



Faculté des Sciences de la Matière
كلية علوم المادة
Département de Chimie
قسم الكيمياء

Mémoire

Présenté par :

M^{elle}. BELGHERBI LALIA

M^{elle}. BENTRIA AICHA

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Chimie

Spécialité: Chimie des Matériaux

Sujet :

Optimisation structurale et étude de l'effet optique non linéaire de 4-Bromo-2-methoxyanisole par modélisation moléculaire

Soutenu le : 25/06/2018

Devant le jury:

Mr. T. MOUMEN	Président (M.C.B)	UNIV -Tiaret
Mme. K. BELKASSA	Examinatrice (M.C.B)	UNIV -Tiaret
Mme. M. DRISSI	Examinatrice (M.C.A)	UNIV -Tiaret
Mme. S. SOUALMI	Encadreur (M.C.A)	UNIV -Tiaret

REMERCEMENT

Avant tout, louange à "Allāh", notre créateur et mètre de l'univers, de toutes ces bontés, s'avoir envoyé à nous tous le prophète "Mohamed" (I) qui doit être notre premier éducateur, puis de nous avoir donné tout le courage pour terminer ce travail de recherche.

Le seul moyen de se délivrer d'une tentation, c'est d'y céder paraît-il ! Alors j'y cède en disant un grand Merci aux personnes qui ont cru en moi et qui m'ont permis d'arriver au bout de cette mémoire.

*On souhaite renouveler nos remerciements à **Mme S.SOUALMI** mètre conférence à l'université de Tiaret pour avoir proposé, accepté et encadré cette mémoire .Et aussi pour La confiance qu'elle nous a montré du début à la fin du travail, à sa disponibilité à Comprendre et communiquer et ne jamais oublier ses précieuses intuitions.*

*On exprime nos plus sincères remerciements à **M.T. MOUMEN** maître de conférences à l'université de Tiaret pour avoir accepté de présider le jury.*

*Ontient à adresser nos vifs remerciements et l'expression de nos profonds respects à **Mme M. DRISSI** et **Mme .K . BELKASSA** maîtres de conférences à l'université de Tiaret, pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant d'examiner notre travail et de faire le pour participer au jury.*

*On voudrais remercier tous nos enseignants du Département de Chimie (Spécialité de Chimie des Matériaux) de Faculté des Sciences de la Matière de l'université **IBN KHALDOUN- Tiaret Algérie** -*

*M^{lle} **Lalia Belgherbi***

*M^{lle} **Aïcha Bentría***

Dédicace

Au nom de dieu et par sa volonté et son aide ~~qui~~ enrichit mes savoirs. Ces savoirs qui m'ont mené à réaliser ce travail, dont j'en suis comblé et fière. La science consiste à oublier ce qu'on croit savoir, et la sagesse à ne pas s'en soucier. Les mots les plus simples étant les plus forts, j'adresse toute mon affection.

A mes parents, je les remercie pour leurs sacrifices, leurs encouragements et pour le soutien moral qu'ils m'ont toujours apporté ; sans eux je ne serai jamais arrivée jusque là

*JE dédie ce modeste travail à tous ma familles **BELGHERBI ; DJILALI ; AICHOUR***

A Mes mes chers sœurs :

*Saïda ; Fatima ; Nouara ; khadidja ; Houaria
qui ont toujours été à mes côtés et avec eux
j'ai partagé les meilleurs moments de ma vie.*

Falia

Dédicace

C'est avec une joie immense que je dédie ce modeste travail

À Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie

À Mon père, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie.

À Mon professeur encadreur MemSoualmi SAIDA pour son aide et sa précieuse attention

À Mes professeurs qui doivent voir dans ce travail la fierté d'un savoir bien acquis.

À toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire,

*À toute la promotion CM sortante 2017/2018
Merci d'être toujours là pour moi.*

ALHA

Table des

matières

Table des matières

List des abbreviations	I
List des figures	II
List des tableaux	III
Introduction général	1
Reference bibliographique	3

Premier chapitre

Méthodes de modélisation moléculaires

I.1.Introduction	4
I.2.Etude structurale par les calculs de la chimie quantique	5
I.2.a. L'équation de Schrödinger	6
I.2.b.Méthodes de calcul	8
I.2.b.1. Méthode ab initio	8
I.2.b.1.a. L'approximation mono-déterminante	8
I.2.b.1.b. Méthode Hartree-Fock (point de départ des méthodes de chimie quantique)	11
I.2.b.2. Méthodes semi empirique	18
I.2.b.3. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	19
Reference bibliographique	21

Deuxième chapitre

Analyse structurale d'une molécule

II.1.Introduction	22
II.2. Analyse structurale d'une molécule	22
II.2.1. Optimisation géométrique	22
II.2.1.1. Paramètre des positions atomiques	23
II.2.1.2. Longueurs des liaisons chimiques	23
II.2.1.3. Angles de valence	23

II.2.1.4. Angles de torsion.....	24
II.2.2. Analyses vibrationnel de la molécule.....	24
II.2.2.1. Généralités sur la spectroscopie infrarouge.....	24
II.2.2.2.Principe de la spectroscopie IR.....	26
II.2.2.3.Modes vibrationnels.....	26
II.2.2.4.Fréquence de vibration.....	28
II.2.2.5. Energie de vibration.....	28
II.2.2.6. Aspect quantique.....	29
II.2.3.Analyse de la population.....	29
II.2.3.1 Analyse de population de Mulliken.....	29
II.2.3.2.Analyse des liaisons naturelles(NBO).....	31
II.2.4.Descripteurs de la réactivité chimique.....	33
II.2.4.1. La théorie de l'état de transition.....	33
II.2.4.1.1. La surface d'énergie potentielle (SEP).....	34
II.2.4.2.Théorie des orbitales moléculaires frontières.....	35
II.2.4.2.1.L'énergie des orbitales frontières.....	36
II.2.4.3. Les indices de réactivité dérivant de la DFT.....	37
II.2.4.3.1. Les indices locaux.....	37
Reference bibliographique.....	39

Troisième chapitre

Étude bibliographique sur l'optique non linéaire (ONL)

III.1. Introduction.....	41
III.2. Généralité sur l'optique non linéaire (ONL).....	41
III.3.Propriétés optiques non linéaires.....	42
III.3 .1. Ondes électromagnétiques.....	42
III.3 .2. Absorption de la lumière.....	42

III.4. Polarisation et susceptibilité.....	43
III .4.1. Origine de la non linéarité optique.....	43
III .4.2. Polarisation macroscopique.....	44
III.5. Mécanismes responsables de la polarisation non linéaire.....	45
III.5.1. Distorsion du nuage électronique.....	45
III.5.2. Polarisation ionique.....	46
III.5.3. Réorientation moléculaire.....	46
III.5.4. Mouvement acoustique induit.....	46
III.5.5. Changement de population Induit.....	46
III.5.6. Redistribution spatiale des électrons.....	47
III.6. Polarisation microscopique.....	47
III.6.1. Polarisation et hyper polarisabilité de la matière.....	48
III.6.2. Polarisation induite par un champ électrique.....	48
III.6.3. Moment dipolaire.....	49
III.7. Quelques phénomènes d'optique non-linéaires.....	49
III.7.1. Phénomènes d'optique non linéaire du second ordre.....	49
III.7.2. Importance de la symétrie.....	50
III.7.3. Doublage de fréquence.....	50
III.7.4. La longueur de cohérence.....	51
III.8. Matériaux pour l'optique non linéaire.....	51
III.8.1. Matériaux organique.....	51
III.8.2. Matériaux inorganiques.....	52
Reference bibliographique.....	53

Quatrième chapitre

L'analyse structurale de 4-bromoveratrole

IV .1. Introduction.....	54
IV.2. Méthodes computationnelles.....	54
IV.2.1. Optimisation géométrique de la molécule	54

IV.2.2. Analyse vibratoire.....	60
IV.2.3. Analyse NBO (Orbitales naturelles atomiques).....	65
IV.2.4. Charges de Mulliken et moment dipolaire.....	68
IV.2.5. Potentiel électrostatique moléculaire.....	70
IV.2.6. Orbitales moléculaires de Frontiere (FMOS).....	71
IV.2.7. Effets optiques non linéaires (NLO).....	73
IV.3. Conclusion.....	77
Reference bibliographique.....	78
Conclusion générale	80
Annex	

List des abbreviations



List des abbreviations

AM:	Austin Model 1
CNDO/2:	Complete Neglect of Differential Overlap /Version 2
DFT :	La théorie de la fonctionnelle de la densité.
DM:	La dynamique moléculaire.
FMO:	Frontier Molecular Orbital
GSH:	Génération de second harmonique.
GTH:	Génération de Troisième Harmonique.
GTO:	Gaussian Type Orbitals "Les orbitales de type Gaussienne"
HF:	L'approximation de Hartree-Fock.
RHF:	Restricted Hartree-Fock "L'approche Hartree-Fock restreint"
HOMO:	Highest Occupied Molecular Orbital, en français HO pour Haute Occupée.
FTIR:	Fourier transformation Infra-Red
INDO:	Intermediate Neglecting of Differential Overlap
LCAO :	Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques.
LUMO:	Lowest unoccupied molecular orbital, en français BV pour Basse Vacante
MINDO/3	Modified INDO, version 3
MM :	La mécanique moléculaire.
MQ:	La mécanique quantique.
NDDO:	Neglect of Diatomic Differential Overlap
NBO :	Natural Bond Orbitals
NPA	Natural Population Analysis
OA:	Orbitales atomiques.
OM:	Orbitales moléculaires.
ONL:	L'optique non linéaire.
PM3:	Parametric Method 3.
RMN :	Résonance Magnétique Nucléaire
RPE	Résonance paramagnétique électronique
SCF:	Self-Consistent-Field "Méthode du champ auto-cohérent"
SEP :	La surface d'énergie potentielle
STO :	Slater Type Orbital
TCI:	Transfert de charge intramoléculaire (ICT : en anglaise)
UFF :	Universal Force Field.

UHF:	Unrestricted Hartree-Fock "L'approche Hartree-Fock non restreint"
UV :	Ultraviolet.
\hat{H} :	Hamiltonian
ε_i :	L'énergie des orbitales de Kohn-Sham
∇_a^2 :	Laplacien
\mathcal{H}	le champ magnétique
MEP :	potentiel électrostatique moléculaire
B3LYP:	Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr
6-311G :	6 primitives gaussiennes, par une base triple zéta, l'une des orbitales découle de la contraction de trois gaussiennes et une gaussienne simple.
FMOS :	Orbitales moléculaires Frontières
υ :	Elongation (stretching)
δ :	Déformation
ips :	in plan stretching
ops:	out of plan stretching
opb :	out of plan binding
δ-ipb :	δ -in plan binding
opr :	out of plan rocking
ipr :	in plan rocking
sym :	symétrique
ss:	Symmetric stretching
ass :	antisymmetric stretching
Sbdef :	Symmetric binding deformation
vs :	very strong
vw :	very weak
s:	strong
ms :	medium strong
t :	torsion
R :	Ring
Rtrigd :	Rtrig-ring trigonal deformation

