une large variations des paramètres géométriques.

BIBLIOGRAPHIE :

- [1] R.Liu and X.Zhou, *J.Phys.Chem.* 97,1850(1993).
- [2] M.Kofraneck, A.Karpfen and H.Lischka, *Int.J.Quantum.Chem,sym.* 24,721(1990).
- [3] G.Fogarasi, R.Liu and P.Pulay, *J.Phys.Chem.* 97,4036(1993).
- [4] B. Champagne, M. Spassova, J.B. Jadin, B. Kirtman, *J. Chem.Phys.* 116, 3935 (2002).
- [5] B. Champagne, A. E. Perpete, J. M. Andre, and B.Kirtman. *J. Synthetic Metals.* 85, 1047 (1997).
- [6] M. Nakano, I. Shigemoto, S. Yamada, K. Yamaguchi, *J. Chem. Phys.* 103, 4175 (1995). .
- [7] C.S. Esteves, T.L. Fonseca, M.A. Castro, O.A.V. Amaral, *Chemical Physics.* 303, 291 (2004).
- [8] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian 03, Revision B.03, Pittsburgh PA, 2003.
- [9] R.B.Turner, B.J.Mallon, M.Tichy, W.VonE.Doering, W.R.Roth and G.Schroder, *J.Am.Chem. Soc.* 95,8605(1973).
- [10] M.Traetteberg, *Acta Chem.Scand.* 22,628(1968).
- [11] M.Traetteberg, *Acta Chem.Scand.* 22,2294(1968).
- [12] H. Shirakawa, T. Ito and S. Ikeda, *Macromol. Chem.* 179, 1565 (1978).
- [13] C. R. Fincher, Jr. M. Ozaki, M. Tanaba, D. Feebles, L. Lanchlan, A. J. Heeger and A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. B.* 20, 1589 (1979).
- [14] J. C. W. Chien, *Polyacetylene: Chemistry, Physics and Materials Science*, Academic Press, Orlando, FL, 97-111 (1984).
- [15] S. Estemad, A. J. Heeger and A. G. MacDiarmid, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 33,443 (1982).
- [16] R. McDiarmid and A. Sabljic, *J. Phys. Chem.* 91, 276 (1987).
- [17] J. J. Fisher and J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 109, 1056 (1987).
- [18] H. Teramae, *J. Chem. Phys.* 85,990 (1986).
- [19] A. A. Ovchinnikov and I. I. Ukrainskii, *Sov. Sci. Rev. Chem.* 9, 126 (1987).
- [20] Yu. N. Panchenko, A. V. Abramencov and C. W. Bock, *J. Mol. Struct.* 140,87 (1986).
- [21] S. Stafstrom and K. A. Chao, *Phys. Rev. B.* 29, 2255 (1984).

- [22] M. A. Collins, *Adv. Chem. Phys.* 53,225(1983).
- [23] B. K. Rao, J. A. Darsey and N. R. Kestner, *Phys. Rev.B.* 31, 3187 (1985).
- [24] E.A. Perpète, B. Champagne, *Journal of Molecular Structure (Theochem)*. 487, 39 (1999).
- [25] N.L.allinger, *J.Am.Chem.Soc.*99,8127(1977)
- [26] Hyper Chem (Molecular Modelling System) Hypercube, Inc., 1115 NW 4 th Street, Gainesville, FL 32601, USA, 2000.
- [27] S. C. Nyburg, C. H. Faerman, *Acta Cryst.* B41, 274(1985)
- [28] F. F. Awwadi, R. D. Willet, K. A. Peterson, B. Twamley, *Chem. Eur. J.* 2006, 8952.8960
- [29] G. R. Desiraju, R. Parthasarathy, *J. Am. Chem. Soc.* 111, 8725(1989)
- [30] T. Clack, M. Hennemann, J. S. Murray, P. Politzer, *J. Mol. Model.* 13, 291(2007).
- [31] C. L. D. Gibb, E. D. Stevens, B. C. Gibb, *J. Am. Chem. Soc.* 123, 5849(2001).
- [32] R. S. H. Liu, *Acc. Chem. Res.* 34, 555(2001).
- [33] R. S. H. Liu, G. S. Hammond, *Chem. Eur. J.* 7, 4536(2001).
- [34] L. Y. Yang, R. S. H. Liu, N. L. Wendt, J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* 127, 9378(2005).
- [35] J. B. Collins, P. V. Schleyer, J. S. Binkley, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 64, 5142 (1976).
- [36] R. F. Stewart, *J. Chem. Phys.* 52, 431 (1970).
- [37] T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, *J.Polym.Sci, Polym.Chem.* 13, 194(1975).
- [38] A.Montaner, M. Galtier, C.Benoit, M. Ald, *Solid State Commun.* (1)39, 99(1981).
- [39] P. Bernier, C. Linaya, M. Rolland, M. Aldi, *Polymer.* 21, 7 (1980).
- [40] R.Pornpun, U.Charles, Jr.Pittman ,E.Willard, S. S. Collier, *Struct Chem.* 18,399 (2007).

CHAPITRE V

Etude théorique des propriétés NLO
du polycétylène substitué

INTRODUCTION

La partie de ce chapitre est consacrée aux propriétés spectroscopique et/ou d'optique non linéaire (ONL) du polyacétylène substitué (PAs). Nous savons que le domaine des propriétés de luminescence et/ou d'optique non linéaire (ONL) constitue un des tous nouveaux champs d'application des molécules conjugués. Les composés photochromes sont des composés qui sous irradiation lumineuse subissent une transformation réversible entre deux formes ayant des caractéristiques d'absorption différentes. Des composés présentant plusieurs propriétés ou fonctionnalités à la fois sont activement recherchés.

Le photochromisme peut servir d'interrupteur pour déclencher une luminescence ou une activité ONL particulière. Au plan théorique il n'existe à ce jour que peu d'études sur de telles propriétés optiques de systèmes conjugués.

Le but préconisé est justement le calcul, l'interprétation et la comparaison des propriétés d'ONL particulières (hyper)polarizabilité (β et α) statiques et dynamiques pour des molécules di-substituées planes et non planes tels que $:(A-(CH=CH)_3-D$ and $A-(CH=CH)_4-D$) avec des groupements donneur/accepteur fixés aux bouts des chaînes linaires avec (D,A= N(Et)₂, NHEt, NHMe, NHNH₂, NHOH, N(Me)₂, Br, OCH₃, CH₃, NH₂, Cl, OH, F, COCN, C₂H, COF, NO, CHO, CN, CF₃). Une telle étude, a pour but de contribuer à la mise en évidence de molécules encore plus actives.

1. Clarification de l'influence des substituants sur la structure en particulier le BLA, et l'effet de ce dernier paramètre sur la (hyper) polarizability. $(\beta, \alpha) = f(\text{BLA})$
2. Comprendre les variations des propriétés d'optique non linéaire dans un contexte énergétique, pour cela l'étude des variations de l'hyperpolarizability β par exemple en fonction de la variation des énergies orbitales HOMO-LUMO s'avère indispensable pour l'établissement éventuelle de loi de variation de $\beta = f(E_{\text{gap}})$.
3. études des contributions des composantes vibrationnelles et électroniques aux polarisabilités et hyperpolarisabilités (α^v_L/α^c_L) , (β^v_L/β^c_L) .
4. Enfin, recherche d'un compromis entre temps de calcul et précisions en prospectant des corrélations entre les valeurs calculées par des méthodes robuste DFT,CPHF et les résultats de calculs avec des méthodes semi empirique (AM1, PM3,PM6 etc...) ou empirique QSAR-quality calculable par le biais d'Hyperchem comportant MILLER polarisabilité et le volume moléculaire.

V.1. Etude théorique de la polarisabilité (α) et de l'hyperpolarisabilité (β) du polyacétylène substitué par des groupements donneur/ accepteur.

Ces dernières années, beaucoup d'efforts de recherche ont été consacré aux propriétés d'optique non linéaire des matériaux organiques, en raison de leur fort potentiel dans les applications photoniques tels que les filtres d'onde, commutateurs optiques, modulateurs et pour la génération d'ondes THz [1–3]. Pour des applications du second ordre d'optique non linéaire à haute vitesse, une grande réponse électronique asymétrique du matériau à un champ électrique externe est nécessaire, telles que l'électro-optique (EO), la génération de la seconde harmonique (SHG), l'oscillation optique paramétrique (OPO), et la rectification optique (OR), incluant la génération d'onde terahertz (THz), [4]. Les matériaux organiques possédant une activité NLO de deuxième ordre sont le plus souvent basés sur des systèmes π -conjugués liant un donneur (D) et un accepteur (A) au bout des chaînes, ces systèmes exposent le plus souvent une réponse NLO importante. En plus de l'avantage de la facilité de synthèse de ces systèmes π -conjugués organiques, ces derniers présentent certaines caractéristiques à savoir des temps de réponse ultra rapide, photostabilité, et de grandes valeurs d'hyperpolarisabilité (β). De ce fait, ils sont projetés comme de bons candidats préalables pour les recherches fondamentales et appliquées. Les composés linéaires conjugués, comme l'hexatriène disubstitués A-(CH=CH)₃-D sont des candidats intéressants en raison de leur attrayante caractéristiques structurelles à l'échelle moléculaire, il possèdent une large conjugaison- π se comportant comme des relais d'électrons très efficaces, bonne planéité, de forts groupements accepteurs/ donneurs d'électrons placés aux bouts de la molécule qui engendre une structure non centrosymétrique [5-11]. Le niveau des réponses d'un matériau donné pour générer une seconde harmonique (SHG) est intrinsèquement dépendant de ses propriétés structurelles. A l'échelle moléculaire, le degré du transfert de charge (TC) à travers les chromophores détermine le niveau de production SHG. Plus le (TC) est grand, plus la sortie SHG est importante [12]. La recherche de la plus grande valeur de l'hyperpolarisabilité combine la sélection d'un espaceur conjugué et d'une meilleure fonctionnalité (Donneur-Accepteur) qui maximise la réponse optique non linéaire des molécules organiques, par conséquent un grand nombre de travaux de recherche basés sur la mécanique quantique ont été consacrés à la prédiction de ces propriétés. Dans plusieurs travaux de recherches (Hyper) polarisabilités ont été évalués par rapport à des géométries optimisées avec plusieurs méthodes ab initio incluant des calculs HF, MP2, MP4, CCDS, et CCSD (T), avec des variétés de bases, 6-31G (d), + 6-31G (d), et 6-311 + G (d), et plusieurs fonctionnelles de corrélation d'échange comme cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ [13-17]. B3LYP [18] PBE0 [19]. La méthode SOS a été utilisé pour le calcul d'hyperpolarisabilités statiques et dynamiques aux niveaux DFT et TDHF [20]. Compte tenu du fait que les calculs semi empiriques contiennent essentiellement

la corrélation électronique, en raison de leur paramétrisation avec des résultats expérimentaux, ceci a permis à une large utilisation. Les types les plus communs à différents niveaux de rapprochement, à

savoir, PPP [21], la méthode CNDO (Complete neglect of differential overlap) [22], la méthode INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap) [23], enfin l'application des méthodes semi empirique disponibles dans le logiciel MOPAC à savoir, AM1 [24], PM5 [25], MNDO et MNDO/d [26].

Après plusieurs années d'investigations, il est nécessaire de reconsidérer certaines notions de base lors de l'utilisation des méthodes ab initio, afin d'établir une méthode de calcul appropriée, et un choix judicieux des bases de calcul permettant de meilleurs résultats qualitatifs et quantitatifs. L'un des objectifs de cette étude est d'évaluer les effets de substitution sur la polarisabilité (α) et la première hyperpolarisabilité (β), ainsi que la contribution des réponses vibrationnelle et électronique de l'hexatriène (TT), en utilisant la méthode ab initio avec une base optimale étendue contenant des fonctions de polarisation diffuse. Le deuxième objectif est la comparaison des résultats de calculs ab initio et semi empirique en employant l'hamiltonien PM6. Enfin nous avons examiné les effets doubles, la dispersion de la fréquence et solvant pour offrir plus d'informations sur leurs influences sur les propriétés des molécules présentant des propriétés ONL, ce qui sera profitable aux futures études expérimentales.

V.1.1. Aspects et procédures des calculs.

Les structures moléculaires ont été optimisées en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) avec la corrélation d'échange B3LYP et la base 6-311G*. La contrainte imposée au système est que les forces résiduelles soient inférieures à 10^{-5} a.u. (tight keyword).

Pol(hyperpolarisabilité) a été évaluée à différents niveaux d'approches théoriques. Les méthodes time dependent Hartree-Fock (TDHF), et couplé perturbé Hartree-Fock (CPHF) [27] ont été appliquées pour obtenir respectivement, hyper(polarisabilité) dynamique et statique, en utilisant Gaussian 03 [28].

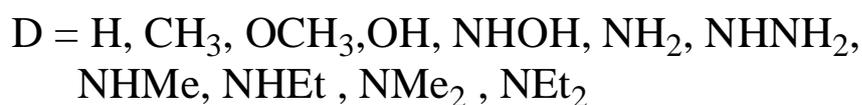
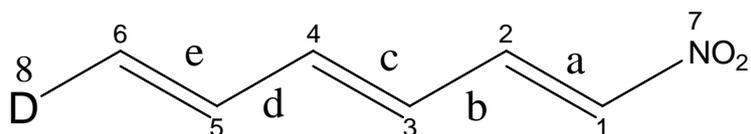
Les calculs TDHF ont été effectués en utilisant une longueur d'onde $\lambda = 1064$ nm. Les effets de solvant sur les propriétés optiques ont été modélisés en utilisant le formalisme des intégrales des équations du modèle continuum polarisable (IEFPCM) [29]. Les calculs semi-empirique PM6 ont été réalisés avec MOPAC2009 [30]. Par contre, le volume moléculaire a été calculé pour des structure optimisé par le champs de force MM+ en utilisant HyperChem v7 [31].

V.1.2. Effets du choix des bases sur le calcul des polarisabilités.

Pour établir une méthode de calcul appropriée à l'étude des polarisabilités statiques et dynamiques de l'héxatriène substitué [figure 1](#), nous avons comparé différents groupes de bases au

niveau théoriques time-dependent Hartree–Fock (TDHF). Les résultats des polarisabilités dynamiques de l'héxatriène substitué (TT) sont donnés dans le [tableau 1](#).

Les résultats des valeurs des polarisabilités moyennes, présentés dans le [tableau 1](#) montrent que la plus large base aug-cc-pVTZ et la plus petite 6-31G produisait respectivement la plus grande et la plus petite valeur de la polarisabilité α . L'ajout de fonctions d-polarisation ont tendance à augmenter la valeur de la polarisabilité moyenne α_{mean} , tandis que les fonctions p-polarisation ont un impact négligeable. Allant de double- ζ vers triple- ζ conduit à une faible augmentation de α_{mean} . Excepté lorsque les fonctions diffuses sont ajoutés. Les résultats obtenus en utilisant les ensembles de bases aug-cc-pVDZ, cc-cc-pVDZ et pVTZ sont très proches de la limite HF et sont pris comme référence. De cela on peut dire que les fonctions diffuses et polarisation conduisaient à des tendances semblables pour α_{mean} .



[Figure 1](#). Illustration des groupements fonctionnels donneur et accepteur objet d'étude.

Tableau 1: Effets de choix des Bases sur le calcul des polarisabilités dynamique TDHF

($\lambda = 1064$ nm) de l'hexatriène substitué. Les valeurs de (α) sont en unités atomiques.

Basis set	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{mean}
6-31G	155.65	19.52	58.36	77.84
6-31G*	154.77	22.17	58.18	78.37
6-31G**	155.78	22.92	58.82	79.17
6-31+G	168.65	43.23	62.04	91.31
6-31+G*	168.17	45.36	61.86	91.79
6-311G	160.69	27.76	60.24	82.90
6-311G*	160.61	30.29	60.04	83.65
6-311G**	161.67	31.59	60.65	84.64
6-311+G*	168.22	45.86	61.95	92.01
6-311+G**	169.60	46.76	62.57	92.98
cc-pVDZ	159.99	26.99	60.40	82.46
cc-pVTZ	166.32	38.39	63.11	89.27
aug-cc-pVDZ	172.41	51.96	66.21	96.86

La [figure 2](#) compare les valeurs de la première hyperpolarisabilité statique et dynamique de l'hexatriène (TT) avec les différentes bases. L'effet des fonctions de polarisation est très clairement vu, les fonctions d-polarisation ont tendance à diminuer à la fois les valeurs des hyperpolarisabilité (β_{vec}) statiques et dynamiques. Cependant, les fonctions p-polarisation conduisaient à de petits changements. Le passage d'un double- ζ à une base triple- ζ entraîne une légère augmentation des hyperpolarisabilités. L'ajout de fonctions diffuses conduit toujours à une augmentation des valeurs β_{vec} .

Les résultats obtenus en utilisant les groupes de base aug-cc-pVDZ, cc-cc-pVDZ et cc-pVTZ reproduisaient approximativement les résultats obtenus par les méthodes CPHF et TDHF. Il peut être

conclus que les fonctions diffuses et de polarisation ont des tendances opposées pour les valeurs de β_{vec} . Il est intéressant de souligner le bon accord entre les résultats obtenus par les deux bases 6-31 + G *, 6-311 + G * et l'ensembles des bases étendue, puisque elles offrent une bonne approximation et constitue le meilleur compromis entre la précision et les coûts de calculs. Le choix d'une base appropriée pour la prédiction des propriétés d'optiques non linéaires a été sérieusement adressées par de nombreux auteurs [6-10]. Le consensus général pour une estimation fiable du β été les contenus des fonctions diffuses et de polarisation. Pour les molécules organiques conjugués, la base 6-31 + G * offre une précision suffisante pour prédire les valeurs des hyperpolarisabilités relative, utile dans la recherche systématique de molécules présentant une activité NLO. De ces résultats, il ressort que l'ensembles des bases 6-31 + G * et 6-311 + G * sont révélés suffisante pour l'obtention des tendances cohérentes des valeurs pol(hyperpolarisabilités),et présentant certainement le meilleur compromis entre la précision et les coûts de calculs.

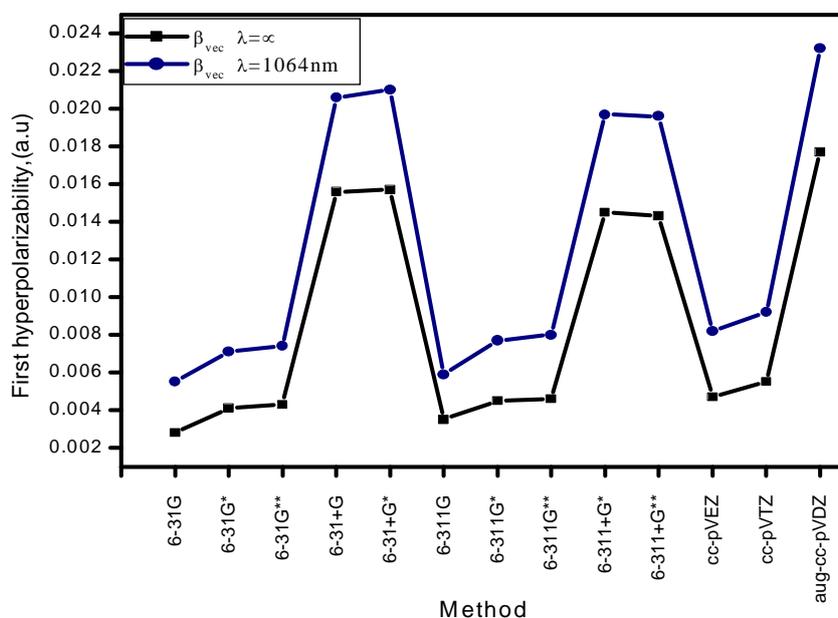


Figure 2: Effets des bases sur l'évolution la première hyperpolarisabilité statique et dynamique de hexatriène (TT).

V.1.3. Effets des substituants électrons donneur/ accepteur sur les valeurs (hyper) polarisabilités.

Les résultats de la polarisabilité (α) statique et dynamique et de la premier hyperpolarisabilité (β) en utilisant la base 6-31+G* des structures [figure 1](#) sont reporté respectivement dans les tableaux [2](#) et [3](#).

Le [tableau 2](#) compare les valeurs calculées des polarisabilités statiques et dynamiques pour l'hexatriène substitué (TT) en utilisant la base 6-31+G* . Pour toutes les séries les polarisabilités dynamiques sont légèrement plus élevées que les valeurs statiques, la différence entre les deux est environ 4%. À partir des substituants objet de cette étude, il s'avère que la maximisation de la polarisabilité est due aux groupements NEt_2/NO_2 présentant une très grande amélioration par rapport au substituant NO_2/OH qui donnais la plus faible valeur de la polarisabilité moyenne. Pour les deux polarisabilités statiques et dynamiques, les forts accroissements de $\Delta\alpha$ sont due au groupement donneur NEt_2 avec un incrément $\Delta\alpha = 84$ u.a. Par contre les deux groupements $-\text{OH}$ et $-\text{CH}_3$ donnent lieu respectivement à des incrément plus petits de valeurs $\Delta\alpha = 10$ et 17 u.a). Nos résultats de calculs réalisés au niveau 6-31+G*, révèlent pour l'hexatriène substitué, que lorsque les atomes d'hydrogène ont été substitués par les groupements $-\text{OH}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{NH}_2$, qui sont particulièrement de forts donneurs d'électrons leur polarisabilité linéaire est devenue plus grande comparativement au trans hexatriène (TT). L'ajout des groupements $-\text{NEt}_2$, $-\text{NMe}_2$, $-\text{NHMe}$, $-\text{NHEt}$ aux bouts de la chaîne linéaire conduit à une augmentation de la polarisabilité moyenne et longitudinale α_{xx} . A partir de ces résultats, il est déduit que les groupements à fort transfert de charge ne sont pas nécessairement de bons candidats pour les systèmes à grande polarisabilité. Conformément aux précédents résultats ab initio [\[32\]](#). En ce qui concerne ces hexatriène substitué, nous sommes en mesure de proposer une classification en décroissance, par rapport à la polarisabilité. L'ordre établi est le suivant:

- $\text{NEt}_2 > \text{NHEt} > \text{NMe}_2 > \text{NHMe} > \text{NHNH}_2 > \text{NHOH} > \text{NH}_2 > \text{OCH}_3 > \text{CH}_3 > \text{OH} > \text{H}$.

Tableau 2 : Polarisabilités statique et dynamique, densité de polarisabilité ($\rho = \langle \alpha \rangle / V$) et nombre d'électrons N_e . Les valeurs α and $\Delta\alpha$ sont données en unité atomique. ($1.0 \text{ a.u. polarisabilité} = 1.6488 \times 10^{-41} \text{ C}^2 \text{ m}^2 \text{ J}^{-1} = 0.14818 \text{ \AA}^3$).

NO ₂ ,Y	$\lambda = 1064 \text{ nm}$				$\lambda = \infty$				
	α_{xx}	$\langle \alpha \rangle$	$\Delta\alpha$	$\langle \alpha \rangle / V$	α_{xx}	$\langle \alpha \rangle$	$\Delta\alpha$	$\langle \alpha \rangle / V$	N_e
H	217.31	115.74	0.00	0.039	207.76	112.15	0.00	0.038	66
OH	245.81	125.83	10.09	0.040	233.97	121.52	9.37	0.039	74
CH ₃	253.34	132.43	16.69	0.040	241.88	128.25	16.10	0.038	74
OCH ₃	278.93	143.53	27.79	0.040	265.09	138.49	26.34	0.039	82
NH ₂	286.01	140.74	25.00	0.044	269.79	134.98	22.83	0.042	74
NHOH	286.82	144.16	28.42	0.043	271.79	138.75	26.60	0.041	82
NHNH ₂	309.55	153.33	37.59	0.044	292.03	147.09	34.94	0.042	82
NHMe	323.87	159.82	44.08	0.043	304.83	153.08	40.93	0.043	82
NMe ₂	342.07	173.08	57.34	0.043	321.99	165.93	53.78	0.041	90
NHEt	348.53	174.50	58.76	0.043	328.33	167.33	55.18	0.041	90
NEt ₂	378.63	199.34	83.60	0.044	356.54	191.45	79.30	0.041	106

$\Delta\alpha$: différence de polarisabilité par substitution de Y dans NO₂-(CH=CH)₃-Y, V: Volume Moléculaire.

Pour apprécier l'évolution de la polarisabilité statique en fonction du volume moléculaire pour les différents schémas de substitution, nous avons calculé l'efficacité relative des groupements par paramètre appelé densité de polarisabilité ($\rho = \langle \alpha \rangle / V$), où V est le volume moléculaire [16]. Les résultats du [tableau 2](#) montrent clairement que les larges substituants avec un fort caractère donneur et possédant un hétéroatome N dans les groupes -NH₂-NHNH₂, -NHMe, -NHEt, -NMe₂ et -NEt₂, donnent la plus grande densité de polarisabilité par rapport aux autres petits groupements donneurs -OCH₃, CH₃ et OH. Le tracé des résultats sur la [figure 3](#) a permis de donner les tendances des groupements à l'augmentations de la densité de polarisabilité ρ qui est établit dans l'ordre suivant : $\rho_{\text{NHMe}} > \rho_{\text{NHNH}_2} > \rho_{\text{NH}_2} > \rho_{\text{NMe}_2} > \rho_{\text{NEt}_2} > \rho_{\text{NHEt}} > \rho_{\text{NHOH}} > \rho_{\text{OH}} > \rho_{\text{OCH}_3} > \rho_{\text{CH}_3} > \text{H}$.

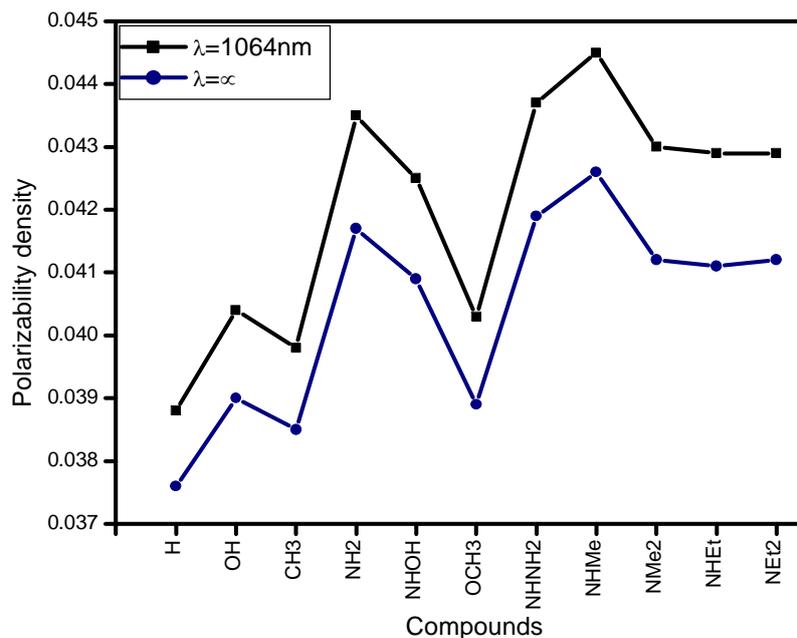


Figure 3 : Dépendance de la densité de polarisabilité en fonction de la force des groupements donneurs.

On peut également remarquer que la densité de polarisabilité dépend plus de la nature des groupes donneurs, les groupements réputé d'être de faible substituant donneurs telles que $-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$ et $-\text{OH}$, réduisaient fortement les valeurs (ρ). Par contre, nous remarquons que les substituants possédant un atome d'azote N provoquaient une variation de la densité de polarisabilité presque dans le même sens que la polarisabilité moyenne. Les représentations graphiques des polarisabilités statiques et dynamiques moyenne par rapport aux nombres d'électrons sont représentés à la figure 4. Il ressort de cette figure qu'il y a des corrélations significatives entre les polarisabilités moyenne et le nombre d'électrons.

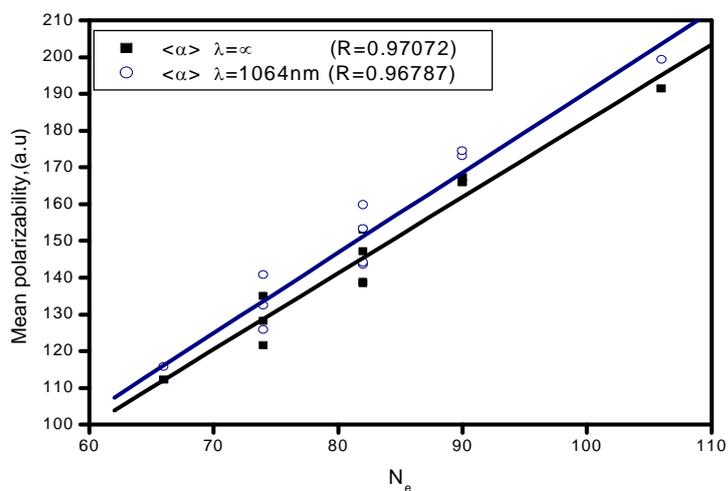


Figure 4 : Corrélations entre polarisabilités moyennes et nombre d'électrons.

Les deux polarisabilités statique et dynamique ont une bonne relation linéaire avec le nombre des électrons N_e . Les équations de régressions linéaires trouvées sont:

$$\lambda=\infty \quad : \langle \alpha \rangle = -24.64788 + 2.07333 \cdot N_e \quad (R=0.97072)$$

$$\lambda=1064\text{nm} : \langle \alpha \rangle = -28.30697 + 2.18833 \cdot N_e \quad (R= 0.96787)$$

L'excellente qualité des corrélations linéaire est exprimée par de bons coefficients R, qui sont indiqués ci-dessus, on se basant sur ces résultats on peut extrapoler les valeurs de la polarisabilité moyenne $\langle \alpha \rangle$ statique et dynamique pour n'importe quels systèmes illimitée disubstitués de type $\text{NO}_2\text{-(CH = CH)-Y}$.

La figure 5 montre la relation linéaire établi entre les polarisabilités calculés aux niveaux CPHF/6-31+G* et semi empirique PM6. Les valeurs des polarisabilités calculées au niveau CPHF/6-31+G* sont généralement quelques pour cent plus élevée que ceux correspondantes au niveau PM6, la différence est d'environ 1-11%.

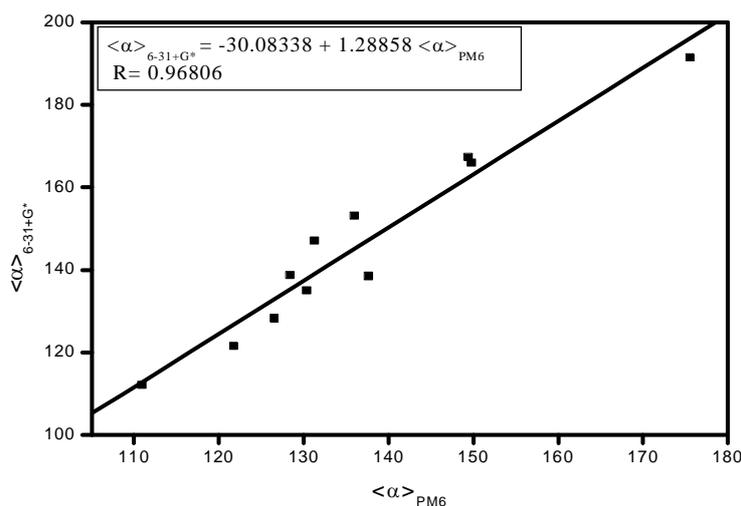


Figure 5 : Corrélation des polarisabilités CPHF/6-31+G* et PM6.

Le tableau 3 montre les résultats des calculs des premières hyperpolarisabilités statiques et dynamiques signés β_{vec} , $\beta_{//}$ et β_{xxx} , ainsi que le moment dipolaire de l'état fondamental. Les résultats du tableau 30 présentent l'influence des différents substituants sur la première hyperpolarisabilité du trans hexatriène. Il est au préalable intéressant de remarquer que les valeurs β sont les plus importantes pour les composés disubstitués que pour ceux monosubstitués $\beta_{(NO_2/NEt_2)} > \beta_{(NO_2/H)}$. Les groupements substitués méthyle, hydroxyle et methoxy donnent lieu à un léger accroissement des valeurs des premières hyperpolarisabilités. Ceci est expliciter par les composés : (1-méthylène-6-nitro-triène) avec $\beta_{vec1064} = 3355.0$ (a.u.), (1-méthyle -6-nitro-hexatriène) avec un $\beta_{vec1064} = 3355.0$ a.u., (1-hydroxy-6-nitro-hexatriène) avec $\beta_{vec1064} = 4256.2$ (a.u), et finalement (1-methoxy-6-nitro-hexatriène) avec $\beta_{vec1064} = 5064.9$ (a.u.). Compte tenu de cette petite amélioration, ces substituants sont souvent

incorporées dans des matériaux organiques pour une activité ONL. Par contre, la substitution de groupements dialkylamino s'avère étonnante puisque elle provoque une meilleure amélioration des valeurs des premières hyperpolarisabilités que les groupements méthyle, hydroxy et méthoxy, comme illustré par la série (1-diméthylamino-6-nitro-hexatriène) avec un $\beta_{vec1064} = 9381.1$ (a.u.), et (1-diéthylamino-6-nitro-hexatriène) avec $\beta_{vec1064} = 10921.9$ (a.u.). Le résultat indique également que l'amplitude de la première hyperpolarisabilité β des molécules dépend du seuil de disponibilité et de relâchement des paires d'électrons sur l'atome d'azote conjugué avec la chaîne linéaire de l'hexatriène. L'augmentation très significative de la première hyperpolarisabilité a été observée lorsque la paire libre d'électrons sur l'atome d'azote des groupes donneurs est forcée de se conjuguer avec la chaîne linéaire de l'hexatriène, également lorsque l'atome d'azote du groupement $-NH_2$ subit un remplacement d'un hydrogène par un méthyle, éthyle ou hydroxyle.

Les molécules substituées par un groupement $-NET_2$ manifestent un fort accroissement des premières hyperpolarisabilités de 54 à 70% comparativement aux molécules ayant des groupements donneurs $-OCH_3$ et $-CH_3$. Tenant compte, de la force et de l'activité des groupements Π -électrons donneur typiques de cette étude, nous proposons un ordre décroissant par rapport aux valeurs de la première hyperpolarisabilité β . L'ordre établi est le suivant:

- $NEt_2 > NMe_2 > NHEt > NHMe > NHNH_2 > NH_2 > NHOH > OCH_3 > OH > CH_3 > H$.

Tableau 3: Hyperpolarisabilité statique et dynamique, moment dipolaire. Les valeurs β et μ sont exprimées en unités atomiques ($1a.u = 3.2063 \times 10^{-53} C^3 m^3 J^{-2} = 8.641 \times 10^{-33} \text{ esu}$).

NO ₂ ,Y	$\lambda = \infty$			$\lambda = 1064\text{nm}$				$\beta^{\text{TDHF}}/\beta^{\text{CPHF}}$
	β_{vec}	$\beta_{//}$	β_{xxx}	β_{vec}	$\beta_{//}$	β_{xxx}	μ	
H	1188.2	705.5	-1338.6	1944.4	1163.5	-2156.3	2.71	1.64
CH ₃	2076.2	1241.9	-2076.2	3355.0	2012.0	-3370.4	3.13	1.62
OH	2671.6	1522.9	-2691.7	4256.2	2458.9	-4312.7	3.43	1.59
OCH ₃	3082.5	1771.5	-3159.8	5064.9	2952.2	-5205.8	3.72	1.64
NHOH	3470.3	2075.6	-3512.8	5736.8	3431.4	-5824.2	3.66	1.65
NH ₂	4099.6	2427.5	-3877.1	6923.4	4125.6	-6642.7	4.54	1.69
NHNH ₂	4512.8	2700.4	-4472.0	7679.7	4601.1	-7661.9	4.92	1.70
NHMe	4825.8	2859.1	-4651.2	8391.5	5003.2	-8188.2	4.70	1.74
NHEt	5118.3	3031.2	-4924.0	8981.4	5353.4	-8748.5	4.81	1.75
NMe ₂	5300.4	3143.1	-4955.3	9381.1	5595.5	-8904.7	4.76	1.77
NEt ₂	6063.1	3594.2	-5554.1	10921.9	6513.9	-10179.5	5.03	1.80

Les géométries des molécules optimisées sont particulièrement planes avec des angles de torsion $\theta_{C3C2C1N7}$ et $\theta_{C4C5C6N8}$ près de 180°. Cependant, les molécules ayant les substituants -NEt₂ et -NMe₂ montrent une légère déviation de la planéité due aux interactions stériques des protons des groupements méthyle et éthyle avec les hydrogènes de la chaîne linéaire. Les angles de valence des molécules ayant des substituants -NEt₂ et -NMe₂ sont respectivement $\theta_{N8C6C5} = 129$ et 123° . Il est utile de noter qu'un scénario différent type attractif se produit dans la molécule substituée avec le groupement -NHOH, ou nous avons enregistré l'interaction de l'atome d'oxygène du groupement hydroxyle avec le proton de la chaîne d'hexatriène pour former une liaison hydrogène O ... H avec une distance $R_{O...H} = 1.937 \text{ \AA}$. Pour ce système les angles de torsion et de valence sont respectivement $\theta_{C4C5C6N8} = 174.4$ et $\theta_{N8C6C5} = 125^\circ$.