List des figures



LISTE DES FIGURES

Figure II.1: Longueurs de liaison.....	23
Figure II.2: Angles de valence.....	23
FigureII.3 : Représentation de l'angle de torsion.....	24
FigureII.4 : spectre électromagnétique d'ans l'infrarouge.....	25
FigureII.5: (a, b) Modes de vibration.....	26
FigureII.6: Mouvements associés aux modes normaux de vibration d'une molécule contenant 3 atomes.....	27
FigureII.7: Illustration schématique du chemin de la réaction.....	34
FigureII.8 : Surface d'énergie potentielle.....	35
FigureII.9 : Diagramme énergétique des orbitales moléculaires frontières.....	36
Figure III.1 : Représentation schématique de l'effet d'un champ électrique sur un atome et sonnuage électronique, génération d'un moment dipolaire.....	44
Figure. III.2: Moment1 dipolaire électrique de deux charges distantes de a.....	49
FigureIII.3 : Principe de la génération de second harmonique.....	51
Figures IV.1 : Structure du 4-Bromo-2-methoxyanisole.....	54
Figures IV.2 : Energie minimale globale des conformères (A, B, C, D) du 4-Bromo-2-methoxyanisole calculée par DFT B3LYP/6-311+G(d,p).....	56
Figures IV.3 : Spectre FT-IR 4-Bromo-2-methoxyanisole calculées par DFT B3LYP / 6-311 + G (d, p).....	62
Figures IV.4 : SpectreFT-Raman 4-Bromo-2-methoxyanisole calculées par DFT B3LYP / 6-311 + G (d, p).....	62
Figure. IV5: Mode de vibration d'élongation $\nu(\text{C-H})$.3224,03 Cm^{-1}	63
Figure. IV.6: Mode de vibration d'élongation νCH_3 ips3067.29, Cm^{-1}	63
Figure. IV.7: Mode de vibration d'élongation $\nu(\text{C-C})$.1606.344,03 Cm^{-1}	63
Figure. IV8: Mode de vibration Rasymd 1050.57 Cm^{-1}	63
Figure. IV.9 : Potentiel électrostatique moléculaire cartographié sur la surface d'isodensité de la molécule de 4-Bromo-2-methoxyanisole calculée au niveau de la théorie B3LYP / 6-311 + G (d, p).....	70
Figure. IV.10: Surfaces orbitales moléculaires et énergies de HOMO et LUMO de 4-Bromo-2-methoxyanisole obtenue par DFT/B3LYP / 6-311+G (d, p).....	72
Figure IV.11 : Variation du moment dipolaire de 4-Bromo-2-methoxyanisole obtenue par les méthodes semi-empiriques, méthodes ab initio "HF" et DFT.....	73

Figure IV.12 Variation de polarisabilité de 4-Bromo-2-methoxyanisole obtenue par les méthodes semi-empiriques, méthodes ab initio "HF" et DFT.....74

Figure IV.13 Variation de l'hyperpolarisabilité de 4-Bromo-2-methoxyanisole obtenue par les méthodes semi-empiriques, méthodes ab initio "HF" et DFT.....74

List des tableaux



LIST DES TABLEAUX

Tableau. IV.1 : Calcul théorique de liaison pour le composé a été déterminée par DFT et Hartree et Fock.....	58
Tableau. IV.2 : Attributions vibrationnelles des modes fondamentaux de FTIR du 4-Bromo-2-methoxyanisole (conformere A) calculées par HF et B3LYP / 6-311 + G (d, p) et leurs comparaison avec les résultats expérimentales.....	64
Tableau. IV.3 : Analyse de la théorie des perturbations de deuxième ordre de la matrice de Fock en fonction du NBO.....	67
Tableau. IV.4 : Répartition des charges calculée par Mulliken et l'orbitale de liaison naturelle (NBO).....	69
Tableau IV.5 : Paramètres énergétiques de 4-Bromo-2-methoxyanisole calculée au niveau de la théorie B3LYP / 6-311 + G (d, p).....	72
Tableau IV.6 : Les moments dipolaires électriques calculés (Debye), la polarisation (en a.u.), et la valeur β_{tot} de 4-Bromo-2-methoxyanisole.....	76

Introduction générale



Introduction générale

Aux fondements de la chimie réside la loi énoncée par Lavoisier en 1777 : "*Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme*". La recherche actuelle en Chimie ne vise plus seulement à *transformer* la matière mais également à *comprendre et contrôler* ces transformations pour créer de nouvelles molécules ou de nouveaux matériaux aux propriétés adéquates. Les études théoriques sont désormais au cœur de cet effort. Elles apportent aux données expérimentales le cadre d'une description atomique et moléculaire des structures et propriétés des molécules et matériaux. Elles guident même les expériences dans de nouvelles directions [1]

Actuellement les méthodes usuelles fondées sur l'optimisation de structure constituent des outils d'étude des réactions chimiques. Dans tous les cas, l'étude d'une réaction chimique nécessite l'usage de méthodes d'évaluation de l'énergie du système prenant en compte la nature quantique de la liaison chimique. Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, pour Density Functional Theory) et celle de Hartree et Fock comme des modèles pour l'optimisation et l'analyse structurale de la notre molécule 4-Bromo-2-methoxyanisole.

Le domaine d'optique non linéaire a vu le jour avec l'apparition du laser au début des années 60. Les matériaux organiques sont apparus assez rapidement comme très prometteurs dans le d'optique non linéaire (NLO). Ils sont intéressants en raison principalement de leur facilité de mise en œuvre et de la possibilité de concevoir des matériaux multifonctionnels.

Notre objectif est d'étudier les relations entre les structures moléculaires et propriétés optiques non linéaires (NLO), les polarizabilités et les hyperpolarizabilités de 4-Bromo-2-methoxyanisole ont été calculées en utilisant diverses méthodes de modélisation de chimie quantique (HF, DFT) et différentes bases, en fonction de l'approche par champ.

Ce manuscrit sera alors composé de trois chapitres :

- le premier regroupe les différentes méthodes de modélisation moléculaire utilisées pour effectuer cette analyse structurale.
- Le second chapitre englobe l'analyse structurale d'une molécule.
- Le troisième chapitre décrit les propriétés optiques non linéaires ONL

- Le quatrième chapitre on concernant les analyse des résultats et discussions.
- En fin terminons par une conclusion générale.

Reference

[1] (C. Michel Thèse de doctorat université, Universités de Joseph Fourier, Grenoble 2007)

PREMIER CHAPITRE

*Méthodes de modélisation
moléculaires*

I.1. Introduction

La recherche et la synthèse de nouveaux composés chimiques sont aujourd'hui souvent associées à une étude par modélisation moléculaire. La modélisation moléculaire est une technique permettant, non seulement de représenter les propriétés et les réactions chimiques mais aussi de manipuler les modèles des structures en deux ou trois dimensions.

La modélisation moléculaire implique l'utilisation des méthodes de calcul théoriques (mécanique moléculaire, dynamique moléculaire, mécanique quantique ab-initio ou semi-empirique...) permettant de déterminer la représentation graphique de la géométrie ou de la configuration des atomes d'une molécule et d'évaluer les propriétés physico-chimiques de la molécule étudiée.

La modélisation moléculaire associée à une représentation infographique des stéréochimies permet d'interpréter des phénomènes physico-chimiques, de suggérer des nouvelles expériences et d'analyser ainsi des résultats d'une façon plus critique que les expériences classiquement utilisées, mais ces deux approches purement théoriques ou expérimentales sont complémentaires.

La modélisation moléculaire a pour but de prévoir la structure et la réactivité des molécules ou des systèmes de molécules. Les méthodes de la modélisation moléculaire peuvent être rangées en trois catégories [1]:

- Les méthodes quantiques. (**MQ**)
- La mécanique moléculaire. (**MM**)
- La dynamique moléculaire. (**DM**)

Sous le terme de modélisation moléculaire, on trouve différentes techniques de visualisation, de manipulation, d'analyse et de calcul des structures moléculaires. Schématiquement, on distingue les techniques de graphisme moléculaire permettant de représenter sur un écran la structure 2D ou 3D d'une molécule, de la manipuler (rotation, translation, changement de conformation, superposition, etc.) de façon interactive et de l'analyser (calculs de paramètres géométriques tels que distances, angles, surfaces accessibles, etc.).

Ces structures peuvent être obtenues par construction à partir d'éléments (atomes, groupements, résidus nucléotidiques ou peptidiques) choisis dans une bibliothèque de programme. Dans d'autres cas, elles sont extraites d'une banque de données dans laquelle sont

stockées les structures établies par radiocristallographie (Cambridge Structural Data, Protein Data Bank). Dans d'autres cas, enfin elles sont construites à partir de données expérimentales c'est-à-dire de résultats de radiocristallographie ou de RMN.

Pour passer du modèle initial au modèle final, il faut franchir plusieurs étapes d'optimisation faisant appel à différentes techniques de calcul de mécanique moléculaire et/ou de dynamique moléculaire.

La stabilité de la structure tridimensionnelle d'une molécule est déterminée par les interactions intramoléculaires et les interactions avec le milieu extérieur. La recherche des conformations stables d'une molécule consiste à déterminer les minimas de l'énergie globale d'interaction.

I.2. Etude structurale par les calculs de la chimie quantique

La mécanique quantique est le prolongement de la théorie des quanta, issue des travaux de Planck, de leur interprétation par Einstein et de leur application à la théorie atomique par Bohr et Sommerfeld. Elle explique la quantification de certaines grandeurs (énergie, moment cinétique) et fait émerger le principe d'exclusion de Pauli. La nouvelle conception des particules qui découle de la dualité onde-corpuscule, explicitée dans les travaux de De Broglie (1923) conduit à la mécanique ondulatoire. Les méthodes de la mécanique quantique, qui font appel à la distribution des électrons répartis en orbitales autour de la molécule, impliquent des temps de calcul souvent élevés qui limitent leur usage à des petites molécules ou nécessitent le recours à de nombreuses approximations. Elles sont particulièrement adaptées au calcul des charges et des potentiels électrostatiques, à l'approche des mécanismes réactionnels ou à la polarisabilité. L'objectif de la mécanique quantique est principalement de déterminer l'énergie et la distribution électronique [2].

La chimie quantique définit la structure moléculaire comme un noyau autour duquel gravitent des électrons, qui sont décrits par leur probabilité de présence en un point et représentés par des orbitales [3]. Les équations de la chimie quantique sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger qui s'écrit pour les états stationnaires [4]:

$$\mathbf{H}\Psi = \mathbf{E}\Psi \quad (\text{I.1})$$

Où:

Ψ : Fonction d'onde de la molécule.

H : Hamiltonien totale d'une molécule comportant N noyaux et n électrons. Il est défini par la somme de cinq termes (cinétique des électrons, cinétique des noyaux, répulsion entre électrons, répulsion entre noyaux et le terme d'attraction électronsnoyaux).

E : Energie totale d'une molécule.

La résolution exacte de cette équation n'est possible que pour l'atome d'hydrogène et les systèmes mono-électroniques. Pour les systèmes poly électroniques, on fait appel aux méthodes d'approximation, pour la résolution approchée de l'équation de Schrödinger.

I.2.a. L'équation de Schrödinger

Toute l'information que l'on peut obtenir sur un système constitué d'un ensemble de particules est contenue dans la fonction d'onde Ψ du système. La fonction d'onde d'un système composé de N atomes et 2n électrons est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger (I.1) indépendante du temps suivante [5].

Les valeurs propres de H sont les valeurs observables de cette énergie et les fonctions d'onde correspondantes sont les fonctions propres associées.

Les propriétés moléculaires qui peuvent être calculées par la résolution de l'équation de Schrödinger sont la géométrie moléculaire, et donc les stabilités relatives, les spectres de vibrations, les moments dipolaires et quadripolaires, les spectres électroniques et aussi des fonctions descriptives de la réactivité, telles que les charges atomiques et les fonctions de Fukui. Toutefois, la précision avec laquelle on peut espérer calculer ces quantités est très variable en fonction de la nature de ces propriétés. Cette équation ne peut en effet pas être résolue de manière exacte pour les systèmes moléculaires, et l'on doit donc effectuer un certain nombre d'approximations.

Pour un système traité comme étant composé de charges ponctuelles (2n électrons et N noyaux), sans traitement relativiste, l'hamiltonien pour un système à couches fermées est donné par :

$$\begin{aligned}
 H = & - \sum_{K=1}^{2n} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_K^2 - \sum_{K=1}^{2n} \sum_{A=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A}{r_{KA}} + \sum_{K=1}^{2n} \sum_{\ell>K}^{2n} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_{K\ell}} - \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{2 \cdot M_A} \nabla_A^2 \\
 & + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_A \cdot Z_B}{R_{AB}} \quad (I.2)
 \end{aligned}$$

\hbar : est la constante de Planck h divisée par 2π .

m_e : est la masse de l'électron .

e : est la charge de l'électron .