La valeur de la première hyperpolarisabilité de la molécule avec le substituant $-\text{NEt}_2$ est beaucoup plus grande que ceux ayant des substituants donneur $-\text{NHOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHMe}$, $-\text{NEt}_2$, $-\text{NHNH}_2$. Cela est dû au manque de planéité de l'hexatriène substitué en raison de la rotation libre autour des liens $\text{C}_6\text{-N}_8$. Cela permettra d'accroître le recouvrement des orbitales en interaction, qui finira par augmenter le transfert de charge (TC) du donneur au accepteur le long de la chaîne linéaire. Les molécules possédant une double fonctionnalité de groupements donneurs ayant un hétéroatome d'azote $-\text{NHOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHNH}_2$, $-\text{NHMe}$, $-\text{NHEt}$ et $-\text{NEt}_2$, et un groupement accepteur NO_2 , sont les meilleurs couples donneur /accepteur de toute la série des molécules investiguée. En se basant sur ce résultat, les meilleures performances pour la réponse non linéaire β est annoncé par le système $\text{NO}_2\text{-(CH=CH)}_3\text{-NEt}_2$. Notre étude sur les composés de l'hexatriène substitués suggère que la réduction de la symétrie et la dimensionnalité ont un impact significatif sur les valeurs de premier l'hyperpolarisabilité.

Les effets de dispersion des réponses des hyperpolarisabilités β_{vec} , a été estimée à partir des ratios $R = \beta_{\text{TDHF}} / \beta_{\text{CPHF}}$, comme indiqué dans le (tableau 3). Ces effets de dispersion sont plus fortes pour les substituants alkylamino, mais restent assez similaires par rapport aux autres composés, avec des valeurs légèrement plus grandes pour le composé avec le substituant $-\text{NEt}_2$. Pour ces composés le tableau 4 présente la norme du moment dipolaire, hyperpolarisabilité, l'angle qu'ils forment, ainsi que les réponses $\beta_{//}$ et β_{vec} calculé par la méthode TDHF. Tous les composés étudiés sont caractérisés par des vecteurs μ et β quasiment parallèle. Par conséquent, toutes les valeurs des hyperpolarisabilités parallèles $\beta_{//}$ sont positives. Partant des composés 2 à 11 l'orientation relative du vecteur moment dipolaire de la molécule ne change pas, par contre des changements d'amplitude sont fréquemment enregistré. Une augmentation d'ordre 6 et 11 fois est enregistré à la suite de forte substitution de type dialkylamino avec $\text{Y} = \text{NMe}_2$ et NEt_2 .

Tableau 4: Norme des vecteurs μ et β , angle qu'ils forment (θ , degré), les valeurs de $\beta_{//}$ et β_{vec} sont déterminé au niveau TDHF/6-31+G*. Les valeurs μ et β sont données (a.u).

N°	Molecule NO ₂ , Y	TDHF/6-31+G* ($\lambda=1064\text{nm}$)			
		$\ \mu\ $	$\ \beta\ $	θ	$\beta_{//}$
1	H	2.71	1944.4	4.2	1163.5
2	CH ₃	3.13	3355.0	1.8	2012.0
3	OH	3.43	4256.2	15.7	2458.9
4	OCH ₃	3.72	5064.9	13.7	2952.2
5	NHOH	3.66	5736.8	4.5	3431.4
6	NH ₂	4.54	6923.4	6.7	4125.6
7	NHNH ₂	4.92	7679.7	3.1	4601.1
8	NHMe	4.70	8391.5	6.4	5003.2
9	NHEt	4.81	8981.4	6.6	5353.4
10	NMe ₂	4.76	9381.1	6.2	5595.5
11	NEt ₂	5.03	10921.9	6.3	6513.9

V.1.4. Degré d'alternance (Bond length alternation BLA).

Les travaux de [Marder et al \[33\]](#) ont montré les relations entre la structure géométrique moléculaire et la polarisabilité dans les polyènes ayant des groupements donneur-accepteur, et ont énoncé que les réponses NLO de ces systèmes peuvent être optimisés en faisant varier les paramètres géométriques définis par le degré d'alternance (Bond length alternation, BLA)

Le [tableau 5](#) donne le degré d'alternance (BLA) pour les structures optimisées au niveau B3LYP/ 6-311G*. On peut constater que les groupements larges et fortement donneurs, -NEt₂ et NMe₂, provoquent de plus grands changements structuraux par rapport au autres petits substituants donneur, -OCH₃, -CH₃ et -OH. Les résultats montrent d'abord que les substituants agissait pour réduire la longueur des liaisons simples et d'augmenter la longueur des doubles liaisons. En conséquence, le degré d'alternance moyen (BLA_{ave}) est diminué par

$\Delta l = 0.033 \text{ \AA}$ en allant de NO_2/H à NEt_2/NO_2 . Toutefois, il est important de signaler que pour le cas de l'hexatriène (TT) non substitué, le degré d'alternance moyen calculé au même niveau théorique est $\Delta l = 0.042 \text{ \AA}$.

Tableau 5 : Longueur des liaisons (\AA) et Mulliken charges calculés au niveau théorique B3LYP/ 6-311G*.

Molecule NO ₂ , Y	Bond length (\AA)					BLA	BLA	BLA	Q _{C/O/N}	Q _{N/NO₂}
	C ₁ =C ₂	C ₂ -C ₃	C ₃ =C ₄	C ₄ -C ₅	C ₅ =C ₆	(average)	(middle)	(end)		
H	1.341	1.438	1.352	1.446	1.340	0.097	0.093	0.106	0.221	0.238
CH ₃	1.342	1.436	1.354	1.442	1.344	0.092	0.088	0.098	-0.652	0.238
OCH ₃	1.345	1.432	1.358	1.432	1.349	0.081	0.074	0.083	-0.287	0.237
OH	1.344	1.432	1.357	1.433	1.346	0.084	0.076	0.088	-0.494	0.237
NHOH	1.345	1.431	1.359	1.431	1.354	0.078	0.072	0.078	-0.377	0.237
NH ₂	1.348	1.427	1.362	1.426	1.360	0.070	0.064	0.066	-0.765	0.236
NHNH ₂	1.348	1.427	1.362	1.426	1.360	0.070	0.063	0.066	-0.454	0.236
NHMe	1.349	1.427	1.363	1.424	1.363	0.067	0.061	0.062	-0.537	0.236
NHEt	1.349	1.426	1.363	1.424	1.363	0.067	0.061	0.061	-0.541	0.236
NMe ₂	1.349	1.426	1.363	1.426	1.366	0.067	0.062	0.060	-0.297	0.236
NEt ₂	1.350	1.425	1.364	1.424	1.368	0.064	0.059	0.056	-0.285	0.235
H,H	1.340	1.449	1.349	1.449	1.340	0.106	0.100	0.109	-----	-----

Compte tenu du degré d'alternance (BLA) aux milieux et aux bouts des chaînes substituées des tendances différentes ont été trouvées : (i) Pour les groupes de substituants -H,-CH₃,-OCH₃,-OH,-NHOH,-NH₂,-NHNH₂ et -NHMe une augmentation du BLA se situant entre 0.001 à 0.012 \AA lors du passage du milieu à la fin des molécules. (ii) Dans le cas des substituants larges et de forts caractères donateurs -NHEt, -NMe₂ et -NEt₂ une tendance inverse est observée. Une diminution du degré d'alternance de 0.002 \AA à 0.003 \AA a lieu en partant du milieu au bout de la chaîne linéaire. Il est

toutefois important de noter que globalement, le composé (11) avec le groupement donneur $-\text{NEt}_2$ mène à la plus petite valeur du degré d'alternance BLA. Pour l'hexatriène non substitué, correspondant au cas d'une pure bande de valence (VB), la valeur du BLA au milieu de la chaîne est de 0.100 \AA , qui est plus courte que ses voisines aux bouts des chaînes où le BLA est de 0.109 \AA . Ceci présente une diminution de 0.009 \AA en degré d'alternance des liaisons qui a lieu du milieu vers la fin.

Les calculs TDHF/6-31+G* montrent que l'hyperpolarisabilité β_{vec} diminue lorsque il y a accroissement de la valeur du degré d'alternance BLA. Le passage d'un BLA = 0.097 \AA du couples (H/NO₂) au BLA = 0.064 \AA des groupes (NEt₂/NO₂), provoque une forte augmentation du β_{vec} du systèmes par un facteurs de six fois. Cela signifie que plus petit est le BLA plus grande est la valeur de β . Benoît et al [34] ont montré que l'utilisation de forts couples de substituants D/A provoque une grande relaxations des électrons du système ce qui induirait à son tour un important changement dans le degré d'alternance (BLA) du système, ceci modifie substantiellement les valeurs de la première hyperpolarisabilité β .

Sur la base des discussions précédentes des relations entre le BLA et β_{vec} , une relation linéaire remarquable des relations des deux entités est donnée sur la figure 6.

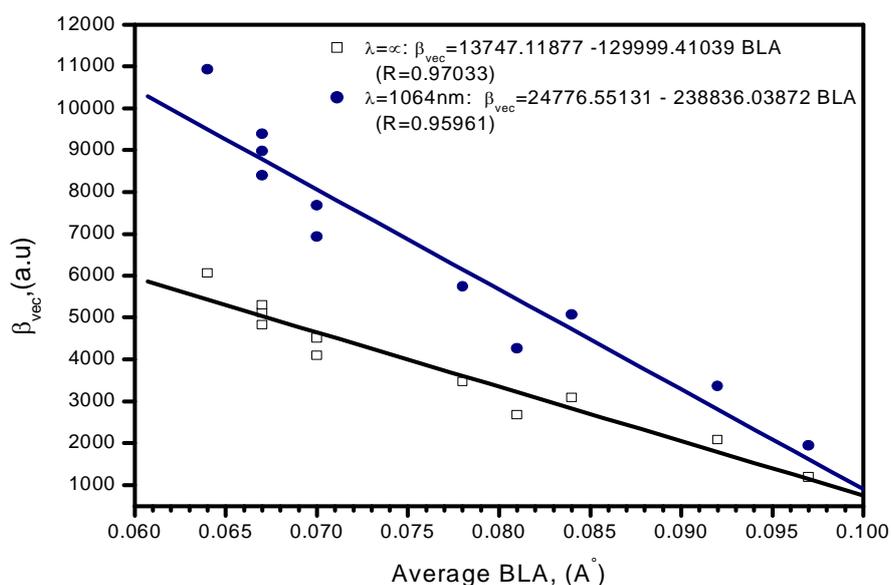


Figure 6 : Relations entre BLA (Å°) et β_{vec} (carrés vides, TDHF/6-31 + G*, en u.a).

L'analyse des charges Mulliken (tableau 5), montre aussi l'augmentation systématique de la densité électronique sur les hétéroatomes (N) des groupes $-\text{NH}_2$, $-\text{NHNH}_2$, $-\text{NHMe}$, $-\text{NHEt}$, $-\text{NMe}_2$ et $-\text{NEt}_2$ associés à la délocalisation d'électrons- π en attache avec l'espaceur linéaire. Cependant, la charge dans l'hétéroatome (N) du groupe accepteur NO_2 dans tous les systèmes demeure presque inchangée. Un excellent coefficient de corrélation de 0.96 est trouvé entre les valeurs de la première hyperpolarisabilité β_{vec} et la charge électronique portée par l'atome d'azote du groupement accepteur (NO_2). Il peut être conclu que, pour les différentes forces des paires de groupements D/A étudiées et

compte tenu de la même conjugaison de l'espaceur, le substituant donneur -NEt₂ avec l'hétéroatome (N) lié directement au système Π-conjugué, associé au groupement accepteur -NO₂ conduit à la plus forte polarisation moléculaire, le plus grand moment dipolaire à l'état fondamental et également à la plus grande valeur de la charge sur l'hétéroatome (N) des groupements donneurs. En conclusion, la meilleure assignation pour la première hyperpolarisabilité β est illustré par le système 1-N,N-diethylamino-6-nitrohexa-1,3,5-triene.

V.1.5. Contributions des composantes vibrationnelles et électroniques aux valeurs des polarisabilités et hyperpolarisabilités.

Les composantes longitudinale des moments dipolaires, polarisabilités et première hyperpolarisabilité électroniques et vibrationnelles, ainsi que leur taux de vibrations et électroniques (α^v_L/α^e_L), (β^v_L/β^e_L), des différentes molécules substituées sont résumées dans le [tableau 6](#). Selon les résultats présentés (tableau 6), nous pouvons voir que la variation de la composante longitudinale μ_L en fonction de la force des substituants, montrent qu'elle varie très fortement pour les molécules ayant un hétéroatome (N) sur les groupements donneurs, ceci peut être expliqué par le fait que la force des groupes donneurs influence la structure géométrique et donc la distribution de charges et leur transfert. Dans tous les cas et pour le même espaceur les composantes longitudinales du moment dipolaire augmentent dans l'ordre :

- $\mu_L \text{NEt}_2 > \mu_L \text{NHNH}_2 > \mu_L \text{NHEt} > \mu_L \text{NMe}_2 > \mu_L \text{NHMe} > \mu_L \text{NH}_2 > \mu_L \text{OCH}_3 > \mu_L \text{NHOH} > \mu_L \text{OH} > \mu_L \text{CH}_3$.

Les deux contributions électroniques et vibrationnelles à la polarisabilité statique longitudinale, sont reportées dans le [tableau 6](#). De ces valeurs, il ressort que α^e_L est plus affecté par l'évolution de la capacité d'électrons Π-donneurs que son homologue vibrationnelle α^v_L . Dans tous les systèmes les contributions électroniques sont plus élevées que leurs analogues vibrationnelles. Ainsi, le ratio α^v_L/α^e_L varie entre 0.10 - 0.52, montre une infériorité claire de α^v_L par rapport à α^e_L . De ce fait, la classification des différents substituants, en considérant la polarisabilité totale de leurs molécules correspondantes $\alpha^t_L = (\alpha^e_L + \alpha^v_L)$ est identique à la classification des polarisabilités électroniques, ceci engage que les composantes vibrationnelles n'influencent pas les valeurs de la polarisabilité totale. On peut également remarquer que la contribution de la composante vibratoire des molécules ayant l'hétéroatome (N) des groupes donneurs (-NH₂, -NHNH₂, -NHOH, -NHMe, -NHEt, -NMe₂ et -NEt₂) représente 24-34%, qui est nettement supérieure des autres composés avec les groupements -CH₃, -OCH₃ et -OH où nous avons enregistré une différence de 9 à 22%.

Tableau 6 : CPHF/6-31+G * composantes longitudinales du moment dipolaire, statique électronique et vibrationnelle polarisabilité et premier hyperpolarizabilité.

NO ₂ , Y	α_L^v	α_L^e	α_L^v / α_L^e	β_L^e	β_L^v	β_L^v / β_L^e	μ_L
H	20.96	207.76	0.10	1338.6	1009.8	0.75	2.66
CH ₃	28.18	241.88	0.12	2076.2	1569.3	0.76	3.06
OH	56.37	233.97	0.24	2691.7	2339.4	0.87	3.43
OCH ₃	74.28	265.09	0.28	3159.8	3114.3	0.99	3.72
NHOH	90.44	271.79	0.33	3512.8	3651.1	1.04	3.58
NH ₂	88.42	269.79	0.33(0.27)	3877.1	4061.2	1.05(2.10)	4.48
NHNH ₂	153.02	292.03	0.52	4472.0	5517.1	1.23	4.80
NHMe	153.96	304.83	0.51	4651.2	6175.1	1.33	4.63
NHEt	162.43	328.33	0.49	4924.0	6682.8	1.36	4.75
NMe ₂	154.67	321.99	0.48	4955.3	6547.6	1.32	4.67
NEt ₂	139.77	356.54	0.39	5554.1	6620.7	1.19	4.94

Les valeurs entre parenthèses ont été obtenues par Bishop et al. au niveau CPHF/6-31G [35]

En plus des composantes électroniques de la premier hyperpolarisabilité statique longitudinale, les contributions vibratoires aussi bien que le taux β_L^v / β_L^e sont énumérées dans le tableau 6. Tenant compte des forces des groupements donneurs, deux tendances différentes sont repérées: (i) Pour des molécules avec l'heteroatome N des groupements donneurs (-NH₂, -NHNH₂, -NHOH, -NHMe, -NHEt, -NMe₂ et -NEt₂), les contributions vibratoires sont plus élevés que leur correspondants électroniques $\beta^v > \beta^e$, l'augmentation du β^e entraîne une augmentation du β^v . Le ratio β_L^v / β_L^e s'étend entre 1.04 et 1.36. (ii) Pour les substituants methoxy, hydroxy et methyle une tendance inverse est observée $\beta^e > \beta^v$ avec un ratio β_L^v / β_L^e entre 0.76 et 0.99. Nos résultats son on parfaite concordance avec les observations originales de Kirtman et al [35,36], qui a démontré que pour les molécules organiques Π -conjuguées substitués par des groupements donneur -accepteur, la contribution vibratoire peut être conséquente, et parfois le $\beta^v > \beta^e$.