M_A : est la masse du noyau A .

r_{kA} : est la distance entre l'électron k et le noyau A .

R_{AB} : est la distance entre les noyaux de l'atome A et de l'atome B .

Z_A et Z_B : charges nucléaires sont respectivement.

∇_K^2 : est le laplacien du $k^{\text{ième}}$ électron défini de la manière suivante :

$$\nabla_K^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_K^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_K^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_K^2} \quad (I.3)$$

Cet hamiltonien ne prend pas en considération les interactions entre les électrons et des champs extérieurs au système (par exemple RPE) ou entre les électrons et les spins nucléaires (par exemple RMN) ; elle est indépendante du temps.

On constate que l'équation de Schrödinger, basée sur cet hamiltonien, est difficilement applicable à des molécules polyatomiques ; on doit donc introduire des approximations telles que l'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation orbitale pour la résoudre.

On utilisera par la suite les notations en unité atomiques. Dans ce système d'unités $m_e = 1$;

$\hbar = 1$, $e = 1$ et $4\pi\epsilon_0 = 1$. On assumera d'autre part que le système étudié est à couches fermées.

Grâce à l'utilisation des unités atomiques, l'hamiltonien se simplifie sous la forme :

$$= - \sum_{K=1}^{2n} \frac{1}{2} \nabla_K^2 - \sum_{K=1}^{2n} \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{KA}} + \sum_{K=1}^{2n} \sum_{\ell>K}^{2n} \frac{1}{r_{K\ell}} - \sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (I.4)$$

I.2.b.Méthodes de calcul

I.2.b.1 Méthode ab initio

I.2.b.1.a L'approximation mono-déterminante

➤ **Approximation de Born Oppenheimer (Approximation adiabatique)**

La Hamiltonien défini à l'équation (I.4) est très complexe. Afin de pouvoir travailler à la résolution de l'équation de Schrödinger (I.1), on considère que l'on peut séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons. C'est l'approximation de Born-Oppenheimer. Dans ce cadre, on considère que les atomes sont beaucoup plus lents (car plus gros) que les électrons. Le mouvement électronique peut ainsi être séparé de celui des noyaux: les électrons se déplacent alors sur une surface d'énergie potentielle dans le champ des noyaux. Pour les électrons, l'énergie cinétique des noyaux est considérée comme négligeable et le terme de répulsion entre les noyaux est considéré comme constant. Le Hamiltonien électronique peut ainsi être défini comme :

$$H_{el} = \sum_i^N h_i + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{I.5})$$

avec:

$$h_i = \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_a^{N_a} \frac{Z_a}{r_{iA}} \quad (\text{I.6})$$

On écrit :

$$H_{el} |\Psi_{el}\rangle = E_{el} |\Phi_{el}\rangle \quad (\text{I.7})$$

La valeur propre du Hamiltonien électronique (I.5) est l'énergie électronique. Elle dépend paramétriquement des coordonnées des noyaux : $E_{el} = E_{el}(\{\mathbf{R}_A\})$. Quant à la fonction d'onde électronique, elle dépend explicitement des coordonnées électroniques, et paramétriquement des coordonnées atomiques : $\Phi_{el} = \Phi_{el}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\})$.

L'énergie totale pour des noyaux fixes est ainsi donnée par :

$$E_{tot} = E_{el} + \sum_A^{N_a} \sum_{B>A}^{N_a} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{I.8})$$

Une fois les équations électroniques résolues, il est possible de résoudre le problème nucléaire. Comme les électrons bougent beaucoup plus vite que les noyaux, les coordonnées électroniques sont remplacées par leur valeur moyenne. Le hamiltonien

nucléaire pour le mouvement des noyaux dans le champ moyen des électrons est donné par :

$$H_{nucl} = - \sum_A^{N_a} \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{tot}(\{R_A\}) \quad (\text{I. 9})$$

dont les solutions décrivent les vibrations, rotations et translations d'une molécule .

➤ L'approximation orbitalaire

La fonction d'onde électronique Ψ_e (que nous désignerons dorénavant uniquement par la lettre Ψ) est une fonction des coordonnées de tous les électrons du système. Si $2n$ est le nombre d'électrons ($2n$ est choisi ici par commodité), Ψ est une fonction à $(2n) \times 3$ variables que l'on note communément $\Psi(1, 2, \dots, 2n)$.

L'approximation orbitale, introduite par Hartree en 1928 [6], consiste à découpler les $2n$ électrons en développant la fonction $\Psi(1, 2, \dots, 2n)$ en un produit de $2n$ fonctions monoélectroniques, de sorte que :

$$\Psi(1, 2, \dots, 2n) = \prod_{i=1}^{2n} \Phi_i(i) \quad (\text{I. 10})$$

où l'indice i désigne l'orbitale i .

Cette situation correspond physiquement à un modèle de particules indépendantes dans lequel chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et la densité électronique moyenne des autres électrons. Cela signifie que chaque électron ressent les autres en moyenne, ce qui constitue naturellement une approximation.

La fonction d'onde n'a cependant pas de terme décrivant le spin car celui-ci est absent de l'hamiltonien électronique. Pour décrire complètement la distribution des électrons, la coordonnée de spin s doit donc être introduite, et celle-ci prendra les valeurs $+1/2$ ou $-1/2$. Le spin est une propriété intrinsèque de l'électron, de nature purement quantique, et

n'a donc pas d'équivalent en mécanique classique. La fonction d'onde de spin pour le spin aligné le long de l'axe (+)z sera α (s) et celle pour le spin aligné le long de (-)z sera β (s).

La fonction d'onde électronique est donc composée d'une partie spatiale, l'orbitale, et d'une partie de spin. La fonction ϕ est ce que l'on appelle une *spin-orbitale* et on l'écrit :

$$\phi(\mathbf{r}, s) = \chi(\mathbf{r})\eta(s) \quad (\text{I. 11})$$

où \mathbf{r} et s sont les coordonnées d'espace et de spin, respectivement.

Pour un système à $2n$ électrons la fonction d'onde poly électronique Ψ la plus simple s'écrira donc sous la forme d'un produit de spin-orbitales supposées normalisées:

$$\Psi = \phi_1(1) \cdot \phi_2(2) \cdot \phi_3(3) \cdot \dots \cdot \phi_{2n}(2n) \quad (\text{I. 12})$$

La fonction d'onde représentée par l'équation ci-dessus n'est cependant pas encore complète, car elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons, ni le principe d'exclusion de Pauli [7]. Celui-ci a montré que pour les fermions (particules à spin $1/2$), une spin-orbitale doit être antisymétrique par rapport à la permutation impaire des coordonnées d'espace et de spin. En permutant deux électrons il vient, par exemple

$$\Psi(1, 2, \dots, K, \dots, 2n) = -\Psi(1, K, \dots, 2, \dots, 2n) \quad (\text{I. 13})$$

Une telle fonction obéit au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de ne pas pouvoir occuper la même spin-orbitale, ainsi qu'à l'indiscernabilité des électrons. Or, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron i occupe précisément la spin-orbitale i .

Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le principe d'exclusion de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant construit à partir de n spin-orbitales [8]; on obtient alors ce qui est connu sous le nom de «déterminant de Slater»:

$$\Psi(X_1, X_2, \dots, X_{2n}) = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(X_1) & \phi_2(X_2) & \dots & \phi_{2n}(X_1) \\ \phi_1(X_2) & \phi_2(X_2) & \dots & \phi_{2n}(X_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(X_{2n}) & \phi_2(X_{2n}) & \dots & \phi_{2n}(X_{2n}) \end{vmatrix} \quad (\text{I. 14})$$

Les variables \mathbf{x}_i représentent ici les coordonnées d'espace et de spin. $\frac{1}{\sqrt{2n!}}$ est le facteur de normalisation; $2n$ étant le nombre d'électrons.

On constate que la forme déterminants de la fonction d'onde respecte le principe de Pauli: l'inversion de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes (ou de

deux colonnes), ce qui a pour effet de changer le signe du déterminant. Les spin-orbitales ϕ_i doivent, d'autre part, être différentes les unes des autres, car dans le cas contraire, le déterminant (I.14) s'annule.

Le problème consiste dès lors à rechercher les meilleures spin-orbitales conférant l'énergie la plus basse possible au système, conformément au principe variationnel ; ce but est atteint un utilisant la méthode auto-cohérente de (SCF) Hartee-Fock .

Les méthodes *abinitio* de chimie quantique sont des méthodes de chimie numérique basées sur la chimie quantique [9]. La méthode *abinitio* la plus simple de calcul de structure électronique est le schéma Hartree-Fock (HF), dans laquelle la répulsion coulombienne électron-électron n'est pas spécifiquement prise en compte.

I.2.b.1.b Méthode Hartree-Fock (point de départ des méthodes de chimie quantique)

La méthode Hartree-Fock (HF) est le point de départ de nombreux calculs de chimie quantique. En effet, la plupart des méthodes permettant le traitement de la corrélation électronique sont basées sur l'utilisation de la fonction d'onde obtenue après un calcul Hartree-Fock.

Le principe fondamental est la considération de l'indépendance du mouvement d'un électron par rapport au mouvement de ses voisins. Ainsi, lors de cette approximation, il n'est pas tenu compte de la corrélation électronique dynamique résultant de l'influence du mouvement des électrons environnants sur l'électron de référence. Cette première approximation permet d'écrire la fonction d'onde du système comme un déterminant de Slater .L'énergie de l'état fondamental (dans l'approximation HF) d'un système à N électrons est définie par:

$$E^{HF} = \langle \Psi^{HF} | H | \Psi^{HF} \rangle \quad (\text{I. 15})$$

L'utilisation de l'expression de la fonction d'onde mono-déterminentale:

$$\Psi^S(X_1, X_2, \dots, X_N) = |\varphi_i X_1 \varphi_j X_2 \varphi_K X_N \rangle \quad (\text{I. 16})$$

et des règles de Slater-Condon permettent d'obtenir une expression de l'énergie en fonction de la valeur des spin-orbitales :

$$E^{HF} = \sum_i^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{ij}^N (J_{ij}K_{ij}) \quad (\text{I.17})$$

Les différentes intégrales constituant l'énergie sont explicitées dans les équations (I.18) (I.19)

$$\begin{aligned} h_{ij} &= \langle i|h|j \rangle \\ &= \int \phi_j^*(x_1) h(x_1) \phi_i(x_1) dx_1 \end{aligned} \quad (\text{I.18})$$

$$\langle ij||ji \rangle = \langle ij|ij \rangle - \langle ij|ji \rangle (\text{I.19})$$

Donc: $h_i = h_{ii}$.