Pour voir les effets du choix de la base sur l'évolution des (hyper) polarisabilités statiques et vibrationnels, nous avons considéré le cas typique de la molécule, 1-amino-6-nitrohexa-1,3,5-triene formé par deux groupements fortement accepteur (NO_2) et donneur (NH_2) dans les deux bouts de la chaîne linéaire de l'hexatriène, au niveau *ab initio* couplé perturbé Hartree-Fock (CPHF)/6-31G (ref [35]). Les variations des ratios calculés de la polarisabilité et de l'hyperpolarisabilité statique électronique et vibratoire aux niveaux CPHF 6-31G/6-31+G* sont respectivement: $\alpha_{L(6-31G)}^e / \alpha_{L(6-31+G^*)}^e = 0.89$ and $\alpha_{L(6-31G)}^v / \alpha_{L(6-31+G^*)}^v = 0.74$. Par contre, pour la première hyperpolarisabilité les variations des ratios sont: $\beta_{L(6-31G)}^e / \beta_{L(6-31+G^*)}^e = 1.10$ and $\beta_{L(6-31G)}^v / \beta_{L(6-31+G^*)}^v = 2.21$. Le ratio des polarisabilités électroniques et vibrationnelles est presque l'unité. Cependant, pour l'hyperpolarisabilité vibrationnelle longitudinale le rapport montre une supériorité claire de l'unité. Ceci signifie généralement que le niveau CPHF/6-31G et CPHF/6-31+G* donnent des polarisabilités du même ordre de grandeur. Toutefois, la petite base 6-31G au niveau HF surestime les valeurs des hyperpolarisabilités vibrationnelles longitudinales.

V.1.6. Effets des substituants sur les niveaux énergétiques (HOMO-LUMO).

Les propriétés électroniques et optoélectroniques des matériaux sont principalement régies par l'écart électronique (gap), diverses études théoriques ont été effectuées afin de trouver une relation entre cet écart énergétique et la structure chimique. Dans le contexte de la vision des orbitales moléculaires, nous avons examiné les valeurs énergétiques HOMO et la LUMO générées par Gaussian 03[28]. Les résultats de calculs pour les composés d'hexatriène substitués sont montrés dans récapitulés graphiquement dans la figure 7.

La figure 7 montre les variations des hyperpolarisabilités et l'écart énergétique E_{gap} des molécules substitués. La maximisation des valeurs des hyperpolarisabilités de ces molécules est directement liée à l'écart énergétique HOMO-LUMO, une relation inverse a été trouvée entre le gap $E_{\text{gap}} = (E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}})$ et la première hyperpolarisabilité. L'écart énergétique E_{gap} diminue avec la substitution sur l'azote du groupement NH_2 , (6 – 11) ceci produit des valeurs plus grandes des hyperpolarisabilités cas des molécules (6 à 11). Les composés 10 et 11 avec leur très bas écart énergétique E_{gap} engendrent la plus grande valeur de β , alors que le plus grand écart énergétique E_{gap} produit une diminution des valeurs de la première hyperpolarisabilité, ceci est le cas des composés 2 et 3 avec les groupements donneurs $-\text{CH}_3$ et $-\text{OCH}_3$. On peut voir clairement qu'il y a un écart énergétique moléculaire entre la HOMO et la LUMO nécessaire pour obtenir de grandes réponses des polarisabilités. Il pourrait être intéressant de synthétiser les composés (6 à 11) ayant le plus grand β_{tot} et la plus petite valeur de l'écart énergétique E_{gap} . Il peut être conclu, que pour les différents groupements D/A étudiés, et considérant la même extension de la conjugaison du système, il s'est avéré que le système moléculaire fixé par les deux groupements donneur et accepteur $-\text{NEt}_2 / -\text{NO}_2$ avec l'hétéroatome N lié directement au système Π -conjugué, produit la plus grande polarisation de

la molécule (11), le plus grand moment dipolaire et la plus petite valeur de l'écart énergétique E_{gap} . En conséquence la plus grande valeur de la première hyperpolarisabilité β . Conformément aux résultats précédents, la meilleure maximisation pour la première hyperpolarisabilité est donnée par le système : 1-N,N-diethylamino-6-nitrohexa-1,3,5-triene.

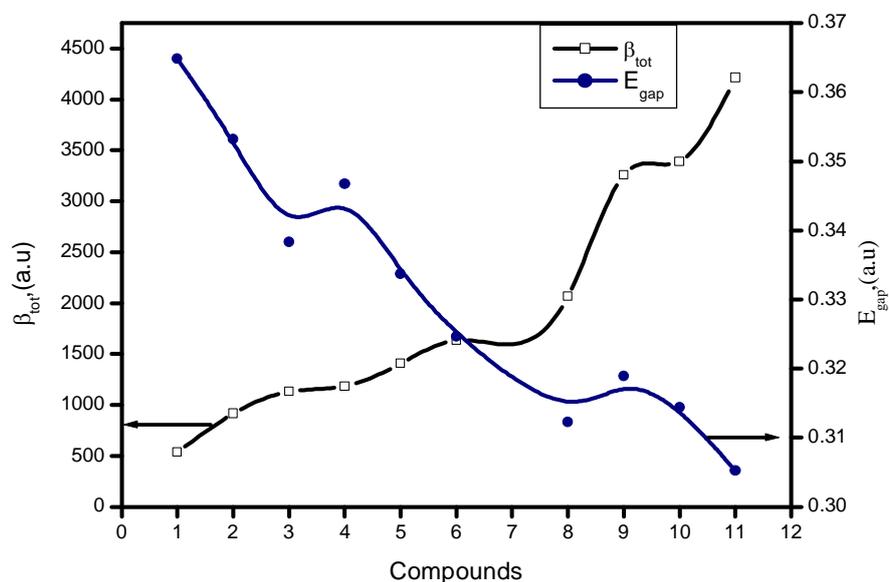


Figure 7 : Variation des valeurs de β en fonction de E_{gap} des composés objet d'étude.

V.2. Etudes AM1 et DFT de la polarisabilité du nitro-Octatétraène substitué par des groupements donneurs.

L'association d'un motif donneur à un motif accepteur a pour vocation d'étudier les possibles transferts d'énergie ou d'électron et les applications qui en découlent. Ces transferts d'énergie et d'électron peuvent être de type inter ou intramoléculaire. Ces mécanismes de transfert conduisent à différentes applications dans les domaines de la conversion photovoltaïque, la photosynthèse artificielle ou encore l'électronique moléculaire.

Les différentes propriétés électroniques des composés figure 8 ont été calculées au niveau B3LYP/6-311++G(d,p) et AM1. Elles sont données au tableau 7 selon l'ordre croissant du pouvoir donneur des groupements.

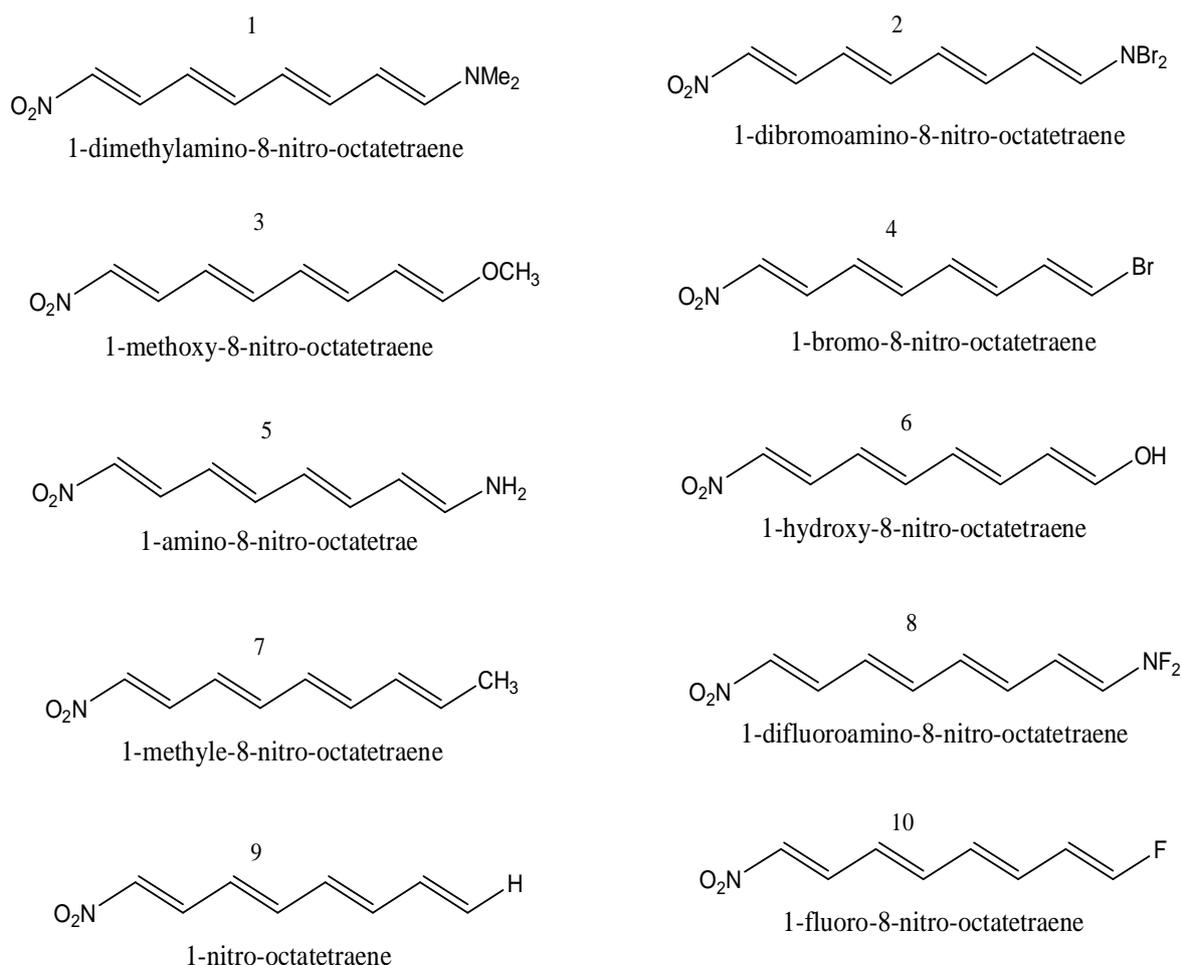


Figure 8 : Structures planes des différentes molécules substituées.

Le [tableau 7](#) montre que les polarisabilités calculées au niveau B3LYP/6-311++G(d,p) sont généralement quelques pour cent plus élevés que les valeurs correspondantes calculées au niveau AM1 (31.99 % pour NMe₂, 31.45 % pour NBr₂, 31 % pour les OCH₃, 35.6117 % pour Br, 29.43 % pour NH₂, 32.19 % pour OH, 30.66 % pour CH₃ et 24.90 % pour NF₂). Pour toutes la série du polyacétylène substituées, la plus petite amélioration est dû au groupements NO₂/F d'environ 180.07 a.u. pour α et 0.30 pour l'anisotropie, par contre une nette amélioration est observée pour les groupements NO₂/NMe₂ d'environ 262 a.u. pour α et 0.33 pour l'anisotropie. En ce qui concerne ces octatétrène substitués, nous sommes en mesure de proposer une classification décroissante de la polarisabilité α en fonction de la force des substituants. L'ordre établi est comme suit :

- NMe₂ > NBr₂ > OCH₃ > Br > NH₂ > OH > CH₃ > NF₂ > H ≈ F.

Tableau 7 : Moment dipolaire, composantes B3LYP/6-311++G(d,p) de la polarisabilité obtenues pour la molécule d'octatétraène substitué (TT).

N°	Molecule NO ₂ ,Y	B3LYP/6-311++G(d,p)					
		α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	$\langle\alpha\rangle$	μ	κ
1	NMe ₂	564.01	135.03	89.02	262.69	5.18	0.33
2	NBr ₂	513.98	132.49	137.48	261.32	1.70	0.23
3	OCH ₃	493.49	115.93	75.65	228.36	4.34	0.34
4	Br	476.46	114.72	73.20	221.46	2.38	0.33
5	NH ₂	468.10	110.22	69.56	215.96	4.41	0.34
6	OH	467.21	105.70	60.25	211.06	4.28	0.37
7	CH ₃	438.97	112.68	72.25	207.97	3.51	0.31
8	NF ₂	403.73	108.43	74.87	195.68	0.77	0.29
9	H	383.95	102.70	62.66	183.10	2.94	0.30
10	F	378.01	99.59	62.64	180.08	2.28	0.31
N°	Molecule NO ₂ ,Y	AM1					
		α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	$\langle\alpha\rangle$	μ	κ
1	NMe ₂	388.68	114.91	32.36	178.65	3.62	0.36
2	NBr ₂	385.10	127.50	24.73	179.11	1.86	0.36
3	OCH ₃	348.62	100.54	23.53	157.56	3.26	0.39
4	Br	313.17	99.11	15.50	142.59	1.73	0.39
5	NH ₂	343.24	97.09	16.84	152.39	3.40	0.42
6	OH	318.94	95.09	15.28	143.10	3.01	0.40
7	CH ₃	310.43	99.04	23.11	144.19	2.55	0.36
8	NF ₂	318.44	104.33	18.04	146.94	1.44	0.37
9	H	277.12	91.48	15.00	127.86	2.68	0.37
10	F	294.22	92.91	15.15	134.09	2.17	0.38

Les résultats semi empirique AM1 pour l'ensemble des molécules montrent l'existence d'un faible accord quantitatif avec les valeurs B3LYP/6-311++G(d,p), par contre un bon accord qualitatif a été trouvé donnant un coefficient de corrélation de 0.95 (figure 9), ce qui signifie que la méthode AM1 ne peut pas être projetée en calcul précis des polarisabilités pour ce types de molécules. Dans ce travail, nous avons trouvé que la polarisabilité statique transversale α_{xx} calculé au niveau B3LYP/ 6-311 ++ G (d, p) et semi empirique AM1, montrent une tendance croissante similaire. Bien que les valeurs absolues des composantes axiales α_{yy} et α_{zz} demeurent faibles.

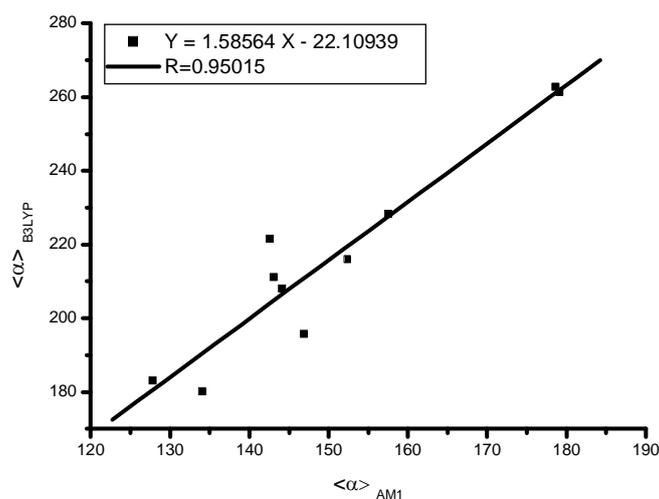


Figure 9 : Corrélation des polarisabilités calculées au niveau B3LYP et AM1.

Le changement de la valeur de la polarisabilité dépend également de la modification du moment dipolaire de la molécule. Plus la molécule a le plus grand changement du moment de transition, le transfert de charge est plus exalté et la valeur du moment dipolaire devient plus grande. En conséquence, les valeurs du moment dipolaire et la polarisabilité sont influencées par les différents groupements substitués. Les valeurs moment dipolaire et polarisabilité sont plus affectés dans les molécules (1, 3, 5, 6 et 7), en particulier pour les composés (5) et (1) 1-amino-8-nitro-octatetrae et 1-diméthylamino-8-nitro-octatetraene ($\mu = 4.41$ et 5.18 (a.u.), respectivement, peuvent rendre réactif et attrayant pour convenances NLO. Conformément à cela, les meilleures performances pour la réponse de la polarisabilité α sont indiquées par le système 1-diméthylamino-8-nitro-octatetraene. Les études sur la substitution de l'octatétraène suggèrent que la réduction de la symétrie moléculaire ainsi que la dimensionnalité ont un impact significatif sur la première polarisabilité.

V.2.1. Relation entre les polarisabilités B3LYP, semi empirique AM1, Miller et le volume moléculaire.

Pour certaines molécules (polyènes >100 atomes) le temps de calcul des différents paramètres électronique moléculaire est énorme de ce faite il est impératif de chercher des méthodes de calcul moins onéreuse et présentant plus de précision pour les propriétés recherchés, donc l'idée est de trouver un compromis entre le temps de calcul est la précision. Le volume moléculaire (Å^3), Miller polarisabilité (Å^3), semi empirique AM1 polarisabilité moyenne et coefficients de corrélation sont rapportés dans les [tableaux 8 et 9](#).

L'étude de la variation de la polarisabilité moyenne en fonction des propriétés physique et électronique révèle une faible concordance quantitative entre ces valeurs calculées empiriquement et ceux trouvés en utilisant la méthode DFT. Cependant, une excellente corrélation est trouvée entre deux groupes de données à savoir : La polarisabilité moyenne calculée au niveau semi empirique AM1 et B3LYP/6-311++G(d,p) avec un coefficient de 0.95, également un bon coefficient de corrélation de 0.94 caractérise cette dernière est Millier polarisabilité. Il est également intéressant de confirmé le faible lien entre les calculs de la polarisabilité B3LYP et le modèle empirique représenté par le volume moléculaire du faite de la valeur faible du coefficient de corrélation 0.92 qui ne justifie pas une relation linéaire.

Tableau 8 : Volume moléculaire (Å^3), Miller polarisabilité (Å^3) et AM1 polarisabilité.

Molecule	Volume / Å^3	Miller / Å^3	$\langle\alpha\rangle$
NO ₂ , Y			
NMe ₂	671.25	21.55	178.65
NBr ₂	689.89	23.13	179.11
OCH ₃	616.67	19.00	157.56
Br	594.54	19.15	142.59
NH ₂	569.26	17.88	152.39
OH	555.65	17.16	143.10
CH ₃	584.41	18.36	144.19
NF ₂	596.31	17.70	146.94
H	532.65	16.53	127.86
F	540.29	16.44	134.09

Tableau 9 : Coefficients de régression linéaire R pour le système NO₂-(CH=CH)₄-Y.

Correlation of $\langle\alpha\rangle_{\text{B3LYP}}$ with	
Molecular volume	R=0.92794 (Y = 0.50605 X -84.3801)
$\langle\alpha\rangle_{\text{Miller}}$	R=0.94595 (Y = 12.45551 X -16.0281)
$\langle\alpha\rangle_{\text{AM1}}$	R=0.95015 (Y = 1.58564 X - 22.10939)

V.3.Maximisation de la polarisabilité par le mécanisme Push-Pull.

V.3.1.Etude DFT de la polarisabilité de l'hexatriène substitué non planes.