Pour un système à couches-fermées (c'est-à-dire avec toutes les orbitales doublements occupées), l'énergie Hartree-Fock prend la forme :

$$E^{HF} = 2 \sum_i^{N/2} h_i + \sum_{ij}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{I.20})$$

Les intégrales J_{ij} et K_{ij} sont respectivement nommées intégrales de Coulomb et d'échange. Il est possible de représenter ces intégrales comme le résultat de l'action d'opérateurs sur une spin-orbitale :

$$J_i(x_1) \left| \phi_j(x_1) \right\rangle = \left(\int \phi_i^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(x_2) dx_2 \right) \left| \phi_j(x_1) \right\rangle \quad (\text{I.21})$$

$$K_i(x_1) \left| \phi_j(x_1) \right\rangle = \left(\int \phi_i^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(x_2) dx_2 \right) \left| \phi_i(x_1) \right\rangle \quad (\text{I.22})$$

L'opérateur de Coulomb $\mathbf{J}_i(\mathbf{x}_1)$ représente le potentiel de répulsion moyen exercé par un électron situé dans ϕ_i sur l'électron 1. L'opérateur d'échange $\mathbf{K}_i(\mathbf{x}_1)$ provient de la nature anti-symétrique de la fonction d'onde, et n'a pas d'équivalent classique : l'action de $\mathbf{K}_i(\mathbf{x}_1)$ sur $\phi_j(\mathbf{x}_1)$ provoque l'échange de l'électron 1 avec l'électron 2. L'utilisation de (I.22) et (I.23) permet de réécrire l'énergie sous la forme :

$$E^{HF} = 2 \sum_i^{N/2} \langle \phi_j|h|\phi_j \rangle + \sum_{ij}^{N/2} (2\langle \phi_j|J_i|\phi_j \rangle - \langle \phi_j|K_i|\phi_j \rangle) \quad (\text{I.23})$$

La minimisation de l'énergie définie équation (I.23) se fait à l'aide de la méthode de Lagrange, en prenant en compte comme contrainte le fait que les spin-orbitales doivent toujours rester orthonormales entre elles (équation (I.24)) :

Les spin-orbitales sont orthonormées :

$$\langle \phi_i|\phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (\text{I.24})$$

$$L^{HF} = E^{HF} - \sum_{ij}^{N/2} \lambda_{ij} \langle \phi_i | \phi_j \rangle \quad (\text{I. 25})$$

où les quantités λ_{ij} sont les multiplicateurs de Lagrange.

La minimisation du Lagrangien ($\delta L = 0$) implique :

$$\delta L^{HF} = \delta E^{HF} - \sum_{ij}^{N/2} \lambda_{ij} (\langle \delta \phi_i | \phi_j \rangle - \langle \phi_i | \delta \phi_j \rangle) = 0 \quad (\text{I. 26})$$

La variation des orbitales permet d'exprimer la variation de l'énergie sous la forme :

$$\begin{aligned} \delta E^{HF} = & 2 \sum_i^{N/2} (\langle \delta \phi_i | h | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | h | \delta \phi_i \rangle) \\ & + \sum_{ij}^{N/2} (\langle \delta \phi_i | 2J_j - K_j | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | 2J_j - K_j | \delta \phi_i \rangle + \langle \delta \phi_j | J_i - K_i | \phi_j \rangle \\ & + \langle \phi_j | 2J_i - K_i | \delta \phi_i \rangle). \end{aligned} \quad (\text{I. 27})$$

Les troisième et cinquième termes sont identiques, ainsi que les quatrième et sixième termes :

$$\begin{aligned} \delta E^{HF} = & 2 \sum_i^{N/2} (\langle \delta \phi_i | h | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | h | \delta \phi_i \rangle) \\ & + 2 \sum_{ij}^{N/2} (\langle \delta \phi_i | 2J_j - K_j | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | J_j - K_j | \delta \phi_i \rangle) \end{aligned} \quad (\text{I. 28})$$

L'équation (I.28) se réexprime :

$$\delta E^{HF} = 2 \sum_i^{N/2} (\langle \delta \phi_i | f | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | f | \delta \phi_i \rangle) \quad (\text{I. 29})$$

avec l'opérateur de Fock :

$$f = h + \sum_j^{N/2} (2J_j - K_j). \quad (\text{I. 30})$$

L'opérateur de Fock (I.30) est un opérateur mono-électronique, décrivant l'énergie cinétique d'un électron et l'attraction exercée par tous les noyaux (h), ainsi que la répulsion de tous les

autres électrons (avec les opérateurs **J** et **K**). Il est associé à la variation de l'énergie, non à l'énergie elle-même. Ceci étant, le Hamiltonien n'est pas la somme des opérateurs de Fock.

L'insertion de l'expression de la variation de l'énergie **(I.29)** dans l'équation de minimisation du Lagrangien **(I.26)** entraîne :

$$\delta L = \sum_i^{N/2} (\langle \delta \phi_i | f | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | f | \delta \phi_i \rangle) - \sum_{ij}^{N/2} \lambda_{ij} (\langle \delta \phi_i | \phi_j \rangle - \langle \phi_i | \delta \phi_j \rangle) = 0 \quad (\text{I.31})$$

Les premier et troisième termes, tout comme les second et quatrième doivent s'annuler ensemble pour obtenir la condition de minimisation du Lagrangien $\delta L = 0$. On en déduit les équations Hartree-Fock :

$$f |\phi_i\rangle = \sum_j^{N/2} \lambda_{ij} |\phi_j\rangle \quad (\text{I.32})$$

Il existe une transformation unitaire qui permet de projeter les spin-orbitales dans une base où les $|\phi_i\rangle$ sont les ϵ_i valeurs propres de l'opérateur f , et les vecteurs propres associés sont constitués par les vecteurs $|\phi_i\rangle$, appelés Orbitales Moléculaires (OM) canoniques (dans le cas des molécules).

$$f |\phi_i\rangle = \epsilon_i |\phi_i\rangle \quad (\text{I.33})$$

ϵ_i peut être considéré d'un point de vue physique comme l'énergie de l'orbitale moléculaire i doublement occupée. Il est important de rappeler que la somme des énergies des OM n'est pas égale à l'énergie totale. En effet, la combinaison de **(I.32)** et de **(I.23)** permet de déduire l'expression suivante :

$$E^{HF} = 2 \sum_i^{N/2} \epsilon_i - \sum_{ij}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{I.34})$$

$$\epsilon_i = \langle \phi_i | f | \phi_i \rangle = h_i + \sum_j^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{I.35})$$

avec $h_i = \langle \phi_i | h | \phi_i \rangle$.

La méthode Hartree-Fock ne permet pas de retrouver l'énergie exacte, car elle part du principe qu'un électron donné subit l'influence moyenne des électrons qui l'entourent, c'est-à-dire que l'électron baigne dans un champ moyen créé par les autres électrons. Cette méthode dite de champ-moyen apparaît grâce à l'approximation de la fonction d'onde électronique par un unique déterminant de Slater. Cette représentation est certes éloignée de la réalité, mais elle permet déjà de servir de base à la résolution du problème à N-corps.

❖ Bases atomiques

La méthode Hartree-Fock fait appel à l'utilisation d'orbitales moléculaires (OM), développées sur une base d'orbitales atomiques selon l'approximation de LCAO. Ainsi, on a besoin de définir une base d'orbitales permettant de décrire le mieux possible les OM. Si cette base est complète, alors les OM sont décrites exactement. Dans la pratique, il est absolument nécessaire de faire une représentation approximative des fonctions de base car les bases utilisées sont finies.

Le choix de la base a une forte influence sur les ressources de calcul utilisées. En effet, l'effort numérique pour les intégrales bi-électroniques croît en M_{base}^4 (M_{base} étant la taille de la base). Plus la base sera petite, moins les ressources nécessaires pour calculer les intégrales seront importantes. Par contre, moins la base sera précise pour décrire les OM, plus la précision des résultats obtenus sera mauvaise.

On voit donc que le choix de la base d'orbitales est primordial pour les calculs de chimie quantique. Il existe deux types de fonctions de base principalement utilisées dans les calculs de structures électroniques : les Orbitales de Type Slater [10](STO) et celles de Type Gaussiennes (GTO).

Il existe bien entendu d'autres types de bases, comme les grilles numériques, les ondelettes, mais aussi les bases d'ondes planes (utilisées pour l'étude de systèmes périodiques). Ces bases dépassant le cadre de ce travail, elles ne seront pas abordées.

i. Orbitales de type Slater (STO)

Au tout début de la chimie quantique, Slater a proposé l'utilisation de fonctions de la forme :

$$\chi_{\xi nlm}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (\text{I. 36})$$

où N est une constante de normalisation, et les fonctions $Y_{l,m}$ sont de type harmonique sphérique. La dépendance exponentielle de la distance entre le noyau et les électrons est

celle des orbitales de l'atome d'hydrogène. Ainsi, une combinaison linéaire de plusieurs STO permet de reproduire correctement les vraies orbitales. Même si la dépendance en \mathbf{r}

permet de d'écrire correctement le comportement des orbitales lorsque $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{0}$, le calcul des intégrales à trois ou quatre centres (comme les intégrales bi-électroniques) n'est pas possible analytiquement. Ainsi, ces orbitales ne sont généralement utilisées que pour les systèmes atomiques et di-atomiques où une grande précision de calcul est exigée.

ii. Orbitales de type Gaussiennes (GTO)

Une alternative aux orbitales de Slater est l'utilisation de gaussiennes, qui s'écrivent dans le système de coordonnées cartésiennes sous la forme :

$$\chi_{\zeta l_x l_y l_z}(x, y, z) = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\alpha r^2} \quad (\text{I. 37})$$

avec $l_x + l_y + l_z$ déterminant le type d'orbitales (par exemple, $l_x + l_y + l_z = 0$ représente une orbitale de type s, $l_x + l_y + l_z = 1$ les orbitales de type p). L'indice α est appelé exposant. Le centre de la fonction coïncide généralement avec le centre du noyau.

La multiplication de deux gaussiennes résulte en une gaussienne. Ainsi, les intégrales bi-électroniques sont beaucoup plus simples à évaluer avec des gaussiennes qu'avec des fonctions de Slater. Par contre, elles présentent l'inconvénient de ne pas décrire correctement l'orbitale exacte au voisinage du noyau ($\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{0}$), mais aussi de décroître trop rapidement en fonction de \mathbf{r} . Ainsi, la représentation des orbitales moléculaires nécessite beaucoup plus de gaussiennes que de fonctions de Slater (on considère de manière grossière que trois GTO permettent de modéliser une STO). Malgré cet inconvénient, la facilité de calcul des intégrales bi-électroniques fait des fonctions gaussiennes les orbitales les plus utilisées en chimie quantique.

iii. Bases contractées

Considérons un atome de carbone ($1s^2 2s^1 2p^3$). Soit pour cet atome une base composée d'un certain nombre de fonctions décrivant les orbitales **s** et **p**. Lors d'un calcul Hartree-Fock, on cherche à minimiser l'énergie. Pour ce faire, on optimise les coefficients des orbitales moléculaires. Comme les électrons situés sur l'orbitale $1s$ sont ceux qui contribuent le plus à l'énergie totale à cause de leur proximité avec le noyau, la base de fonctions va être, lors d'un calcul Hartree-Fock, optimisée principalement pour les électrons de cœur, non pour ceux de valence. Cependant, lors de la formation d'une molécule avec la participation de cet atome de carbone, l'orbitale $1s$ (très basse en énergie) ne va que peu contribuer à la formation de la liaison

chimique. Ce sont les électrons situés sur les orbitales **2s** et **2p** de valence qui vont se mettre en commun avec ceux d'un autre atome afin de créer la liaison chimique. Ainsi, les fonctions les plus internes (avec les plus gros exposants) serviront à décrire l'orbitale **1s** alors que les Fonctions restantes permettront la description des orbitales de valence. La majorité des fonctions sera donc chargée de décrire l'orbitale **1s**, dont les coefficients ne seront que peu modifiés par la présence d'un autre atome. On peut donc considérer les coefficients des fonctions internes comme constants pour un calcul moléculaire. Ainsi, l'orbitale **1s** sera décrite par une combinaison linéaire d'un certain nombre de fonctions. En agissant ainsi, on réduit le nombre de coefficients à traiter par la méthode Hartree-Fock. Cette procédure de réduction est appelée contraction de base

✓ **Nomenclature de bases usuelles**

Outre la base minimale STO-3G, un jeu de bases très utilisé est symbolisé par $n-n'n''\dots(++)G(**)$

n désigne le nombre de gaussiennes de la couche interne.

$n'n''\dots$ indiquent le nombre de gaussiennes utilisée dans chaque couche de valence.

$++$ (facultatif) désigne un (+) ou deux (++) ensembles de diffuses .

$**$ (facultatif) désigne pour la première * des fonctions d sur les atomes de la deuxième période et des fonction p sur H. Une notation équivalente est $(\dots)G(d,p)$.

Par exemple, la base très utilisée 6-31G** comporte, pour le carbone, 6 gaussiennes pour

L'orbitale 1s, un double ensemble de valence, 2s 2p décrit par 3 gaussiennes et 2s' 2p' décrit par 1 gaussienne, avec des orbitales de polarisation d (p sur les hydrogènes). Ce code est reconnu par le programme GAUSSIAN.[11]

✓ **Quelque exemples de bases classiquement utilisées**

- **STO-3G**: 3 primitives gaussiennes vont être utilisées pour décrire une orbitale de type Slater. On pourrait utiliser plus de primitives mais le calcul serait plus long sans pour autant augmenter fortement la précision des résultats.
- **3-21G, 4-31G, 6-31G** : il s'agit là de base dénommée à valence splittée (« split valence ») où seules les orbitales de valence seront doublées, triplées... Les chiffres 3, 4 et 6 avant le correspondent au nombre de primitives gaussiennes qui seront utilisées pour décrire les orbitales de cœur des atomes lourds (autres que l'hydrogène). Les chiffres 21 et 31 avant la lettre G correspondent au nombre de fonction de bases qui seront

utilisées pour décrire les orbitales de valence ; il s'agit ici de double zéta : deux chiffres indiquant deux fonctions, un 311G indiquerait une base triple zéta.

- **Exemple du jeu de base 3-21G:** les orbitales de cœurs sont représentées par une contraction de 3 primitives gaussiennes, les orbitales de valence sont représentées par un base double zéta où l'une des orbitales découle de la contraction de deux gaussiennes et l'autre est une gaussienne simple.
- **6-31G*:** dans une désignation plus récente, le caractère de la fonction ajoutée est explicitement donné : 6-31G(d). La base 6-31G* ou 6-31G(d) signifie ainsi qu'un jeu de fonctions 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 été ajouté aux hydrogènes et que des fonctions d ont été ajoutées aux autres atomes [12].

I.2.b.2 Méthodes semi empirique

Une méthode semi empirique est une méthode dans laquelle une partie des calculs nécessaires aux calculs Hartree-Fock, des paramètres sont ajustés sur des valeurs expérimentales. En général toutes ces méthodes sont très précises pour des familles de produits donnés voisines de celles utilisées pour la paramétrisation. Les méthodes semi empiriques [13] ne considèrent que les électrons de valence; les électrons des couches internes soient inclus dans le cœur nucléaire.

- a) **Méthode CNDO/2 (complete Neglecting of Differential Overlap/Version 2):** cette méthode a été proposée par Pople Santry et Segal en 1965-1966. Elle est basée sur l'approximation valentielle et ZDO (Zero-differential Overlap).
- b) **Méthode INDO (Intermediate Neglecting of Differential Overlap):** Elle permet de distinguer entre les états singulets et les états triples d'un système en conservant les intégrales d'échanges.
- c) **Méthode NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap):** proposé Par Pople en 1965. toutes les intégrales bi électroniques bi centrées sont retenues.
- d) **Méthode MINDO/3 (Modified INDO, version 3):** Elle est paramétrée pour reproduire les données expérimentales et elle utilise un algorithme Davidon-Fletcher qui est plus sophistiqué. 2-e-Méthode MNDO (Modified Neglect of Diatomic Differential Overlap): proposée par Dewar en 1977.
- e) **Méthode AM1 (Austin Model 1):** proposée par Dewar en 1985. Elle corrige le terme de répulsion : coeur-coeur.

- f) **Méthode PM3 (Parametric Méthode 3)**: proposée par Stewart en 1989. Elle utilise une procédure de paramétrisation automatique aux cours des calculs.

I.2.b.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

L'idée fondamentale de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est de chercher à formuler l'énergie exacte de l'état fondamental d'un système moléculaire comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ . Nous rappelons que ce système moléculaire est composé de N électrons, à la position \vec{r}_i soumis au potentiel externe V_{ext} exercés par les noyaux de charge Z_I à la position \vec{R}_I . Dans un souci de simplicité, nous considérons un système moléculaire dont l'état fondamental est non-dégénéré. La densité électronique ρ de l'état fondamental est une fonctionnelle du potentiel extérieur V_{ext} . Hohenberg et Kohn ont démontré [14] par l'absurde que la réciproque est également vraie en 1964 : le potentiel externe $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ est, à une constante près, une fonctionnelle unique de $\rho(\vec{r})$.

Abordons maintenant l'approche de Kohn et Sham [15] pour obtenir E :

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{en}[\rho] + E_{ee} + E_{nn} \quad (\text{I. 38})$$

avec T l'énergie cinétique, E_{en} l'énergie d'interaction électron-noyau, E_{ee} , l'énergie d'interaction électron-électron. Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, l'énergie d'interaction noyau-noyau E_{nn} est une constante. Nous ne la considérons plus par la suite.

De plus, E_{ee} peut s'écrire comme la somme d'un terme de Coulomb J et un terme d'échange K . L'équation (I. 38) s'écrit alors :

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{en}[\rho] + J[\rho] + K[\rho] + E_{nn} \quad (\text{I. 39})$$

En effet, une expression générale de l'énergie DFT peut être donnée par :

$$E_{DFT}[\rho] = T_s[\rho] + E_{en}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{I. 40})$$

L'équation d'onde des fonctions monoélectroniques est alors décrite par l'expression :

L'équation d'onde des fonctions

monoélectroniques est alors décrite par l'expression :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(r) - \epsilon_i \right] \psi_i(r) = 0 \quad (\text{I. 41})$$

dans laquelle le potentiel effectif est exprimé par :

$$v_{eff}(r) = v_{ext}(r) + \frac{1}{|r_i - r_j|} \rho(r_j) + v_{xc}(r) \quad (\text{I.42})$$

C'est l'ensemble (pour tous les i) des équations dites de Kohn-Sham. La densité de charge ρ est donnée par :

$$\rho(r) = 2 \sum_i f_i |\psi_i(r)|^2 \quad (\text{I.43})$$

Le facteur **2** précédant la sommation sur les états i rend compte de la doubleoccupation de chaque orbitale (spatiale) due à la dégénérescence de spin. Le terme f_i correspond à l'occupation partielle de l'orbitale ($0 \leq f_i \leq 1$). Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu par différentiation de l'énergie d'échange-corrélation par rapport à la densité $\rho(r)$:

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{I.44})$$

Le terme E_{xc} représente l'énergie d'échange-corrélation.



Références bibliographique

- [1] J. Introduction à la modélisation moléculaire, pp.37-41, 2004.
- [2] H. Dugas, Principes de base en modélisation moléculaire, Aspects théoriques et pratiques, Chapitre 3 introduction aux méthodes de minimisation d'énergie ,quatrième édition, Librairie de l'Université de Montréal, , 1996.
- [3] Donald B. Boyd. K. B. Lipkowitz, Molecular Mechanics. The Method and Its Underlying Philosophy. J. Chem. Educ, 59, pp.269, 1982.
- [4] E. Schrödinger, Ann.Phys. Leipzig, 79, pp.361, 489, 734, 1926.
- [5] Schrödinger, E. Ann. Phys. 1926, 79, 361. (b) Schrödinger, E. Ann. Phys. , 79, 489, 1926.
- [6] Hartree, D.R. Proc. Cambridge Philos. 1928, 24, 89. (b) Hartree, D.R. Proc. Cambridge Philos., 24, 426, 1928
- [7] Pauli, W. Phys. Rev. , 58, 719; 1940
- [8] Slater, J.C. Phys. Rev. 1930, 48, 35. (b) Slater, J.C. Adv. Quantum Chem. , 6, 1; 1972.
- [9] Ira N. Levine, *Quantum Chemistry*, Englewood Cliffs, Prentice Hall, 4^e éd., 455-544 p. (ISBN 978-0-205-12770-2, LCCN 90020993) , 1991.
- [10] J. C. Slater, Phys. Rev. 36, 57 1930.
- [11] P. Chaquin (LCT-UPMC) Pratique de la Chimie Théorique
- [12] A .Boukaoud .structure, Conformation moléculaire et spectroscopie de la théophylline monohydrate (C₇H₈N₄O₂.H₂O) université mentouri – Constantine 2005.
- [13] I.N. Levine, Quantum Chemistry, 5th Edition, Prentice Hall 2000.
- [14] P.Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys.Rev.*, 136 :B864, 1964
- [15] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140 :A1133, 1965.
- [16] <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00708236>

*DEUXIEME
CHAPITRE*

*Analyse structurale d'une
molécule*

II.1. Introduction

La modélisation moléculaire est une application des méthodes théoriques et des méthodes de calcul pour résoudre des problèmes impliquant la structure moléculaire et la réactivité chimique [1]. Ces méthodes peuvent être relativement simples et utilisables rapidement ou au contraire elles peuvent être extrêmement complexes et demander des centaines d'heures de temps d'ordinateur, même sur un super-ordinateur. En plus, ces méthodes utilisent souvent des moyens infographiques très sophistiqués qui facilitent grandement la transformation des quantités impressionnantes de nombres en quelques représentations graphiques facilement interprétables [2].

Nous nous sommes intéressés dans notre travail à une étude structurale théorique de la molécule 4-Bromo-2-méthoxyanisole de formule $C_8H_9BrO_2$. Ce composé est utilisé comme un intermédiaire dans la synthèse de produits pharmaceutiques ainsi que d'autres molécules organiques. Il est utilisé également dans certaines peintures. En cosmétique, il est utilisé sur la peau grasse avec du soufre pour traiter l'acné, ou comme un traitement contre les pellicules. En raison de son odeur florale, il est utile dans les parfums et les saveurs, il peut être utilisé comme révélateur dans les films noir et blanc et comme base dans la synthèse des catécholamines et des phényléthylamines [3].

II.2. Analyse structurale d'une molécule

II.2.1. Optimisation géométrique

Les différents chemins de calcul qui sont utilisés dans le logiciel « *Gaussian* », sont proposés selon les besoins de l'étude en cours par les chercheurs. Dans notre travail, nous avons choisi le schéma suivant pour accomplir nos calculs :

- 1- Calcul par méthode "Ab initio" « HF ».
- 2- Calcul par méthode DFT

Le but de notre étude est de traiter les caractéristiques structurales et électroniques de la molécule 4-Bromo-2-méthoxyanisole et sa stabilité géométrique. Notre étude vise les caractéristiques suivantes :

- Les paramètres des positions atomiques
- Les longueurs des liaisons chimiques
- Les angles de valence.
- Angle de torsion.

- Analyses vibrationnel de la molécule
- Analyse de la population
- Descripteurs de la réactivité chimique

II.2.1.1. Paramètre des positions atomiques

La résolution de la structure conduit aux coordonnées des positions atomiques x_i , y_i , z_i , mais le plus intéressant pour nous les chimistes sont la disposition des atomes les uns par rapport aux autres.

II.2.1.2. Longueurs des liaisons chimiques

La longueur de liaison est la distance moyenne entre les noyaux de deux atomes liés par une liaison chimique, et ce dernier correspond au minimum de l'énergie potentielle. On l'appelle aussi distance d'équilibre de la liaison.

La formation d'une liaison s'accompagne d'une redistribution des électrons externes (électrons de valence) entre les deux atomes. Chaque électron se trouve placé dans le champ électrostatique des deux noyaux. Les répartitions spatiales les plus probables sont modifiées. Il y a formation d'une liaison ou d'une structure stable lorsque l'énergie des nouvelles répartitions électroniques est inférieure aux précédentes dans les atomes isolés [4].

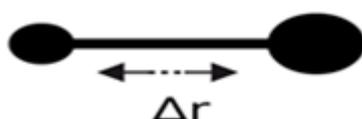


Figure II.1: Longueurs de liaison.

II.2.1.3. Angles de valence

Une variation de quelques degrés d'angles ne va pas non plus modifier notablement la forme moléculaire.