Le premier objectif de cette partie est d'effectuer des calculs DFT et semi empirique PM6 sur un composé modèle, l'hexatriène non planes substitué par des groupements (donneur / accepteur) en vu d'investiguer les effets de la substitution des groupements ayant un atome d'azote sur les valeurs de la polarisabilité moléculaire (α). L'autre objectif est de comparer les résultats DFT avec des résultats semi empiriques employant l'hamiltonien PM6.

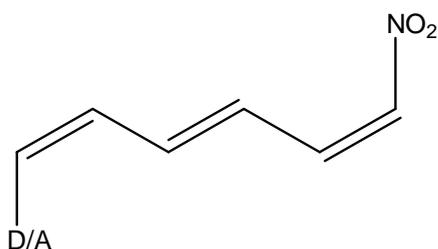
Enfin nous avons considéré les calculs empiriques QSAR des polarisabilités en utilisant le formalisme de Miller. D'après nos recherches bibliographiques, nous signalons qu'aucune études na été faites sur les composés non planes. Tous les calculs DFT ont été faites en utilisant Gaussian 03 [28]. L'optimisation de la géométrie et le calcul des polarisabilités ont été effectuées au niveau B3LYP/6-311G(d,p). Les calculs PM6 ont été réalisés avec MOPAC2009 [30]. Les Volumes moléculaires et les polarisabilités Miller-Savchik ont été calculés à partir des géométries optimisées par le champs de force MM+ en utilisant HyperChem v7 [31].

V.3.1.1. Effets du choix des bases sur le calcul des polarisabilités.

Pour établir une méthode de calcul appropriée à l'étude des polarisabilités statiques de l'héxatriène substitué non plane (figure10), nous avons comparé les valeurs des polarisabilités calculées par différentes bases au niveau théoriques DFT à la valeur expérimentale du trans hexatriène non sustitué. Les résultats des polarisabilités statiques de l'héxatriène sont donnés dans le tableau 10.

Les résultats des polarisabilités moyennes, présentés dans le tableau 10 montrent que la plus large base 6-311++G(2d,p) et la plus petit 3-21G, fournissait respectivement la plus grande et la plus petite valeur de α . L'ajout de fonctions *d*-polarisation a tendance à augmenter les valeurs α_{mean} , tandis que les fonctions *p*-polarisation ont un impact négligeable. Le déplacement d'une base double- ζ à une

autre triple- ζ conduit à une faible augmentation de α_{mean} . Ceci est uniquement valable que lorsque fonctions diffuses ne sont ajoutés. De cela on peut dire que les fonctions diffuses et de polarisation conduisent à des tendances semblables pour α_{mean} . Des calculs précédents pour diverses petites molécules indiquent que deux fonctions de polarisation et une fonction diffuse sont généralement nécessaires pour obtenir un accord satisfaisant avec les valeurs des polarisabilités expérimentales [37]. Cependant, pour la polarisabilité axiale des polyènes étendue, les larges bases sont moins nécessaire [38]. La polarisabilité moyenne de l'hexatriène calculée au niveau B3LYP/6-311G(d,p) est de 84.286 (a.u), cette valeur est 3.5% moins que la valeur expérimentale [39].



D/A : NMe₂,NH₂,OCH₃,CH₃,OH,F,Br,Cl,H

COCN,C₂H,COF,NO,CHO,CN,CF₃

Figure 10 : Illustration des groupements fonctionnels D et A objet d'étude.

Tableau 10: Effets du choix des bases de calculs sur les réponses statiques des polarisabilités calculées au niveau DFT/ B3LYP/6-311G(d,p) .

Basis set	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	$\langle\alpha\rangle$	Experiment ^[39] $\langle\alpha\rangle$
3-21G	147.50	53.87	16.45	72.61	87.46
6-31G	154.75	56.71	19.98	77.15	
6-31+G	170.95	61.85	43.72	92.18	
6-31++G	170.94	62.18	44.28	92.47	
6-311G	159.44	59.01	27.97	82.14	
6-311+G	167.82	61.32	43.00	90.72	
6-311++G	167.87	61.61	43.11	90.87	
6-311G(d,p)	161.03	60.43	31.40	84.29	
6-311+G(d,p)	170.08	62.69	46.17	92.98	
6-311++G(d,p)	170.15	63.04	46.26	93.15	
6-311+G(2d,p)	169.95	63.79	48.10	93.95	
6-311++G(2d,p)	170.00	64.08	48.05	94.05	

De ces résultats, il est clair que les calculs de polarisabilité effectués au niveau B3LYP /6-311G(d,p), ont été jugés très satisfaisants pour obtenir des tendances fiables des valeurs α avec les valeurs expérimentales. En conclusion nous avons décidé que la procédure suivante sera adoptée pour les molécules de la série substituée de ce fait l'optimisation de la géométrie et le calcul des polarisabilités sera effectué au niveau B3LYP /6-311G(d,p).

V.3.1.2. Calcul des polarisabilités statiques.

Les résultats des calculs B3LYP / 6-311G(d, p) et PM6, du moment dipolaire et de la polarisabilité statique des structures (figure 11) sont donnés respectivement dans les tableaux 11 et 12.

Le tableau 11 compare les valeurs B3LYP/6-311G(d, p) des polarisabilités statiques des composés d'hexatriène substitués par des groupements Π -électrons donneur/accepteur aux bouts des chaînes. Pour la première série des molécules ayant des groupements Π -électrons donneurs un très léger accroissement de la valeur de la polarisabilité est observée pour le couple NO_2/F la valeur moyenne enregistré est $\langle\alpha\rangle = 111.55$ (a.u.), en contre partie les groupements NO_2/NMe_2 provoque un large accroissement de cette valeur $\langle\alpha\rangle = 168.485$ (a.u.)

Un très grand accroissement de la valeur de la polarisabilité statique est dû principalement au groupement donneur $-\text{NMe}_2$, avec un $\Delta\alpha = 58.25$ (a.u.). Au contraire les deux groupements donneurs $-\text{OH}$ et $-\text{F}$ donnent les accroissement les plus faibles de toute la série des groupements donneurs avec des incréments $\Delta\alpha = 1.33$ et 7.67 respectivement. Pour la deuxième série de molécules substitués par des groupements Π -électrons accepteur, nous constatons l'existence d'extremums dans les valeurs des polarisabilités des deux groupements $-\text{COCN}$ et $-\text{CF}_3$, avec les incréments respectifs $\Delta\alpha = 13.56$ et 34.08 .

En tenant compte des résultats des calculs de la polarisabilité de l'ensemble des molécules substitués, nous pouvons proposer une classification décroissante, relative à la polarisabilité moyenne. L'ordre établi est comme suit:

Groupement Π -electron donneur: $\text{NMe}_2 > \text{OCH}_3 > \text{CH}_3 > \text{NH}_2 > \text{Br} > \text{Cl} > \text{OH} > \text{F}$.

Groupement Π -electron accepteur : $\text{COCN} > \text{C}_2\text{H} > \text{COF} > \text{CHO} > \text{NO} > \text{CN} > \text{CF}_3$.

Nos résultats indiquent que lorsque les atomes d'hydrogène de l'hexatriène étaient substitués par des groupements donneurs particulièrement forts ($-\text{OCH}_3$, $-\text{CH}_3$ et $-\text{NH}_2$), les valeurs des polarisabilités linéaires sont devenu plus grand à une certaine mesure corrélativement à l'hexatriène non substitué.

Tableau 11 : Polarisabilité moyenne, composantes des tenseurs et valeurs des incréments calculés au niveau B3LYP/6-311G(d, p).

lecule NO ₂ -(CH=CH) ₃ - D	Molecule with Π -electron donor group				
	α_{xx}/au	α_{yy}/au	α_{zz}/au	$\langle\alpha\rangle/\text{au}$	Increment $\Delta\alpha/\text{au}$
H	217.63	77.67	35.39	110.23	0.00
F	221.82	77.27	35.59	111.56	1.33
OH	237.50	78.94	37.26	117.90	7.67
Cl	270.24	82.19	38.67	130.37	20.13
NH ₂	270.52	82.77	39.40	130.90	20.67
CH ₃	259.94	87.27	45.51	130.91	20.67
OCH ₃	278.56	88.80	48.00	138.45	28.22
Br	289.57	86.09	42.39	139.35	29.12
N(Me) ₂	339.43	106.07	59.96	168.49	58.25
Molecule NO ₂ -(CH=CH) ₃ - A	Molecule with Π -electron acceptor group				
	α_{xx}/au	α_{yy}/au	α_{zz}/au	$\langle\alpha\rangle/\text{au}$	Increment $\Delta\alpha/\text{au}$
H	217.63	77.67	35.39	110.23	0.00
CF ₃	239.03	86.86	45.48	123.79	13.56
CN	250.24	91.32	40.91	127.49	17.26
CHO	277.51	80.09	28.83	128.81	18.58
NO	272.82	88.68	38.81	133.44	23.21
COF	270.82	89.04	40.57	133.48	23.25
C ₂ H	281.18	100.24	42.28	141.23	31.00
COCN	278.99	107.74	46.21	144.31	34.08

L'addition de larges groupements donneur/accepteur (-NM₂, COCN) aux bouts de la chaîne linéaire de l'hexatriène conduit à une double augmentation des valeurs des polarisabilités moyennes et longitudinales α_{xx} . L'intensité des composantes de polarisabilité de toutes les molécules est étroitement dépendante de la disponibilité des paires d'électrons des atomes à se conjuguer le long de la chaîne linéaire de l'hexatriène.

L'augmentation importante de la polarisabilité est observé quand la paire d'électrons disponible sur les atomes d'azote et d'oxygène du groupement donneur est forcée à conjuguer avec la chaîne linéaire de l'hexatriène, dans ce cas la substitution des hydrogènes du groupement -NH₂ par d'autres groupements tels que méthyle, confère à la molécule -NMe₂ la plus grande valeur de la polarisabilité moyenne comparativement aux groupements donneurs -CH₃ et -OCH₃. De ces résultats nous pouvons conclure que les substituants à forts transfert de charge ne sont pas assurément de bons candidats pour des systèmes avec de grandes polarisabilités [32].

Le moment dipolaire (μ) résultant des molécules étudiées est compris entre 0.16 et 1.40 (a.u.). Ces valeurs paraissent les plus grandes pour les molécules avec les substituants -NH₂, -NMe₂, -OH, -OCH₃, et -CH₃. Il est important de noter que le moment dipolaire élevé, particulièrement pour les composés avec les substituants -NH₂ et -NMe₂ où $\mu = 3.73$ et 4.24 (a.u.) respectivement, peut les rendre réactives et attrayantes pour des applications d'optiques non linéaires. Les composés avec des groupements Π -électron accepteur ont les plus basses valeurs du moment dipolaire qui s'étend entre 0.16 et 2.02 (a.u.). Le changement de la valeur de polarisabilité dépend également de la transition du moment dipolaire de la molécule. Comme la molécule a le plus grand changement de transition du moment dipolaire, qui implique un grand transfert de charge entre les bouts de la molécule, ceci donne lieu à un grand accroissement du moment dipolaire. En conséquence, les valeurs du moment dipolaire et la polarisabilité sont influencées par les différents substituants. Les valeurs du moment dipolaire et de la polarisabilité sont plus grandes dans les composés avec les substituants (NMe₂, NH₂, CH₃, OCH₃) par comparaison aux systèmes avec les groupements (COCN, C₂H, CHO, COF, NO).

Pour apprécier l'évolution de la polarisabilité statique en fonction des dimensions géométriques tout en variant les substituants du système moléculaire, nous avons calculé la densité de polarisabilité qui est un paramètre relative à l'efficacité des systèmes: ($\rho = \langle\alpha\rangle/V$) où V est le volume moléculaire[5]. Selon les résultats tracés dans la figure 10 pour les deux séries de groupements donneur/accepteur, les tendances d'évolution de la densité polarisabilité sont différentes. Nous notons que la densité de polarisabilité dépend principalement de la force des groupements donneur/accepteur, les substituants à caractère faibles (Cl, -Br, -NO, -COF, -COCN) réduisent fortement les valeurs de la densité de polarisabilité ρ . Pour les substituants forts avec l'hétéroatome (N) les densités de polarisabilités changent presque dans le même ordre que la polarisabilité moyenne $\langle\alpha\rangle$.

En ce qui concerne à l'évolution de la densité de polarisabilité, nous pouvons proposer une classification décroissante, relativement *aux valeurs de ρ* . L'ordre établi est comme suit:

Groupements Π -electron donneur: $\rho_{NH_2} > \rho_{NMe_2} > \rho_{OH} > \rho_{OCH_3} > \rho_F > \rho_{Br} > \rho_{Cl} > \rho_{CH_3} > \rho_H$.

Groupements Π -electron accepteur: $\rho_{CHO} > \rho_{C_2H} > \rho_{CN} > \rho_{NO} > \rho_{COF} > \rho_{COCN} > \rho_{CF_3} > \rho_H$.

Tenant compte de ces résultats, on peut indiquer que la molécule possédant de forts et larges groupements donneur/accepteur donne lieu à des plus grandes valeurs de polarisabilité et de densité de polarisabilité.

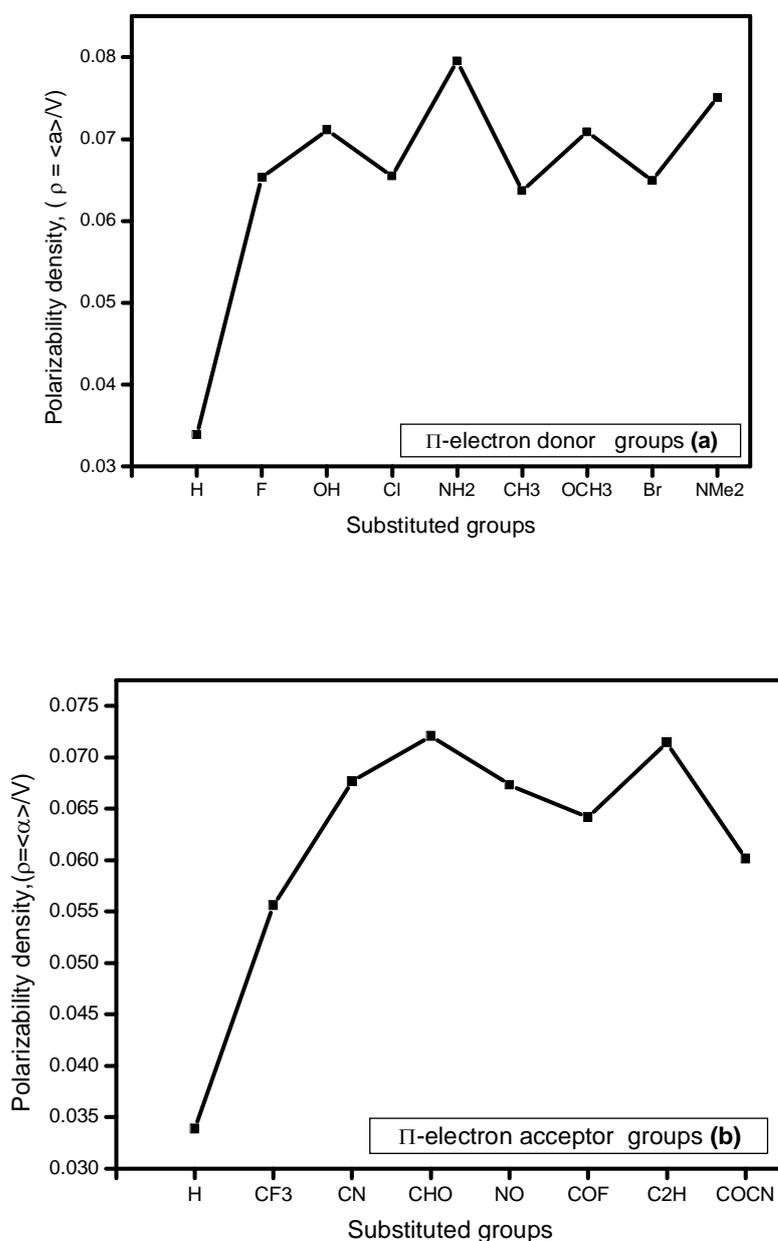


Figure 11 : Dépendance de la densité de polarisabilité (ρ) de l'hexatriene substitué.

Les résultats de calculs semi empirique PM6 des polarisabilités sont incorporées dans le [tableau 12](#). Les polarisabilités calculés au niveau PM6, sont généralement quelques pour cent moins élevés que leurs valeurs correspondantes calculés au niveau B3LYP/6-311G(d,p) .

La différence en pourcentage est environ 2-7% pour les molécules ayant des groupements Π -électrons donneur et entre 1-10% pour les molécules des substituants Π -électrons d'accepteur. Dans ce travail, les composantes axiales α_{yy} et α_{xx} de la polarisabilité statique calculés aux niveaux théoriques B3LYP/6-311G(d,p) et PM6 montrent une tendance congénère, leurs valeurs absolues sont couramment élevés par rapport à la composante transversale α_{zz} .

Tableau 12: Moment dipolaire et valeurs de la polarisabilité statique de l'hexatriene substitué, calculé au niveau semi empirique PM6.

Molecule with Π -electron donor groups						
Molecule	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	$\langle\alpha\rangle$	Increment $\Delta\alpha$	μ
NO₂,D						
H	203.56	93.98	47.07	114.87	0.00	2.61
F	211.68	97.11	46.68	118.49	2.62	2.11
OH	243.72	89.24	48.54	127.17	10.30	2.58
Cl	236.47	114.04	53.96	134.82	16.95	1.98
NH ₂	273.16	93.68	51.72	139.52	20.65	4.14
CH ₃	232.27	109.29	58.93	133.49	13.62	3.16
OCH ₃	271.68	100.38	60.49	144.18	23.31	3.95
Br	244.41	122.30	60.10	142.27	20.40	1.98
NMe ₂	339.80	118.58	75.80	178.06	55.19	4.98
Molecule with Π -electron acceptor groups						
H	203.56	93.98	47.07	114.87	0.00	1.03
CF ₃	230.63	111.49	64.30	135.47	20.60	1.11
CN	250.31	102.03	52.64	135.00	20.13	0.92

CHO	282.62	94.22	53.08	143.31	28.44	1.15
NO	226.14	128.94	49.54	134.87	20.00	0.89
COF	248.94	115.23	52.43	138.87	24.00	0.50
C ₂ H	279.15	114.41	55.53	149.70	34.83	2.42
COCN	276.71	117.18	58.40	150.76	35.89	0.21

La figure 12 expose les résultats de la corrélation entre les valeurs des polarisabilités moyenne calculés aux niveaux B3LYP/6-311G(d, p) et PM6. Il y a un excellent accord quantitatif entre les valeurs des polarisabilités calculés par les méthodes DFT et PM6, pour toutes les molécules cet accord s'est traduit par un coefficient de corrélation de 0.97. Ceci signifie que les résultats PM6 peuvent être étalés pour de telles molécules.