La fluctuation des atomes autour leur position d'équilibre engendre une déformation des angles de valence.



Figure II.2: Angles de valence.

II.2.1.4. Angles de torsion

L'angle de torsion est l'angle dièdre entre le plan contenant les atomes A-B-C et celui contenant les atomes B-C-D. L'angle de torsion est généralement utilisé pour décrire la conformation d'une molécule ou d'une partie de celle-ci. Les différents conformères résultant de la variation d'un angle de torsion sont appelés rotamères.

L'angle de torsion est couramment représenté sous forme de projection de Newman. Cette représentation en deux dimensions facilite l'analyse d'une conformation donnée d'une molécule, en particulier des effets stériques influant l'angle de torsion.

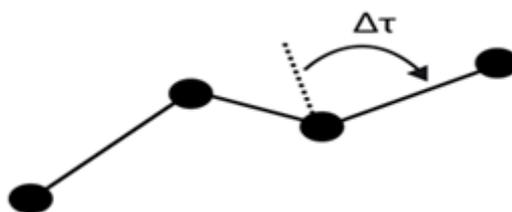


Figure II.3 : Représentation de l'angle de torsion.

II.2.2. Analyses vibrationnel de la molécule

La spectroscopie de vibration est une méthode d'analyse permettant de déterminer la composition chimique d'une substance (solide, liquide ou gaz) par l'interaction entre une onde électromagnétique excitatrice et les vibrations (rotations) des molécules, les méthodes spectroscopiques vibrationnelles d'absorption infrarouge.

Le rayonnement infrarouge excite des modes de vibrations (déformation d'angles, élongation de liaisons chimiques) qui sont caractéristiques de la molécule étudiée et révélateurs de sa présence. Les modes de vibration actifs en spectrométrie infrarouge correspondent aux mouvements atomiques mettant en jeu une variation du moment dipolaire par rapport aux coordonnées normales de vibration.

II.2.2.1. Généralités sur la spectroscopie infrarouge

La spectroscopie d'absorption infrarouge est une technique relativement simple à mettre en œuvre expérimentalement et utilisée de manière routinière depuis les années 70 en chimie-physique pour caractériser les propriétés structurales des molécules [5,6,7,8,9,10,11,12]. Le protocole expérimental consiste schématiquement à

soumettre l'échantillon que l'on souhaite étudier à un champ électromagnétique dont on connaît précisément la longueur d'onde et l'intensité. Le flux d'énergie du champ est enregistré après la traversée de l'échantillon, et on obtient l'intensité absorbée pour chaque longueur d'onde.

En spectroscopie infrarouge, les chimistes utilisent généralement comme échelle de fréquence le nombre d'onde noté ω égale à l'inverse de la longueur d'onde λ :

$$\omega = 1/\lambda = \nu/c \quad (\text{II. 1})$$

Où c est la vitesse de la lumière.

Dans le spectre du rayonnement électromagnétique l'infrarouge se situe entre le spectre visible et les micro-ondes (**Figure II.4**). ce qui correspond à des fréquences ν entre 0.5 et 300 THz, typiquement de 20 à 10 000 cm^{-1} . on sépare la zone infrarouge en trois régions : l'infrarouge lointain de 20 à 200-400 cm^{-1} , le milieu infrarouge jusqu'à 3000 cm^{-1} , puis le proche infrarouge s'étend jusqu'à 10 000 cm^{-1} . D'après la loi de Planck (**II.2**), cela correspond à des énergies relativement faibles, comprises entre l'énergie thermique à 30 Kelvin : $K_B T = 0.0025 \text{ eV}$ ou K_B est la constante de Boltzmann et T la température et 1.25 eV.

$$E = h\nu \quad (\text{II. 2})$$

Cette perturbation électromagnétique provoque des vibrations des noyaux atomiques. Les fréquences et énergies supérieures font partie du domaine de l'absorption optique dans lesquelles états électroniques sont excités. La délimitation entre ces zones est imprécise et dépendante des systèmes considérés. Par exemple dans les métaux l'excitation électronique débute vers 6000 cm^{-1} , car les énergies de gap des bandes de conduction sont faibles.

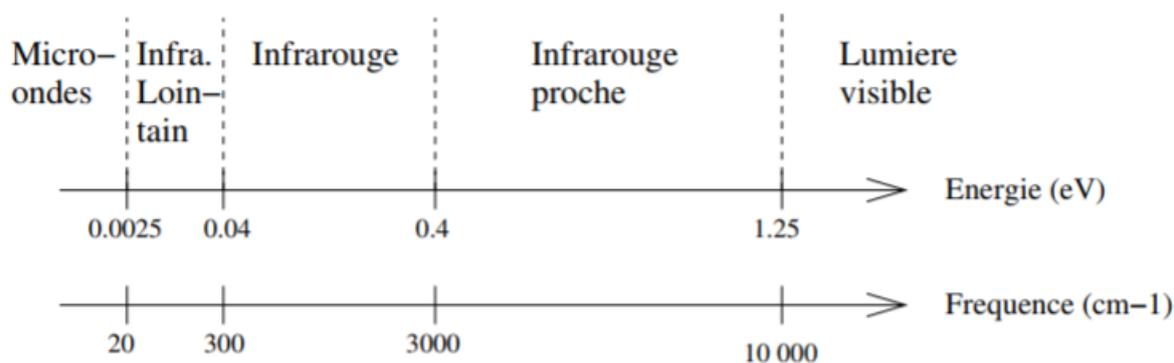


Figure II.4 : spectre électromagnétique dans l'infrarouge.

II.2.2.2.Principe de la spectroscopie IR

Lorsque l'énergie (la longueur d'onde) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibrations des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure données va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

II.2.2.3.Modes vibrationnels

L'absorption de la radiation infrarouge par la molécule met en jeu deux catégories principales de modes de vibration les modes d'élongation ou étirement et les modes de déformations dans et hors du plan [13].



FigureII.5: (a, b) : Modes de vibration.

Les groupes d'atomes ou au moins de deux atomes qui sont identiques ont deux modes d'élongation et deux modes de déformation angulaire : symétrique et asymétrique. De plus, les déformations angulaires peuvent être dans le plan ou hors du plan.

***Dans le plan** : on distingue les déformations angulaires symétriques et antisymétriques correspondent à des mouvements de cisaillement (scissoring) ou de rotation (rocking) de trois atomes formant l'angle

***Hors du plan:** il s'agit des déformations angulaires hors d'un plan moléculaire qui peuvent induire un mouvement collectif de la molécule correspondant à des mouvements de torsion (twisting) (τ) ou de balancement (wagging) (γ).

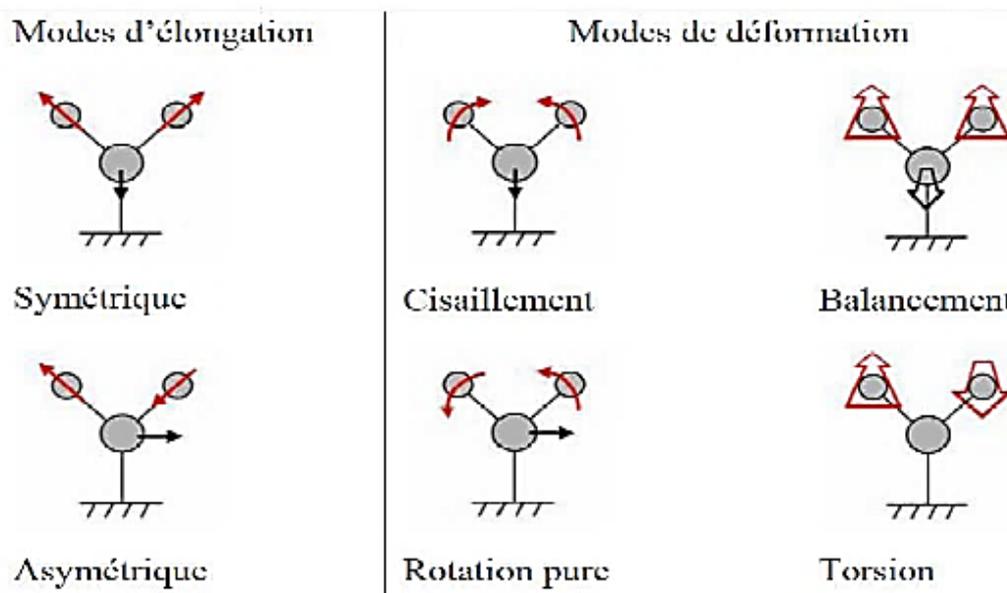


Figure II.6 : Mouvements associés aux modes normaux de vibration d'une molécule contenant 3 atomes.

Un mouvement de vibration est un mouvement interne à la molécule : variation de distance interatomique, d'angle de liaison, pour une molécule diatomique A-B, le seul mouvement interne de vibration possible est la variation de la distance r_{AB} . Dans les molécules poly atomiques, la situation est plus complexe. Les liaisons subissent des mouvements de déformation angulaire qui modifient les angles entre liaisons.

On peut montrer que pour une molécule poly atomique de n atomes, il existe :

- $(3n-6)$ mouvement de vibration si la molécule est non linéaire
- $(3n-5)$ mouvement de vibration si la molécule est linéaire

Ces mouvements de vibration sont appelés modes normaux de vibration. Un mode normale de vibration est un mouvement de vibration synchrone d'atomes ou de groupe d'atomes qui peuvent être excités indépendamment des autres modes normaux de vibration de la molécule

L'énergie vibrationnelle est donnée par l'équation suivante :

$$\sum_{i=1}^{N-6} E v_i = \sum_{i=1}^{3N-6} h \omega_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{II.3})$$

Les groupements ou au moins deux atomes sont identiques ont des modes d'élongation et des modes de déformations angulaire dits symétrique et antisymétrique. De plus, les déformations angulaires peuvent être dans le plan ou hors du plan.

Le mouvement de vibration d'une molécule diatomique peut s'interpréter dans le cadre de la mécanique classique. Une molécule diatomique peut être modélisée comme un oscillateur harmonique de masse μ (masse réduite) et constante de force k .

II.2.2.4. Fréquence de vibration

Si l'on a les deux masses m_A et m_B à la distance d'équilibre r_0 , celui-ci se met à osciller.

La fréquence d'oscillation est donnée par loi de Hooke :

$$V = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{II.4})$$

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (\text{II.5})$$

Avec: V fréquence de la vibration μ : masse réduite

k : constante de force de la liaison m_A et m_B : masse des atomes A et B respectivement

Par convention : les unités en spectroscopie vibrationnelle sont en nombres d'onde :

$$V [cm^{-1}] = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{II.6})$$

La fréquence ou nombre d'onde de vibration du système A-B dépend de μ et de k

II.2.2.6. Energie de vibration

Pour décrire les forces agissant sur une liaison en vibration, on utilise l'énergie potentielle d'un oscillateur harmonique donnée par :

$$EP = \frac{1}{2} Kx^2 = \frac{1}{2} K(r - r_0)^2 \quad (\text{II.7})$$

La courbe d'énergie potentielle en fonction de $(r-r_0)$ est donc une parabole.

II.2.2.5. Aspect quantique

Dans le cas de l'approximation harmonique, l'équation de schrodinger selon la direction x est :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) + \frac{1}{2} kx^2 \Psi(x) = E\Psi(x) \quad (\text{II.8})$$

Et sa solution est :

$$E_v = h \nu (v + 1/2) \quad (\text{II.9})$$

V : nombre quantique de vibration (0,1,2...) ν : fréquence de vibration déterminée dans le modèle classique

II.2.3. Analyse de la population

L'analyse de la population est l'étude de la distribution des charges dans les molécules. L'intention est de modéliser avec précision l'amplitude de charge partielle et l'emplacement au sein d'une molécule. Cela peut être considéré comme une interprétation rigoureuse de la simulation des charges partielles sur les atomes comme les chimistes le font souvent dans des structures de points de Lewis. Les charges atomiques partielles ne sont pas des caractéristiques observables et par conséquent, l'idée même de la modélisation de la population d'électrons n'est pas unique. Pour assigner des charges aux atomes, il faut définir la région spatiale de ces atomes, puis additionner toute la charge dans cette région (intégrer la densité de charge sur le volume). Cela peut paraître banal, mais où finit le nuage d'électrons d'un atome et où commence le suivant ? À quel noyau appartient une région spécifique du nuage d'électrons ? Le processus est arbitraire, mais les résultats sont utiles.

II.2.3.1. Analyse de population de Mulliken

L'analyse de population de Mulliken est par défaut toujours effectuée en Gaussien. Il est basé sur la combinaison linéaire des orbitales atomiques et donc sur la fonction d'onde de la molécule. Les électrons sont partitionnés aux atomes basés sur la nature de la contribution des orbitales atomiques à la fonction d'onde moléculaire

Les électrons sont partitionnés aux atomes selon la nature de la contribution des orbitales atomiques à la fonction des ondes moléculaires. Généralement, le nombre total d'électrons dans la molécule N peut être exprimé comme suit:

$$\begin{aligned}
 N &= \sum_j^{electron} \int \Psi_j(r_j) \Psi_j(r_j) dr_j \\
 &= \sum_j^{electron} \sum_{r,s} \int C_{jr} \Psi_r(r_j) C_{js} \Psi_s(r_s) dr_j \quad (\text{II.10}) \\
 &= \sum_j^{electron} \left(\sum_r C_{jr}^2 + \sum_{r \neq s} C_{jr} C_{js} S_{rs} \right)
 \end{aligned}$$

Où r et s indexent les fonctions de base AO

C_{jr} Sont des coefficients de la fonction de base r dans OM j et S est la matrice de chevauchement définie précédemment.

Ceci montre que le nombre total d'électrons peut être divisé en deux sommes : la première incluant seulement les carrés de la fonction de base AO (r), et l'autre les produits de deux fonctions AO différentes (r et s). Clairement, le premier terme peut être considéré comme des électrons appartenant à l'atome particulier. C'est le second terme qui cause des problèmes - il n'y a pas de meilleure façon de diviser les électrons partagés entre les deux atomes. Mulliken a suggéré de diviser la densité partagée 50 :50. Alors les électrons associés à l'atome k sont donnés par :

$$N_{K=} \sum_j^{électrons} (\sum_{r \in k} C_{jr}^2 + \sum_{r,s \in k, r \neq s} C_{jr} C_{js} S_{rs} + \sum_{r \in k, s \notin k} C_{jr} C_{js} S_{rs}) \quad (\text{II.11})$$

Où les deux premiers termes viennent des fonctions de base sur le kième atome et le dernier terme est la partie partagée avec tous les autres atomes. La charge partielle sur l'atome k est alors:

$$q_{K=} Z_K - N_K \quad (\text{II.12})$$

Où Z_k est son numéro atomique.

Cette théorie est disponible pour une utilisation dans presque tous les logiciels pour la modélisation moléculaire, et est peu coûteuse. Pour les ensembles de base de valence fractionnée minimale et faible, cette méthode donne rapidement un signe de charge chimiquement intuitif sur les atomes et des amplitudes de charge généralement raisonnables.

Elle fonctionne bien pour comparer les changements d'affectation de charge partielle entre deux géométries différentes lorsque le même ensemble de base de taille est utilisé.

Les charges partielles attribuées aux atomes en utilisant l'analyse de population de Mulliken varient significativement pour le même système lorsque des ensembles de bases de taille différente sont utilisés, de sorte que les calculs utilisant des ensembles de bases différents ne peuvent pas être comparés.

II.2.3.2. Analyse des liaisons naturelles (NBO)

L'idée originale de la NBO est de proposer un découpage de la densité électronique d'un système moléculaire pour décrire la structure électronique de la molécule dans un schéma de type Lewis [14]. Ainsi la densité est décrite sur et entre les atomes avec des doublets de cœur (CR), des doublets non-liants (LP), des doublets de liaison (BD) résultant de la mise en commun par deux atomes de deux électrons dans des orbitales hybrides. Le processus pour construire ces orbitaux est complexe, nous n'en donnerons qu'un aperçu. Le site du programme NBO possède une section détaillée de la construction de la NBO [15].

Pour utiliser NBO pour l'analyse des populations d'électrons en gaussien, on inclue l'analyse de population naturelle NPA (Natural Population Analysis) dans le fichier d'entrée et est basé sur le schéma NBO (Natural Bond Orbital).

L'analyse des liaisons naturelles NBO classe et localise les orbitales en trois groupes distincts :

- Les orbitales atomiques naturelles non liées (NAO)
- Les orbitales impliquées dans les liaisons et les liaisons anti liantes (NBO)
- Les orbitales de type Rydberg.

Les orbitales de type Rydberg et les NAO sont constitués d'ensembles de base d'atomes uniques et les NBO sont une combinaison d'orbitales atomiques de base de deux atomes. Ceci est similaire à notre notion d'électrons de noyau, de paires d'électrons et d'électrons de valence, et fonctionne sous l'hypothèse que seules les orbitales de liaison devraient être faites par des combinaisons d'ensembles de bases de deux atomes. Sur la base de ce modèle de partitionnement des électrons, l'analyse de population naturelle NPA (Natural Population Analysis) traite ensuite les NBO car la méthode de Mulliken traite toutes les orbitales.

Cette méthode différencie les orbitales qui se chevauchent pour former une liaison et celles qui sont trop proches du noyau d'un atome pour être impliquées dans la liaison. Il en résulte une convergence de la charge partielle atomique vers une valeur stable lorsque la taille de l'ensemble de base est augmentée

Plus coûteuse en calculs que la méthodologie de Mulliken. La NPA a également tendance à prédire des charges plus importantes que plusieurs autres méthodes d'analyse de population, de sorte que les charges de Mulliken NPA sont mieux utilisées pour comparer des différences plutôt que de déterminer des charges atomiques absolues.

Un aspect utile de la méthode NBO est qu'elle donne des informations sur les interactions des espaces orbitaux remplis et virtuels qui pourraient améliorer l'analyse des interactions intra et intermoléculaires. La matrice de Fock (La matrice de Fock est définie par l'opérateur de Fock. Pour le cas restreint postulant des orbitales peu étendues et des fonctions d'ondes à un seul déterminant, l'opérateur de Fock pour le premier électron est donné par (II.13)) de second ordre a été réalisée pour évaluer les interactions donneur-accepteur sur la base de NBO. Les interactions entraînent une perte d'occupation du NBO localisé de la structure de Lewis idéalisée dans un vide orbital non-Lewis. Pour chaque donneur (i) et accepteur (j) l'énergie de stabilisation (E_2) associée au la délocalisation $i \rightarrow j$ est déterminée par [16]

$$\hat{F}(1) = \hat{H}^{core}(1) + \sum_{j=1}^n [2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \quad (\text{II.13})$$

$\hat{F}_{(i)}$: est l'opérateur de Fock pour le i -ème électron du système,

$\hat{H}^{core}(i)$: est le hamiltonien de cœur pour le i -ème électron .

n le nombre total d'orbitales dans le système (égal à la moitié du nombre d'électrons),

$\hat{J}_{(i)}$: est l'opérateur de Coulomb, définissant la force répulsive entre les j -ème et le i -ème électrons dans le système,

$\hat{K}_j(i)$ est l'opérateur d'échange, définissant les effets de l'échange entre deux électrons.

$$E^{(2)} = \Delta E_{ij} = q_i \frac{(F_{ij})^2}{E_j - E_i} \quad (\text{II.14})$$

Où:

$q_i \rightarrow$ occupation orbitale donneur.

$E_i, E_j \rightarrow$ éléments diagonaux.

$F_{ij} \rightarrow$ la matrice hors-champ NBO Fock élément.

Dans l'analyse NBO, une valeur $E(2)$ élevée montre l'interaction intense entre donneurs d'électrons et accepteurs d'électrons, et plus grande est l'étendue de la conjugaison de l'ensemble du système.

II.2.4. Descripteurs de la réactivité chimique

La chimie quantique offre la possibilité d'étudier la sélectivité et la réactivité chimique. Différentes théories ont été découvertes pour étudier ces phénomènes chimiques parmi les quelle, la théorie de l'état de transition, la théorie des orbitales moléculaires frontières et les indices de réactivité dérivant de la DFT.

II.2.4.1. La théorie de l'état de transition

Tout processus cinétique peut être réduit, par l'intermédiaire du mécanisme réactionnel, en une séquence de réactions élémentaires. En général, pour un système contenant des réactifs et des produits de la réaction élémentaire, il est utile d'introduire un diagramme de potentiel multidimensionnel qui reflète la variation d'énergie du système en fonction de la position des atomes impliqués dans la réaction.

Henry Eyring [17] ainsi que Michael Polanyi et Meredith Evans [18,19], ont développé au début des années 30, la théorie de l'état de transition. Elle est ensuite reprise par H. Pelzer et E. Wigner en collaboration avec Polanyi. La théorie de l'état de transition est basée sur la thermodynamique statistique, et sur le concept de surfaces d'énergie potentielle développé au paragraphe précédent. Elle s'attache à décrire l'évolution continue des réactifs sur la surface de potentiel, jusqu'au point selle défini plus haut, où tous les atomes participant à la réaction sont en forte interaction que l'on appelle l'état de transition ou le complexe activé.

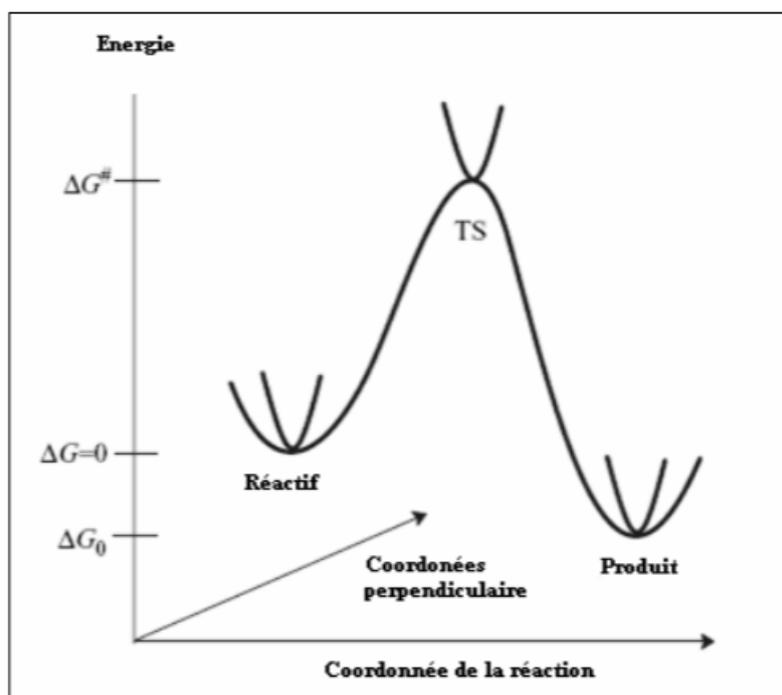


Figure II.7 : Illustration schématique du chemin de la réaction

II.2.4.1.1. La surface d'énergie potentielle (SEP)

A. Identification des points stationnaires

D'après la théorie de l'état de transition, la constante de vitesse d'une étape élémentaire se déduit de la différence d'énergie entre le(s) réactif(s) et l'état de transition. Il faut donc être en mesure d'identifier sur la surface d'énergie potentielle les positions relatives des noyaux correspondant à des réactifs, et celles correspondant à des états de transition. Pour cela, il suffit d'explorer leurs caractéristiques topologiques :

- ❖ les réactifs sont des minima globaux ou locaux de la SEP.
- ❖ les états de transition sont des points de selle d'ordre 1 de la SEP.