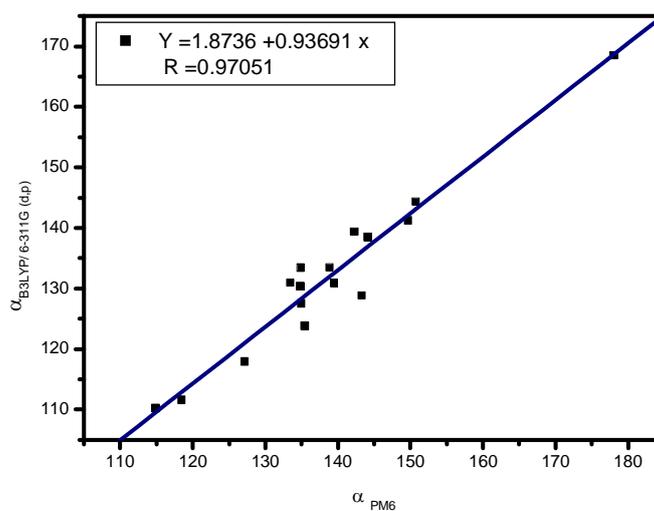


Figure 12: Corrélation des polarisabilités B3LYP et PM6 de l'hexatriène substitué.

V.3.1.3. Evaluation de la qualité des calculs empirique QSAR.

Les méthodes empiriques sont souvent employées pour calculer les polarisabilités statiques, avec l'objectif de réaliser des calculs fiable est rapide. Les calculs des polarisabilités par la méthode DFT sont extrêmement coûteux en temps de calculs. Par conséquent, la recherche d'alternative assurant des procédures de calculs moins rigoureuses et fiables est largement possible dans un contexte QSAR [40,41].

Les résultats des calculs empirique comprenant le volume moléculaire (Å^3) et Miller polarisabilité (a.u.), sont rapportés dans le [tableau 13](#). Pour les molécules avec groupements Π -électrons donneur, la polarisabilité moyenne selon la méthode Miller est en bon accord qualitatif avec les calculs DFT, cet accord est moins marqué pour le volume moléculaire. Malgré l'existence d'un faible accord entre les valeurs empiriques de polarisabilités $\langle\alpha\rangle_{\text{Miller}}$ et ceux issues des calculs DFT, toute fois un excellent coefficient de corrélation **0.99** est enregistré entre les deux ensembles de données. Nous trouvons également un excellent coefficient de corrélation de **0.97** entre les volumes moléculaires et les polarisabilités moyennes calculés au niveau DFT.

Tableau 13 : Volume moléculaire et Miller polarisabilité de l'hexatriène substitué.

Molécules avec des groupements Π -électron donneurs		
D	Volume / Å^3	$\langle\alpha\rangle_{\text{Miller}}$ / (a.u.)
H	397.38	75.65
F	460.75	87.46
OH	463.05	92.39
Cl	495.91	101.09
NH ₂	480.01	97.18
CH ₃	504.62	100.42
OCH ₃	527.17	104.74
Br	514.96	105.82
NMe ₂	587.50	121.95
Molécules avec des groupements Π -électron accepteurs		
A	Volume / Å^3	$\langle\alpha\rangle_{\text{Miller}}$ / (a.u.)
CF ₃	539.66	98.60
CN	498.37	100.55
CHO	497.78	99.81
NO	490.69	96.23
COF	518.64	100.42
C ₂ H	519.03	105.41
COCN	548.97	113.51

Enfin nous considérons la fiabilité de corrélation des diverses indices facilement appréciables tels que le volume moléculaire, les polarisabilités empiriques de Miller et les polarisabilités PM6. Des régressions linéaires ont été faites pour chacune de ces quantités en fonction des polarisabilités moyennes calculés au niveau B3LYP/6-311G(d, p). Les équations de régression linéaire sont:

Molécules avec des groupements Π -électron donneurs :

$$\langle \alpha \rangle_{\text{B3LYP/6-311G(d,p)}} = 0.404 V - 70.22707 \quad (R=0.97453)$$

$$\langle \alpha \rangle_{\text{B3LYP/6-311G(d,p)}} = 11.03843 \langle \alpha \rangle_{\text{Miller}} - 32.33659 \quad (R=0.99211)$$

$$\langle \alpha \rangle_{\text{B3LYP/6-311G(d,p)}} = 0.95174 \langle \alpha \rangle_{\text{PM6}} + 0.53174 \quad (R=0.98994)$$

Molécules avec des groupements Π -électron accepteurs :

$$\langle \alpha \rangle_{\text{B3LYP/6-311G(d,p)}} = 0.11655 V + 73.06184 \quad (R=0.34904)$$

$$\langle \alpha \rangle_{\text{BLYP/6-311G(d,p)}} = 6.92092 \langle \alpha \rangle_{\text{Miller}} + 28.53655 \quad (R=0.79683)$$

$$\langle \alpha \rangle_{\text{B3LYP/6-311G(d,p)}} = 0.87865 \langle \alpha \rangle_{\text{PM6}} + 9.21985 \quad (R=0.93133)$$

Pour les molécules avec des groupements Π -électron donneur les coefficients de corrélation sont bien au-dessus de 0.95, Cette valeur est souvent prise pour justifier une relation linéaire. Il semble donc que les trois simples procédures donnent une évaluation fiable des valeurs de la polarisabilité moyenne pour ces séries de molécules.

V.3.1.4. Additivité des polarisabilités et effets du switching des groupements.

Pour des systèmes D-(CH=CH)₃-A nous avons calculé par la méthode PM3 l'additivité des polarisabilités par la formule suivante : $\alpha_{\text{add (D-(II)3-A)}} = \alpha_{\text{(H-(II)3-D)}} + \alpha_{\text{(H-(II)3-A)}} - \alpha_{\text{(H-(II)3-A)}}$. L'effet du switching des groupements sur les valeurs de Hyper (polarisabilité). Les résultats de calculs sont rapportés aux tableaux 14 et 15.

Les résultats du tableau 42 montrent clairement que pour l'hexatriene di-substitué la déviation $\Delta\alpha$ est basse lorsque $\alpha_{\text{(H-(II)3-D)}}$ et $\alpha_{\text{(H-(II)3-A)}}$ sont basse dans ce cas : $\alpha_{\text{cal}} \approx \alpha_{\text{add}}$, inversement les grandes valeur de $\alpha_{\text{(H-(II)3-D)}}$ et $\alpha_{\text{(H-(II)3-A)}}$ donnent une grande augmentation à la déviation. Ceci explique l'effet coopératif des groupements donneur et accepteur à augmenter la polarisabilité du système D-(II)₃-A.

Tableau 14: Additivités des polarisabilités calculés par la méthode PM3.

Molécule	α_{add}	α_{cal}	$\Delta\alpha = \alpha_{\text{cal}} - \alpha_{\text{add}}$
D-(CH=CH) ₃ -A			
N(Et) ₂ ,COCN	137.31	152.25	14.93
F, CN	87.30	88.12	0.83
NH ₂ , NO ₂	96.19	107.51	11.32
NHEt, CHO	118.11	122.46	4.35
OH,CF ₃	80.46	83.58	3.12
OCH ₃ ,NO	95.82	103.22	7.40

La déviation $\Delta\alpha$ est donné par : $\Delta\alpha = \alpha_{\text{cal}} - \alpha_{\text{add}}$.

Dans le [tableau 15](#) Nous présentant les valeurs des hyperpolarisabilités β pour un système R₁-(CH=CH)₃-R₂. La tendance pour β_{xxx} est compliqué vu le nombres de facteurs qui l'affecte, on constate que le switching des groupements aux bouts des chaînes provoque un changement de signe de l'hyperpolarisabilités β par contre l'amplitude reste inchangée, ceci est due à la structure centrosymétrique de l'hexatriène.

Tableau 15: Hyperpolarisabilité et polarisabilité longitudinale pour système donneur/accepteur calculé par la méthode PM3.

R ₁ -(CH=CH) ₃ -R ₂			
R ₁	R ₂	β _{xxx}	α _{xx}
NO ₂	NH ₂	5744.9	235.08
NH ₂	NO ₂	-5744.9	235.08
NEt ₂	COCN	4662.6	273.78
COCN	NEt ₂	-4662.6	273.78
NO ₂	OH	3516.4	203.88
OH	NO ₂	-3516.4	203.88
F	NH ₂	1885.1	183.92
NH ₂	F	-1885.1	183.92
NO ₂	F	1881.7	178.50
F	NO ₂	-1881.7	178.50
NO ₂	H	1583.1	167.89
H	NO ₂	-1583.1	167.89
NH ₂	OH	849.0	197.12
OH	NH ₂	-849.0	197.12
H	F	58.8	137.88
F	H	-58.8	137.88

CONCLUSION

Dans ce travail nous avons rapporté les effets de substitutions sur la polarisabilité et la première hyperpolarisabilité de l'hexatriène substitué dans ces deux forme planes et non planes tout en utilisant des méthodes de calculs différentes CPHF/TDHF, DFT et semi empirique AM1 et également le nouveau hamiltonien PM6 non utilisé auparavant pour ce type de molécules. On a montré que l'intégration de groupements donneur/accepteur sur un système conjugué provoquait un changement de la structure géométrique, la distribution des charges électroniques, influences les niveaux énergétiques, moment dipolaire et polarisabilités et hyperpolarisabilités. Il s'avère également que les groupements NO_2/NEt_2 substitué aux bouts du lien linéaire donne les plus grandes valeurs de ces propriétés. La méthode semiempirique PM6 a donné de bons valeurs de polarisabilité (α) et de la première hyperpolarisabilité (β) en concordance avec les résultats obtenus par les méthodes de calculs CPHF /TDHF et DFT, les coefficients de corrélation obtenus était supérieur à 0.95, ce qui signifie que les résultats PM6 peuvent être étalés spécifiquement pour de telles molécules.

BIBLIOGRAPHIE:

- [1] P. Gunter, ed., *Nonlinear Optical Effects and Materials*, vol. 72 of *Optical Science* (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2000).
- [2] B. Champagne and B. Kirtman, in *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, ed. H. S. Nalwa, Academic Press, New York, 2001, ch. 2, vol. 9, p. 63
- [3] H. S. Nalwa, ed., *Organic Electronics and Photonics*, vol. 2 (American Scientific Publishers, 2008).
- [4] H. Ma, A. K. Y. Jen, and L. R. Dalton, "Polymer-based optical waveguides: Materials, processing, and devices," *Adv. Mater.*, vol. 14, no. 19, pp. 1339–1365, Oct. 2002.
- [5] D.R. Kanis, M.A. Ratner, T.J. Marks, *Chem. Rev.* 94 (1994)195.
- [6] D.M. Bishop, B. Champagne, B. Kirtman, *J. Chem. Phys.* 109(1998)9987.
- [7] G. H. Chen, S. Mukamel, *J. Chem. Phys.* 103(1995) 9355.
- [8] Y. Sheng, Y. Jiang and X-C. Wang, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* (1)94,47(1998).
- [9] F. Meyers, S. R. Marder, B. M. Pierce and J. L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* 116, 10703. (1994).
- [10] S. R. Marder, S. R. Cheng, B. G. Tiemann, A. C. Friedli, M. Blanchard-Desce, J. W. Perry, J. Skindhoj, *Science*. 263, 511(1994).
- [11] B. Champagne, E. A. Perpete, D. Jacquemin, S. J. A. van Gisbergen, E. J. Baerends, C. Soubra-Ghaoui, K. A. Robins, and B. Kirtman, *J. Phys. Chem. A*. 104, 4755(2000).
- [12] J. L. Oudar, J. Zyss, *Phys. Rev. A*. 26, 2028(1982).
- [13] M. Torrent-Sucarrat, M. Sola, M. Duran, J. M. Luis, and B. Kirtman, *J. Chem. Phys.* 118, 711(2003).
- [14] R. Zalesny, W. Bartkowiak, P. Toman, J. Leszczynski, *Chem Phys.* 337, 77(2007).
- [15] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* 90, 1007(1989).
- [16] D. Jacquemin, B. Champagne, C. Hattig, *Chem Phys Lett.* 319, 327(2000).
- [17] B. Skwara, W. Bartkowiak, A. Zawada, R. W. Gora, and J. Leszczynski, *Chem. Phys. Lett.* 436, 116(2007).
- [18] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*. 38, 3098(1988).
- [19] C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.* 110, 6158(1999).
- [20] A. M. Masunov and S. Tretiak, *J. Phys. Chem. B*. 108, 899(2004).
- [21] D. Li, T. J. Marks, M. A. Ratner, *J. Phys. Chem.* 96, 4325(1992).
- [22] J. O. Morley, *J. Am. Chem. Soc.* 110, 7660(1988).
- [23] I. D. L. Albert, T. J. Marks, M. A. Ratner, *J. Phys. Chem.* 100, 9714(1996).
- [24] Y. Sheng and Y. Jiang, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 94, 1823, (1998).
- [25] K. M. Nalin de Silva, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 725, 243(2005).
- [26] M. Malagoli, W. Thiel, *Chem Phys.* 206, 73 (1996).
- [27] H. Sekino and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* 85, 976(1986).

- [28] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian 03, Revision B.03, Pittsburgh PA, 2003.
- [29] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* 105, 2999(2005).
- [30] J. J. P. Stewart, MOPAC2009, Stewart Computational Chemistry, Version 9.310L.
- [31] Hyper Chem (Molecular Modelling System) Hypercube, Inc., 1115 NW 4 th Street, Gainesville, FL 32601; USA, 2000.
- [32] H. Shin-Ichirou, Y. Satoshi, I. Akira, *Chem. Phys. Lett.* 179, 405(1991).
- [33] S.R. Marder, J. W. Perry, *Adv. Mater.* 11, 804(1993).
- [34] A. Plaquet, M. Guillaume, B. Champagne, F. Castet, L. Ducasse, J.L. Pozzo and V. Rodriguez, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10, 6223(2008).
- [35] D.M. Bishop, B. Champagne, B. Kirtman, *J. Chem. Phys.* 109, 9987(1998).
- [36] M. Torrent-Sucarrat, M. Sola, M. Duran, J.M. Luis, B. Kirtman, *J. Chem. Phys.* 118, 711(2003).
- [37] A.J. Sadlej, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 53, 1995(1988).
- [38] G.J.B. Hurst, M. Dupuis, E. Clementi, *J. Chem. Phys.* 89, 385(1988).
- [39] In: C.R. Weast (Ed.), CRC Hand Book of Chemistry and Physics, 66th ed. CRC Press, Boca Raton, FLA. P.C., 308, 1985–1986.
- [40] K.J. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 112, 8533(1990).
- [41] K.J. Miller and J.A. Savchik, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 7206(1979).

CONCLUSION GENERALE

Conscients de l'intérêt de pouvoir évaluer certaines propriétés intrinsèques des systèmes périodiques et de l'inaccessibilité de ces valeurs via l'utilisation des techniques moléculaires classiques, nous avons utilisées des méthodes capables de fournir directement ces valeurs. Ces méthodes tirent avantage de la symétrie de translation associée aux systèmes périodiques infinis et ainsi réduisent fortement le nombre d'opérations et les espaces mémoire et disque requis. Généralisation de méthodes moléculaires, l'une inclut les effets de la réorganisation du nuage électronique induite par l'application du champ électrique, l'autre pas. Elles permettent de calculer directement les fonctions réponses linéaires sans avoir recours à la connaissance des fonctions d'onde perturbée par le champ extérieur. Ceci est primordial car l'application d'un champ électrique extérieur dirigé selon l'axe du polymère transforme le potentiel initialement périodique du système isolé en un potentiel perturbé non périodique.

Dans cette première partie, nous avons effectué une approche progressive du problème en ce qui concerne la description de l'hamiltonien *Ab initio* et DFT, pour mettre en évidence la stabilité de plusieurs conformations, l'étude de différents profils réactionnels, la détermination des constantes de vitesses des réactions d'isomérisation à travers la détermination des énergies d'activation.

Dans la deuxième partie de ce travail nous avons proposé une nouvelle gamme de molécules à base du polyacétylène substitué ayant la structure D-II-A et qui non pas été étudié avant, ce qui a donné une originalité pour ce travail et une contribution à aider à synthétiser des molécules ayant une architecture permettant l'obtention des réponses optiques élevées et par conséquent la manifestation de réactivité d'optique non linéaire. Grâce aux programmes de calcul que nous avons utilisés dans le contexte d'une approche progressive en ce qui concerne l'utilisation de l'hamiltonien *Ab initio*, DFT, AM1, PM3 et finalement PM6. Nous avons pu mettre en évidence :

- L'efficacité de méthodes appliquées aux polymères pour calculer les polarisabilités moyennes, les hyperpolarisabilités et leurs composantes dans des systèmes substitués.
- L'apparition d'une saturation de la croissance de la polarisabilité quand le système s'allonge par les substituants.
- La plus grande efficacité de la méthode DFT pour traduire les différences de polarisabilités entre les différents systèmes.
- L'effet des bases des orbitales atomiques sur les valeurs des polarisabilités.

- L'efficacité des méthodes empiriques (QSAR) à remplacer les méthodes lourdes CPHF/TDHF et DFT.

Les propriétés électroniques et optoélectroniques des matériaux sont principalement régies par les variations géométriques provoquées par la force et les dimensions des groupements donneurs et accepteurs, la dimensionnalité du système substitué, l'écart énergétique des orbitales correspondantes et les variations des charges électroniques du système et enfin la contributions des composantes vibrationnelles et électroniques. Dans cette partie, il nous est possible d'analyser l'ensemble de ces paramètres et de mettre en évidence certaines caractéristiques des polymères substitués dont nous avons pu établir des relations structure propriétés intéressantes.

1. L'effet de la conformation est primordial : les chaînes substitués trans de polyacétylène sont d'avantage polarisable que les chaînes cis.
2. L'introduction de substituant favorise une meilleure délocalisation de la conjugaison Π , la polarisabilité est fortement exaltée dans des chaînes substituées.
3. L'introduction de groupements D/A change la structure géométrique, la distribution de charge et influences les propriétés électriques, moment dipolaire et polarisabilités.
4. La maximisation des valeurs des hyperpolarisabilités est directement liée à l'écart énergétique HOMO-LUMO, une relation inverse a été trouvé entre le gap $E_{\text{gap}} = (E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}})$ et la première hyperpolarisabilité.
5. pour les molécules avec les groupements donneurs ($-\text{NH}_2$, $-\text{NHNH}_2$, $-\text{NHOH}$, $-\text{NHMe}$, $-\text{NHEt}$, $-\text{NMe}_2$ et $-\text{NEt}_2$), les contributions vibratoires sont plus élevés que leur correspondants électroniques $\beta^v > \beta^e$, l'augmentation du β^e entraîne une augmentation du β^v . inversement pour les substituants methoxy, hydroxy et méthyle une aptitude inverse est observée $\beta^e > \beta^v$.
6. La valeur de l'hyperpolarisabilité β pour un système $\text{D}-(\text{CH}=\text{CH})_3\text{-A}$ ne vérifié pas l'additivité.
7. Le switching des groupent aux bouts des chaînes provoque un changement de signe de l'hyperpolarisabilités β par contre garde amplitude reste inchangé, ceci est due à la structure centro-symétrique
8. Les corrélations trouvées entres les différents paramètres physiques et électroniques de l'hexatriène substitué et sa valeur de polarisabilité moyenne dépasse 0.95 ce qui nous permettra une détermination quantitative et précise de la polarisabilité pour des systèmes ayant des atomes plus de 100 par simple extrapolation.
9. La méthode PM6 est une alternative efficace aux méthodes CPHF/TDHF, DFT pour le calcul des polarisabilités.

ANNEXES

ANNEXE 1:

B3LYP/ 6-311G* optimized bond length (Å) and valence angle (°) for substituted all-trans hexatriene.

Geometrical parameters	H	CH ₃	OH	OCH ₃	NH ₂	NHOH
R(1- 2)	1.086	1.090	1.088	1.090	1.087	1.085
R(1-3)	1.340	1.344	1.345	1.349	1.360	1.353
R(1-16)	1.084	1.494	1.352	1.342	-----	1.380
R(3-4)	1.088	1.089	1.087	1.087	1.089	1.089
R(3-5)	1.446	1.442	1.433	1.432	1.426	1.431
R(5-6)	1.089	1.089	1.090	1.090	1.090	1.090
R(5-7)	1.352	1.354	1.357	1.358	1.362	1.359
R(7-8)	1.088	1.088	1.088	1.088	1.088	1.088
R(7-9)	1.438	1.436	1.432	1.432	1.427	1.431
R(9-10)	1.086	1.086	1.087	1.087	1.087	1.087
R(9-11)	1.341	1.342	1.344	1.345	1.348	1.345
R(11-12)	1.080	1.080	1.080	1.080	1.080	1.080
R(11-14)	1.452	1.450	1.446	1.445	1.440	1.445
R(13-14)	1.228	1.229	1.230	1.231	1.232	1.231
R(14-15)	1.227	1.228	1.229	1.230	-----	1.230
R(16-17)	-----	-----	0.962	1.428	-----	1.015
R(17-18)	-----	-----	-----	1.094	-----	-----
R(17-19)	-----	-----	-----	1.088	-----	-----
R(17-20)	-----	-----	-----	1.094	-----	-----
R(1-15)	-----	-----	-----	-----	1.357	-----
R(14-18)	-----	-----	-----	-----	1.231	-----
R(15-16)	-----	-----	-----	-----	1.006	-----
R(15-17)	-----	-----	-----	-----	1.003	-----
R(18-19)	-----	-----	-----	-----	-----	0.966
A(2-1-3)	121.6	118.4	121.7	121.7	119.5	121.8
A(2-1-16)	116.7	116.3	116.6	116.3	-----	113.0
A(3-1-16)	121.7	125.4	121.7	122.0	-----	125.0
A(1-3-4)	119.4	119.2	118.4	118.5	119.4	119.5

A(1-3-5)	123.8	123.7	122.3	122.2	122.3	122.5
A(4-3-5)	116.8	117.1	119.3	119.4	118.4	118.0
A(3-5-6)	116.8	116.7	116.9	116.9	116.5	116.7
A(3-5-7)	124.5	124.8	125.2	125.3	126.0	125.4
A(6-5-7)	118.7	118.4	117.9	117.9	117.5	118.0
A(5-7-8)	119.3	119.3	119.3	119.3	119.3	119.3
A(5-7-9)	122.9	122.8	122.6	122.6	122.5	122.6
A(8-7-9)	117.8	117.9	118.1	118.1	118.1	118.0
A(7-9-10)	118.6	118.5	118.5	118.5	118.3	118.5
A(7-9-11)	124.0	124.3	124.6	124.6	125.0	124.7
A(10-9-11)	117.4	117.2	116.9	116.9	116.6	116.9
A(9-11-12)	126.5	126.5	126.4	126.4	126.3	126.4
A(9-11-14)	121.1	121.1	121.1	121.1	121.2	121.1
A(12-11-14)	112.3	112.4	112.4	112.5	112.5	112.5
A(11-14-13)	115.8	115.9	116.0	116.0	116.2	116.0
A(11-14-15)	119.2	119.3	119.4	119.4	-----	119.4
A(13-14-15)	125.0	124.8	124.6	124.6	-----	124.6
A(1-16-17)	-----	112.1	110.6	116.3	-----	114.8
A(1-16-18)	-----	111.0	-----	-----	-----	-----
A(1-16-19)	-----	111.0	-----	-----	-----	-----
A(17-16-18)	-----	108.1	-----	110.9	-----	-----
A(17-16-19)	-----	108.1	-----	106.2	-----	-----
A(18-16-19)	-----	106.2	-----	-----	-----	-----
A(11-14-13)	-----	115.9	-----	-----	-----	-----
A(16-17-20)	-----	-----	-----	110.9	-----	-----
A(18-17-19)	-----	-----	-----	109.4	-----	-----
A(18-17-20)	-----	-----	-----	109.8	-----	-----
A(19-17-20)	-----	-----	-----	109.4	-----	-----
A(2-1-15)	-----	-----	-----	-----	114.0	-----
A(3-1-15)	-----	-----	-----	-----	126.5	-----
A(1-15-16)	-----	-----	-----	-----	121.4	-----
A(1-15-17)	-----	-----	-----	-----	121.3	-----

A(11-14-18)	-----	-----	-----	-----	119.5	-----
A(13-14-18)	-----	-----	-----	-----	124.3	-----
A(16-15-17)	-----	-----	-----	-----	117.4	-----
E(RB+HF-LYP) (a.u.)	-438.01161	-477.34067	-513.25266	-552.56777	-493.39015	-568.56720
μ (Debye)	5.9941	7.1175	8.5539	9.1076	11.4459	9.3596
Geometrical parameters	NHNH ₂	NHMe	NHEt	NMe ₂	NEt ₂	
R(1- 2)	1.085	1.088	1.088	1.087	1.087	
R(1-3)	1.360	1.362	1.363	1.366	1.368	
R(1-16)	1.361	1.357	1.357	1.358	1.355	
R(3-4)	1.089	1.089	1.089	1.086	1.086	
R(3-5)	1.426	1.424	1.424	1.426	1.424	
R(5-6)	1.090	1.090	1.091	1.091	1.091	
R(5-7)	1.362	1.363	1.363	1.363	1.364	
R(7-8)	1.088	1.088	1.088	1.088	1.088	
R(7-9)	1.427	1.426	1.426	1.426	1.425	
R(9-10)	1.087	1.087	1.087	1.087	1.087	
R(9-11)	1.348	1.348	1.349	1.349	1.349	
R(11-12)	1.080	1.080	1.080	1.080	1.080	
R(11-14)	1.440	1.440	1.439	1.440	1.438	
R(13-14)	1.232	1.233	1.233	1.233	1.233	
R(14-15)	1.231	1.232	1.232	1.232	1.232	
R(16-17)	1.013	1.009	1.011	1.455	1.464	
R(17-18)	-----	-----	-----	1.093	1.095	
R(17-19)	-----	-----	-----	1.090	1.093	
R(17-20)	-----	-----	-----	1.098	1.531	
R(16-21)	-----	-----	-----	1.452	-----	
R(16-24)	-----	-----	-----	-----	1.462	
R(16-18)	1.401	1.452	1.458	-----	-----	
R(18-19)	1.014	1.091	1.099	-----	-----	
R(18-20)	1.016	1.097	1.093	-----	-----	

R(18-21)	-----	1.091	1.525	-----	-----
R(20-21)	-----	-----	-----	-----	1.093
R(20-22)	-----	-----	-----	-----	1.094
R(20-23)	-----	-----	-----	-----	1.093
R(24-25)	-----	-----	-----	-----	1.093
R(21-22)	-----	-----	1.094	1.090	-----
R(21-23)	-----	-----	1.093	1.098	-----
R(24-26)	-----	-----	-----	-----	1.094
R(24-27)	-----	-----	-----	-----	1.531
R(27-28)	-----	-----	-----	-----	1.093
R(27-29)	-----	-----	-----	-----	1.094
R(27-30)	-----	-----	-----	-----	1.092
R(21-24)	-----	-----	1.092	1.092	-----
A(2-1-3)	121.4	119.4	119.3	118.5	118.0
A(2-1-16)	112.7	114.0	114.1	113.8	113.6
A(3-1-16)	125.9	126.5	126.5	127.7	128.4
A(1-3-4)	119.6	119.4	119.4	120.6	120.7
A(1-3-5)	122.2	122.3	122.3	121.6	121.5
A(4-3-5)	118.2	118.3	118.3	117.9	117.9
A(3-5-6)	116.5	116.5	116.6	116.7	116.6
A(3-5-7)	125.9	126.0	126.0	125.9	126.1
A(6-5-7)	117.6	117.4	117.4	117.4	117.3
A(5-7-8)	119.3	119.3	119.3	119.3	119.3
A(5-7-9)	122.6	122.5	122.6	122.6	122.5
A(8-7-9)	118.1	118.2	118.2	118.2	118.2
A(7-9-10)	118.4	118.3	118.3	118.3	118.3
A(7-9-11)	125.0	125.1	125.1	125.1	125.2
A(10-9-11)	116.6	116.6	116.6	116.6	116.5
A(9-11-12)	126.3	126.3	126.3	126.3	126.2
A(9-11-14)	121.2	121.2	121.2	121.2	121.2
A(12-11-14)	112.5	112.5	112.5	112.5	112.5
A(11-14-13)	116.2	116.2	116.2	116.2	116.2

A(11-14-15)	119.5	119.5	119.5	119.5	119.6
A(13-14-15)	124.3	124.3	124.3	124.3	124.2
A(1-16-17)	118.8	117.1	117.1	120.1	120.3
A(1-16-21)	-----	-----	-----	120.3	-----
A(1-16-24)	-----	-----	-----	-----	121.6
A(1-16-18)	119.0	123.2	123.8	-----	-----
A(1-16-19)	-----	-----	-----	-----	-----
A(17-16-24)	-----	-----	-----	-----	118.0
A(17-16-18)	119.2	116.6	116.1	110.1	108.2
A(16-18-19)	109.7	109.7	110.7	-----	-----
A(16-18-20)	111.0	112.8	107.5	-----	-----
A(19-18-20)	109.1	108.6	106.8	-----	-----
A(17-16-19)	-----	-----	-----	109.8	108.2
A(18-16-19)	-----	-----	-----	-----	-----
A(11-14-13)	-----	-----	-----	-----	-----
A(16-17-20)	-----	-----	-----	112.1	113.6
A(16-24-25)	-----	-----	-----	-----	107.7
A(16-24-26)	-----	-----	-----	-----	108.8
A(16-24-27)	-----	-----	-----	-----	113.3
A(17-16-21)	-----	-----	-----	117.1	
A(17-20-21)	-----	-----	-----	-----	111.6
A(17-20-22)	-----	-----	-----	-----	110.4
A(17-20-23)	-----	-----	-----	-----	111.0
A(16-21-22)	-----	-----	-----	109.3	-----
A(16-21-23)	-----	-----	-----	112.1	-----
A(16-21-24)	-----	-----	-----	110.2	-----
A(18-17-19)	-----	-----	-----	108.1	106.2
A(18-17-20)	-----	-----	-----	108.3	110.2
A(19-17-20)	-----	-----	-----	108.3	110.1
A(16-18-21)	-----	109.5	111.5	-----	-----
A(19-18-21)	-----	107.7	110.1	-----	-----
A(20-18-21)	-----	108.4	110.1	-----	-----

A(18-21-22)	-----	-----	111.3	-----	-----
A(18-21-23)	-----	-----	110.5	-----	-----
A(18-21-24)	-----	-----	111.0	-----	-----
A(21-20-22)	-----	-----	-----	-----	107.7
A(21-20-23)	-----	-----	-----	-----	107.9
A(22-20-23)	-----	-----	-----	-----	108.1
A(22-21-23)	-----	-----	107.3	108.5	-----
A(22-21-24)	-----	-----	108.1	108.1	-----
A(23-21-24)	-----	-----	108.5	108.4	-----
A(25-24-26)	-----	-----	-----	-----	106.1
A(25-24-27)	-----	-----	-----	-----	110.0
A(26-24-27)	-----	-----	-----	-----	110.6
A(24-27-28)	-----	-----	-----	-----	111.1
A(24-27-29)	-----	-----	-----	-----	110.4
A(24-27-30)	-----	-----	-----	-----	111.3
A(28-27-29)	-----	-----	-----	-----	107.9
A(28-27-30)	-----	-----	-----	-----	107.9
A(29-27-30)	-----	-----	-----	-----	108
E(RB+HF-LYP) (a.u.)	-548.71886	-532.70634	-572.03144	-572.02391	-650.67118
μ (Debye)	12.4242	11.7763	12.0048	11.9211	12.5512

ANNEXE 2:

CPHF ($\lambda=\infty$) polarizabilities components, Number of electrons and molecular volume. The α values are given in atomic units ($1.0 \text{ a.u. of polarizability} = 1.6488 \times 10^{-41} \text{ C}^2 \text{ m}^2 \text{ J}^{-1} = 0.14818 \text{ \AA}^3$).

$\lambda=\infty$	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	$\langle\alpha\rangle$	Increment $\Delta\alpha/ \text{(au)}$	N_e	V
H	207.76	48.46	80.22	112.15	0.00	66	441.94
OH	233.97	50.03	80.55	121.52	9.37	74	461.55
CH ₃	241.88	57.25	85.63	128.25	16.10	74	493.65
NH ₂	269.79	53.40	81.76	134.98	22.83	74	479.43
NHOH	271.79	56.44	88.01	138.75	26.60	82	502.42
OCH ₃	265.09	60.09	90.30	138.49	26.34	82	527.68
NHNH ₂	292.03	59.82	89.41	147.09	34.94	82	520.45
NHMe	304.83	62.98	91.42	153.08	40.93	82	532.33
NMe ₂	321.99	72.54	103.26	165.93	53.78	90	596.36
NHEt	328.33	72.80	100.87	167.33	55.18	90	602.67
NEt ₂	356.54	92.75	125.05	191.45	79.30	106	689.19

TDHF ($\lambda=1064\text{nm}$) polarizabilities components, Number of electrons and molecular volume. The α values are given in atomic units ($1.0 \text{ a.u. of polarizability} = 1.6488 \times 10^{-41} \text{ C}^2 \text{ m}^2 \text{ J}^{-1} = 0.14818 \text{ \AA}^3$).

$\lambda=$ 1064nm	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	$\langle\alpha\rangle$	Increment $\Delta\alpha/ \text{(au)}$	N_e	V
H	217.31	48.81	81.10	115.74	0.00	66	441.94
OH	245.81	50.36	81.32	125.83	10.09	74	461.55
CH ₃	253.34	57.61	86.35	132.43	16.69	74	493.65
OCH ₃	278.93	60.50	91.18	143.53	27.79	82	527.68
NH ₂	286.01	53.77	82.45	140.74	25.00	74	479.43
NHOH	286.82	56.81	88.84	144.16	28.42	82	502.42
NHNH ₂	309.55	60.22	90.20	153.33	37.59	82	520.45
NHMe	323.87	63.42	92.18	159.82	44.08	82	532.33
NMe ₂	342.07	73.07	104.09	173.08	57.34	90	596.36
NHEt	348.53	73.29	101.67	174.50	58.76	90	602.67
NEt ₂	378.63	93.34	126.06	199.34	83.60	106	689.19

ANNEXE 3:

Comparison of linear and non-linear optical properties of molecules calculated at CPHF/ 6-31+G*and PM6 semiempirical.

N°	Molecule NO ₂ , Y	6-31+G*		PM6	
		< α >	β_{vec}	< α >	β_{vec}
1	H	112.15	1188.2	110.97	1 482.0
2	CH ₃	128.25	2076.2	126.54	2 279.8
3	OH	121.52	2671.6	121.75	3 046.7
4	OCH ₃	138.49	3082.5	137.67	3 807.9
5	NHOH	138.75	3470.3	128.41	1 835.6
6	NH ₂	134.98	4099.6	130.38	5 031.2
7	NHNH ₂	147.09	4512.8	131.29	2 134.9
8	NHMe	153.08	4825.8	135.98	2 248.1
9	NHEt	167.33	5118.3	149.42	2 433.8
10	NMe ₂	165.93	5300.4	149.77	2 413.3
11	NEt ₂	191.45	6063.1	175.54	2 664.1

Norms of the μ and β vectors, angle (θ , in degrees) between them, $\beta_{//}$ and β_{vec} values as determined at the CPHF/6-31+G* level of approximation. All μ and β values are given in a.u.

Molecule NO ₂ , Y	CPHF/6-31+G* ($\lambda=\infty$)			
	$\ \mu\ $	$\ \beta\ $	θ	$\beta_{//}$
H	2.71	1188.2	8.5	705.5
CH ₃	3.13	2076.2	4.5	1241.9
OH	3.43	2671.6	18.2	1522.9
OCH ₃	3.72	3082.5	16.7	1771.5
NHOH	3.66	3470.3	4.6	2075.6
NH ₂	4.54	4099.6	9.3	2427.5
NHNH ₂	4.92	4512.8	4.2	2700.4
NHMe	4.70	4825.8	9.1	2859.1
NHEt	4.81	5118.3	9.2	3031.2
NMe ₂	4.76	5300.4	8.8	3143.1
NEt ₂	5.03	6063.1	8.9	3594.2

ANNEXE 4:

B3LYP/ 6-311G* final structure in terms of initial Z-matrix

NO2, H	NO2, CH3	NO2, OH	NO2, OCH3
C	C	C	C
H,1,B1	H,1,B1	H,1,B1	H,1,B1
C,1,B2,2,A1	C,1,B2,2,A1	C,1,B2,2,A1	C,1,B2,2,A1
H,3,B3,1,A2,2,D1,0	H,3,B3,1,A2,2,D1,0	H,3,B3,1,A2,2,D1,0	H,3,B3,1,A2,2,D1,0
C,3,B4,1,A3,2,D2,0	C,3,B4,1,A3,2,D2,0	C,3,B4,1,A3,2,D2,0	C,3,B4,1,A3,2,D2,0
H,5,B5,3,A4,1,D3,0	H,5,B5,3,A4,1,D3,0	H,5,B5,3,A4,1,D3,0	H,5,B5,3,A4,1,D3,0
C,5,B6,3,A5,1,D4,0	C,5,B6,3,A5,1,D4,0	C,5,B6,3,A5,1,D4,0	C,5,B6,3,A5,1,D4,0
H,7,B7,5,A6,3,D5,0	H,7,B7,5,A6,3,D5,0	H,7,B7,5,A6,3,D5,0	H,7,B7,5,A6,3,D5,0
C,7,B8,5,A7,3,D6,0	C,7,B8,5,A7,3,D6,0	C,7,B8,5,A7,3,D6,0	C,7,B8,5,A7,3,D6,0
H,9,B9,7,A8,5,D7,0	H,9,B9,7,A8,5,D7,0	H,9,B9,7,A8,5,D7,0	H,9,B9,7,A8,5,D7,0
C,9,B10,7,A9,5,D8,0	C,9,B10,7,A9,5,D8,0	C,9,B10,7,A9,5,D8,0	C,9,B10,7,A9,5,D8,0
H,11,B11,9,A10,7,D9,0	H,11,B11,9,A10,7,D9,0	H,11,B11,9,A10,7,D9,0	H,11,B11,9,A10,7,D9,0
O,11,B12,9,A11,7,D10,0	O,11,B12,9,A11,7,D10,0	O,11,B12,9,A11,7,D10,0	O,11,B12,9,A11,7,D10,0
N,13,B13,11,A12,9,D11,0	N,13,B13,11,A12,9,D11,0	N,13,B13,11,A12,9,D11,0	N,13,B13,11,A12,9,D11,0
,14,B14,13,A13,11,D12,0	O,14,B14,13,A13,11,D12,0	O,14,B14,13,A13,11,D12,0	O,14,B14,13,A13,11,D12,0
H,1,B15,3,A14,5,D13,0	C,1,B15,3,A14,5,D13,0	O,1,B15,3,A14,5,D13,0	O,1,B15,3,A14,5,D13,0
Variables:	H,16,B16,1,A15,3,D14,0	H,16,B16,1,A15,3,D14,0	C,16,B16,1,A15,3,D14,0
B1=1.08596556	H,16,B17,1,A16,3,D15,0	Variables:	H,17,B17,16,A16,1,D15,0
B2=1.34010055	H,16,B18,1,A17,3,D16,0	B1=1.08834267	H,17,B18,16,A17,1,D16,0
B3=1.08842135	Variables:	B2=1.34546315	H,17,B19,16,A18,1,D17,0
B4=1.44568904	B1=1.08986451	B3=1.08676367	Variables:
B5=1.08914923	B2=1.34397399	B4=1.43317835	B1=1.08982955
B6=1.35232557	B3=1.08941788	B5=1.08996296	B2=1.34850896
B7=1.08821567	B4=1.44231219	B6=1.35704864	B3=1.08658653
B8=1.43785624	B5=1.0893979	B7=1.08797389	B4=1.43186837
B9=1.08632306	B6=1.35398764	B8=1.43233195	B5=1.0899587
B10=1.34106081	B7=1.08823294	B9=1.08666245	B6=1.35794313
B11=1.08037353	B8=1.43592569	B10=1.34435981	B7=1.08800902
B12=2.27372436	B9=1.08644037	B11=1.08020293	B8=1.43159974
B13=1.22849089	B10=1.34228299	B12=2.27244826	B9=1.08668027
B14=1.22725746	B11=1.08031402	B13=1.23022502	B10=1.34486831
B15=1.08381298	B12=2.27338027	B14=1.22945144	B11=1.08019248
A1=121.64281915	B13=1.2292021	B15=1.35172529	B12=2.27226226
A2=119.36287433	B14=1.22806937	B16=0.96227005	B13=1.23050766
A3=123.7916077	B15=1.49395714	A1=121.70926628	B14=1.22970317
A4=116.79726325	B16=1.09206075	A2=118.39927164	B15=1.3423054
A5=124.4571716	B17=1.09604525	A3=122.26539724	B16=1.42790952
A6=119.31875808	B18=1.09608434	A4=116.88233348	B17=1.09417186
A7=122.89481979	A1=118.3671622	A5=125.22080407	B18=1.08753607
A8=118.60246512	A2=119.23774009	A6=119.33418032	B19=1.09417183
A9=124.04617714	A3=123.69415144	A7=122.59336535	A1=121.70576235
A10=126.51980607	A4=116.74765918	A8=118.46833888	A2=118.45571913
A11=150.2392767	A5=124.80850681	A9=124.60800387	A3=122.19126683
A12=35.08805912	A6=119.34806334	A10=126.42452899	A4=116.86955005
A13=124.97400769	A7=122.7825101	A11=150.24415708	A5=125.26518427
A14=121.69776388	A8=118.52613647	A12=34.89194337	A6=119.31845723
D1=180.	A9=124.30348608	A13=124.64390492	A7=122.60144655
D2=0.	A10=126.50443427	A14=121.68922235	A8=118.45936129
D3=0.	A11=150.22920023	A15=110.57621104	A9=124.64030591
D4=180.	A12=35.0089085	D1=179.9992788	A10=126.39847012

B12=2.27119344	B11=1.08020671	B10=1.3480795	B9=1.08691873
B13=1.23228282	B12=2.27215381	B11=1.08012454	B10=1.3484575
B14=1.35727765	B13=1.23076381	B12=2.27119952	B11=1.08012462
B15=1.00598756	B14=1.2297907	B13=1.23245485	B12=2.27109013
B16=1.00336257	B15=1.37953591	B14=1.2314898	B13=1.23256735
B17=1.23148659	B16=1.01494395	B15=1.36062244	B14=1.23177002
A1=119.50768879	B17=1.4216396	B16=1.01262385	B15=1.3571401
A2=119.38769777	B18=0.96565263	B17=1.40083912	B16=1.00945967
A3=122.25470435	A1=121.78535618	B18=1.01359353	B17=1.45207049
A4=116.53625912	A2=119.52302972	B19=1.01627417	B18=1.09113244
A5=125.96899394	A3=122.5155002	A1=121.43632362	B19=1.09722458
A6=119.302754	A4=116.66165425	A2=119.6452887	B20=1.0913199
A7=122.54743393	A5=125.35203284	A3=122.1514225	A1=119.41693994
A8=118.3468617	A6=119.33441114	A4=116.5040269	A2=119.38080105
A9=125.02363495	A7=122.63732461	A5=125.8871045	A3=122.31996155
A10=126.28199152	A8=118.45571674	A6=119.28447028	A4=116.5417287
A11=150.35171544	A9=124.67380153	A7=122.58540412	A5=126.02345569
A12=34.70148724	A10=126.40743542	A8=118.35766755	A6=119.28708065
A13=126.47292715	A11=150.27051362	A9=125.00049937	A7=122.5431981
A14=121.37208193	A12=34.85144186	A10=126.27932563	A8=118.33813683
A15=121.27142991	A13=124.58680109	A11=150.37101616	A9=125.07966148
A16=124.33354026	A14=125.0485796	A12=34.69535502	A10=126.27673719
D1=180.	A15=114.82437662	A13=124.32215935	A11=150.35472888
D2=0.	A16=112.85855125	A14=125.89431648	A12=34.67603763
D3=-0.00015811	A17=103.93268402	A15=118.75634447	A13=124.29515522
D4=179.99990751	D1=178.87496852	A16=119.01323322	A14=126.51023635
D5=-0.00007104	D2=-1.97870175	A17=109.68902235	A15=117.08313375
D6=179.99993449	D3=0.81492855	A18=110.97453136	A16=123.22184034
D7=0.00008053	D4=-179.56173596	D1=179.47437665	A17=109.69106002
D8=179.99980955	D5=0.6655263	D2=-0.84995215	A18=112.82055134
D9=0.00006449	D6=-179.36239682	D3=0.23691278	A19=109.50974506
D10=-179.99964729	D7=0.08200604	D4=-179.94020062	D1=179.41443495
D11=-0.00032185	D8=-179.89022912	D5=0.29635203	D2=-0.85628674
D12=-179.99991917	D9=0.01195002	D6=-179.68318686	D3=0.14735265
D13=-0.00011102	D10=179.93584131	D7=-0.0523134	D4=179.98162042
D14=179.99993428	D11=0.10598605	D8=179.92568426	D5=0.29900334
D15=180.	D12=179.99804519	D9=0.02291275	D6=-179.75974067
	D13=173.00130705	D10=-179.97870585	D7=0.05158803
	D14=24.44951881	D11=0.01820581	D8=-179.93371697
	D15=148.93085666	D12=179.99526406	D9=0.017937
	D16=123.28879025	D13=177.4767673	D10=179.96496223
		D14=8.39483984	D11=0.04742377
		D15=168.71606446	D12=179.98305885
		D16=132.76094719	D13=177.20813517
		D17=-106.60057426	D14=6.98672585
			D15=166.4623631
			D16=155.34920575
			D17=-83.45726599
			D18=37.31748921
NO2, NHet		NO2, NMe2	
C		C	
H,1,B1		H,1,B1	
C,1,B2,2,A1		C,1,B2,2,A1	
H,3,B3,1,A2,2,D1,0		H,3,B3,1,A2,2,D1,0	
C,3,B4,1,A3,2,D2,0		C,3,B4,1,A3,2,D2,0	
H,5,B5,3,A4,1,D3,0		H,5,B5,3,A4,1,D3,0	
NO2, NEt2		C	
H,1,B1		H,1,B1	
C,1,B2,2,A1		C,1,B2,2,A1	
H,3,B3,1,A2,2,D1,0		H,3,B3,1,A2,2,D1,0	
C,3,B4,1,A3,2,D2,0		C,3,B4,1,A3,2,D2,0	
H,5,B5,3,A4,1,D3,0		H,5,B5,3,A4,1,D3,0	

C,5,B6,3,A5,1,D4,0	C,5,B6,3,A5,1,D4,0	C,5,B6,3,A5,1,D4,0
H,7,B7,5,A6,3,D5,0	H,7,B7,5,A6,3,D5,0	H,7,B7,5,A6,3,D5,0
C,7,B8,5,A7,3,D6,0	C,7,B8,5,A7,3,D6,0	C,7,B8,5,A7,3,D6,0
H,9,B9,7,A8,5,D7,0	H,9,B9,7,A8,5,D7,0	H,9,B9,7,A8,5,D7,0
C,9,B10,7,A9,5,D8,0	C,9,B10,7,A9,5,D8,0	C,9,B10,7,A9,5,D8,0
H,11,B11,9,A10,7,D9,0	H,11,B11,9,A10,7,D9,0	H,11,B11,9,A10,7,D9,0
O,11,B12,9,A11,7,D10,0	O,11,B12,9,A11,7,D10,0	O,11,B12,9,A11,7,D10,0
N,13,B13,11,A12,9,D11,0	N,13,B13,11,A12,9,D11,0	N,13,B13,11,A12,9,D11,0
O,14,B14,13,A13,11,D12,0	O,14,B14,13,A13,11,D12,0	O,14,B14,13,A13,11,D12,0
N,1,B15,3,A14,5,D13,0	N,1,B15,3,A14,5,D13,0	N,1,B15,3,A14,5,D13,0
H,16,B16,1,A15,3,D14,0	C,16,B16,1,A15,3,D14,0	C,16,B16,1,A15,3,D14,0
C,16,B17,1,A16,3,D15,0	H,17,B17,16,A16,1,D15,0	H,17,B17,16,A16,1,D15,0
H,18,B18,16,A17,1,D16,0	H,17,B18,16,A17,1,D16,0	H,17,B18,16,A17,1,D16,0
H,18,B19,16,A18,1,D17,0	H,17,B19,16,A18,1,D17,0	C,17,B19,16,A18,1,D17,0
C,18,B20,16,A19,1,D18,0	C,16,B20,1,A19,3,D18,0	H,20,B20,17,A19,16,D18,0
H,21,B21,18,A20,16,D19,0	H,21,B21,16,A20,1,D19,0	H,20,B21,17,A20,16,D19,0
H,21,B22,18,A21,16,D20,0	H,21,B22,16,A21,1,D20,0	H,20,B22,17,A21,16,D20,0
H,21,B23,18,A22,16,D21,0	H,21,B23,16,A22,1,D21,0	C,16,B23,1,A22,3,D21,0
Variables:	Variables:	H,24,B24,16,A23,1,D22,0
B1=1.08751624	B1=1.08700945	H,24,B25,16,A24,1,D23,0
B2=1.36285049	B2=1.36559862	C,24,B26,16,A25,1,D24,0
B3=1.08882815	B3=1.08553577	H,27,B27,24,A26,16,D25,0
B4=1.42401688	B4=1.42550095	H,27,B28,24,A27,16,D26,0
B5=1.09053157	B5=1.09056628	H,27,B29,24,A28,16,D27,0
B6=1.36327145	B6=1.36314967	Variables:
B7=1.08835917	B7=1.08838222	B1=1.08748914
B8=1.42628581	B8=1.4263298	B2=1.36773952
B9=1.08690783	B9=1.08689511	B3=1.08556288
B10=1.34862379	B10=1.34860047	B4=1.42364784
B11=1.08011138	B11=1.08011788	B5=1.09073463
B12=2.27094409	B12=2.27106906	B6=1.36435548
B13=1.23267002	B13=1.2326597	B7=1.08843715
B14=1.23187563	B14=1.23187271	B8=1.42517729
B15=1.35672985	B15=1.35785695	B9=1.08696062
B16=1.01075152	B16=1.45452872	B10=1.34945944
B17=1.45840043	B17=1.09263084	B11=1.08009888
B18=1.09904612	B18=1.09020001	B12=2.2708276
B19=1.09302225	B19=1.09810424	B13=1.23315126
B20=1.52519865	B20=1.45235598	B14=1.23240389
B21=1.09443603	B21=1.08998311	B15=1.35495019
B22=1.09257608	B22=1.09821299	B16=1.4636019
B23=1.09213696	B23=1.0918719	B17=1.09465701
A1=119.34738496	A1=118.49398316	B18=1.09274372
A2=119.40637324	A2=120.55162236	B19=1.53073989
A3=122.32059941	A3=121.58383833	B20=1.09302331
A4=116.56636085	A4=116.6873139	B21=1.09368894
A5=125.99841457	A5=125.93708521	B22=1.09265014
A6=119.27446931	A6=119.2774085	B23=1.46236579
A7=122.55590218	A7=122.55159954	B24=1.0925853
A8=118.3416239	A8=118.34424486	B25=1.09366999
A9=125.06003978	A9=125.09217053	B26=1.53141629
A10=126.25130796	A10=126.27504919	B27=1.09303511
A11=150.37764095	A11=150.34860123	B28=1.09350623
A12=34.6691985	A12=34.66859467	B29=1.09155859
A13=124.28268061	A13=124.28551	A1=117.97926612
A14=126.54930882	A14=127.70169554	A2=120.69548561
A15=117.07218662	A15=120.06498248	A3=121.45254469
A16=123.82735076	A16=110.13566016	A4=116.62480926

Resumé:

Pour mettre en évidence la stabilité de plusieurs conformations, des études de différents profils réactionnels, de détermination des constantes de vitesses des réactions d'isomérisation et des énergies d'activation ont été effectués.

Une étude théorique d'une nouvelle gamme de molécules à base du polyacétylène substitué ayant la structure D- π -A par les méthodes *Ab initio*, DFT, AM1, PM3 et finalement PM6 nous a permis de mettre en évidence :

- L'efficacité de méthodes appliquées aux polymères pour calculer les polarisabilités moyennes, les hyperpolarisabilités et leurs composantes.
- L'efficacité des méthodes empiriques (QSAR) à remplacer les méthodes lourdes CPHF/TDHF et DFT.
- Les corrélations trouvées entre les différents paramètres physiques et électroniques du polyacétylène substitué et sa valeur de polarisabilité moyenne dépasse 0.95 ce qui nous permettra une détermination quantitative et précise de la polarisabilité pour des systèmes ayant des atomes plus de 100 par simple extrapolation.

La méthode PM6 est une alternative efficace aux méthodes CPHF/TDHF, DFT pour le calcul des polarisabilités.

Mots Clés: Cinétique- Isomérisation- Polyacétylène- Halogènes- *Ab initio*, DFT, AM1, PM3
PM6- Polarisabilités- Hyperpolarisabilités

Abstract:

To demonstrate the stability of several conformations, studies of different reaction profiles, determination of rate constants of isomerization reactions and activation energies were made. A theoretical study of a new range based molecules substituted polyacetylene having the structure D- π -A by the methods *Ab initio*, DFT, AM1, PM3 and PM6 finally we can highlight:

- The effectiveness of the methods used to calculate the polarizabilities polymers averages, hyperpolarizabilities and their components.
- The effectiveness of empirical methods (QSAR) methods to replace heavy CPHF / TDHF and DFT.
- The correlations found between the various physical parameters and electronic substituted polyacetylene and its value exceeds 0.95 average polarizability allowing us and precise quantitative determination of the polarizability for systems with more than 100 atoms by simple extrapolation.
- The PM6 method is an effective alternative methods CPHF / TDHF, DFT for the calculation of polarizabilities.

Keywords: Kinetic- Polyacetylene- isomerization- Halogenes- *Ab initio*, DFT, AM1, PM3
PM6- Polarizability- Hyperpolarizability