Les réactifs et états de transition correspondent donc à un gradient nul de l'énergie potentielle par rapport aux coordonnées nucléaires. Par contre, dans le cas d'un réactif, la matrice hessienne de l'énergie potentielle ne doit avoir que des valeurs propres positives ; alors que dans le cas d'un état de transition, une et une seule de ces valeurs propres doit être négative. Des algorithmes d'optimisation de géométrie sont utilisés afin de localiser ces deux types de points critiques sur la SEP. Il en existe de plusieurs sortes, que l'on peut classer en trois catégories :

- ✓ ceux qui n'utilisent que l'énergie potentielle,
- ✓ ceux qui utilisent l'énergie potentielle et son gradient,
- ✓ ceux qui utilisent l'énergie potentielle, son gradient et sa matrice hessienne.

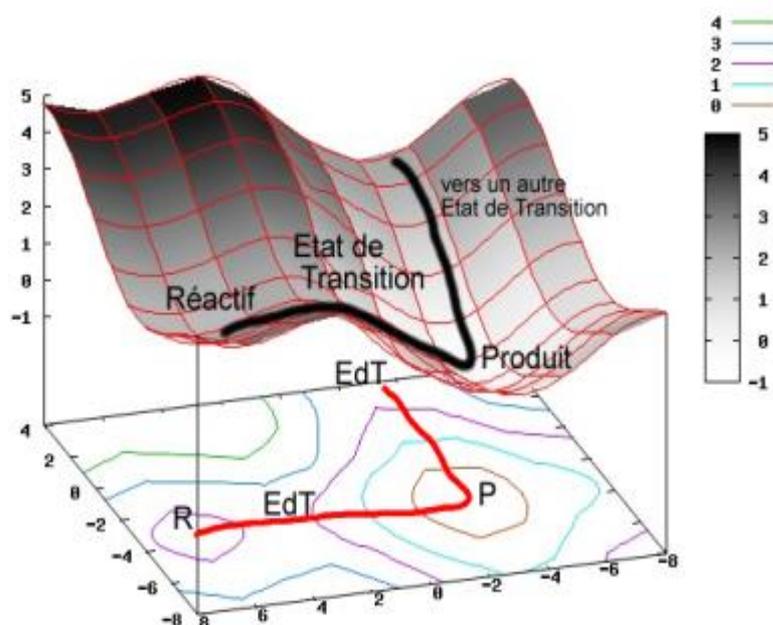


Figure II.8: Surface d'énergie potentielle

B. Calcul des fréquences

Le calcul des fréquences permet d'accéder à l'énergie totale du système à 0 K (somme de l'énergie potentielle et de l'énergie de vibration de point zéro), ainsi qu'aux propriétés thermodynamiques du système, en particulier l'énergie libre de Gibbs [20].

II.2.4.2. Théorie des orbitales moléculaires frontières

En 1952, K. Fukui [21] a montré l'existence d'une corrélation entre la densité électronique des orbitales moléculaires frontières et la réactivité chimique des hydrocarbures aromatiques. Ce résultat conduit un groupe de théoriciens à formuler une théorie de la réactivité, l'étendant progressivement à des composés très variés et développant ainsi le concept d'orbitale frontière. A partir de 1970, Fukui s'intéressait au déroulement des réactions chimiques, il visualise le rôle des orbitales frontières en décrivant les diagrammes de leur transformation. D'après Fukui, lorsqu'on étudie une réaction chimique à contrôle frontalier, seules deux

orbitales moléculaires présentent un réel intérêt : la plus haute occupée (HOMO) et la plus basse vacante (LUMO). Les orbitales frontières sont désignées par :

- HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital
- LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital

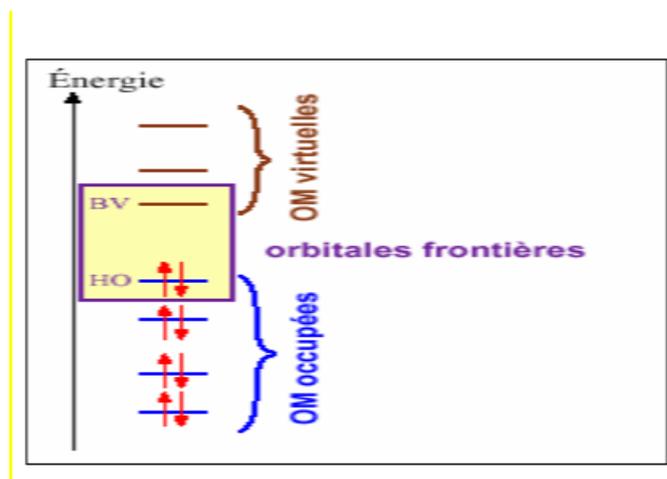


Figure II.9 Diagramme énergétique des orbitales moléculaires frontières

Ces deux orbitales, qualifiées de "frontières", jouent le même rôle que les orbitales de valence chimique. Ainsi l'HOMO qui renferme les électrons de plus haute énergie, donc les plus faciles à céder, est en rapport avec le caractère donneur d'électrons de la molécule ; la LUMO au contraire renseigne sur le caractère accepteur d'électrons de la molécule. Comme une réaction chimique n'est rien d'autre qu'un échange d'électrons entre les réactifs, on conçoit l'importance de l'hypothèse de Fukui, qui permet d'avoir un aperçu de la réactivité moléculaire. L'approximation des orbitales frontières a permis d'interpréter les règles de Woodward-Hoffmann [22] établies en 1965. Ces règles sont une extension de la description quantique de la liaison au déroulement des réactions chimiques.

Les orbitales HOMO-1, HOMO-2 et LUMO+1, LUMO+2 peuvent s'interagir aussi

II.2.4.2.1. L'énergie des orbitales frontières

D'après la classification de Pearson [23], des acides et des bases de Lewis en espèces dures et molles, il ressort que les espèces dures sont fortement chargées, et ont des orbitales très contractées, à l'inverse des espèces molles qui sont faiblement chargées et ont des orbitales peu contractées. De plus les acides durs ont une BV très haute en énergie et les bases dures une HO très basse.

II.2.4.3. Les indices de réactivité dérivant de la DFT

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'est beaucoup développée ces dernières années. Dans cette approche l'énergie de l'état fondamental d'un système est une fonctionnelle d'une densité électronique tridimensionnelle. L'application du principe variationnel donne les équations appelées équations de Kohn-Sham qui sont similaires aux équations de Hartree-Fock.

La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) constitue actuellement une vraie source de concepts chimiques comme le potentiel chimique électronique, l'électronégativité, la dureté, la mollesse, l'électrophilie, ...etc. La DFT est fondée sur le principe variationnel. En effet, l'énergie d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique.

$$E = E[P] \quad (\text{II.15})$$

Pour obtenir la densité optimale, on minimise l'énergie E en tenant compte de la contrainte suivante :

$$N = \int P(r) dr \quad (\text{II.16})$$

$P(r)$ détermine v et l'hamiltonien du système à N électrons, et l'énergie E ; ainsi E est un fonctionnel de $P(r)$ ou de N et $V(r)$

L'expression fondamentale de la DFT correspondant à la variation de l'énergie d'un état stationnaire à un autre est donnée par :

$$dE = \mu dN + \int p(r) \delta v(r) dr \quad (\text{II.17})$$

μ , $\rho(r)$ et $v(r)$ étant le potentiel chimique, la densité électronique et le potentiel externe du système respectivement. Les quantités μ , $\rho(r)$ peuvent être considérées comme la fonction de réponse aux perturbations dN et $\delta v(r)$ respectivement.

II.2.4.3.1. Les indices locaux

L'étude de la réactivité des molécules s'appuie sur les indices globaux, tandis que l'étude de la sélectivité doit s'appuyer sur les indices locaux.

Dans ce qui suit, nous présentons succinctement le fondement théorique des principaux indices locaux utilisés actuellement d'une molécule, en l'occurrence : les indices de Fukui et les mollesse locales.

A. Les indices de Fukui

La fonction de Fukui f_k , correspondant au site k d'une molécule, est définie comme la première dérivée de la densité électronique $\rho(r)$ d'un système par rapport au nombre d'électrons N à un potentiel externe $v(r)$ constant [24]:

$$f(k) = \left(\frac{\partial P(r)}{\partial N} \right) \quad (\text{II.18})$$

La forme condensée des fonctions de Fukui dans une molécule avec N électrons a été proposée par Yang et Mortier [25]:

Pour une attaque nucléophile

$$f_k^+ = [q_k(N+1) - q_k(N)] \quad (\text{II.19})$$

Pour une attaque électrophile

$$f_k^- = [q_k(N) - q_k(N-1)] \quad (\text{II.20})$$

$q_k(N)$: population électronique de l'atome k dans la molécule neutre.

$q_k(N+1)$: population électronique de l'atome k dans la molécule anionique.

$q_k(N-1)$: population électronique de l'atome k dans la molécule cationique.

Il a été montré [26], pour les réactions contrôlées par les frontières, qu'une grande valeur de l'indice de Fukui signifie une grande réactivité du site.



Reference bibliographiques

- [1] D. Liotta, *Advances in Molecular Modeling*, 1, Ed. JAI Press, 1988.
- [2] J. Debord, *Introduction à la modélisation moléculaire*, 37-41, 2004.
- [3] Novikov V P , Yarkov A V, Solotnov A F & Raevskii O A, *Russian Chem Bull AcadSc USSR Division ChemSci*, 34 (5) 952; 1985.
- [4] Stéphane BACH. François BUET. *Capes de Sciences physiques, tome2–Chimie cours et exercices*. Gisèle VOLET B E L I N 8, rue Férou 75278 Paris cedex06.
- [5] S. Krimm and J. Bandekar. *Vibrational spectroscopy and conformation of peptides, polypeptides, and proteins*. *Adv. Prol. Chem.* 38: 181, 1986.
- [6] M. Pezolet, M. Pigcon-Gosselin and L. Coulombe. *Biochim. Biophys. Acta.*, 453 :502, 1976.
- [7] E. Taillandier, J. Linqhier, and M. Ghomi. *J. Mol. Struct.* 214:185, 1989.
- [8] E. Taillandier, W.L. Peticolas. S. Adam. T. Huynh-Dinh ,and J . Igolen *Spectrochimica Acta. A.* 46: 107.1990.
- [9] H. Fritzche and W .Pohle *J. Mol. Struct.*, 219: 341,1990.
- [10] H. Fritzche. *J. Mol. Struct.* 242 :245, 1991.
- [11] J.W. Powell, W.L. Peticolas, and L. Genzel. *J. Mol. Struct.*, 247:107,1991. [12] M .Semenov. T. Bolbukh. and V. Mallev. *J. Mol. Struct.*, 408-409:213.1997
- [13] « Modes de vibration » [http : www.IRTutorial.htm](http://www.IRTutorial.htm) .
- [14] G. Lewis. *J. Am. Chem. Soc.*, 38, 762, 1916.
- [15] [http ://www.chem.wisc.edu/ nbo5/](http://www.chem.wisc.edu/nbo5/).
- [16] ED Glendening; JK Badenhoop; AD Reed; JE Carpenter; FF. Weinhold. *Institut de chimie théorique, Université du Wisconsin, Madison, WI, 1996.*
- [17] H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, 3, 107, 1935.
- [18] M.G.P. Evans, . *Trans. Faraday Soc.*, , 31, 875, 1935.
- [19] M.G.P. Evans, *Trans. Faraday Soc*, 34, 11 ., 1938.
- [20] (a) F. Jensen; *Introduction to Computational Chemistry*, first Edition, Wiley, 1999, (b) F. Jensen; *Introduction to Computational Chemistry*, Second Edition, Wiley, 2007.
- [21] K. Fukui, *Theory of Orientation and Stereoselection*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1975.
- [22] R. Hoffmann et R. B. Woodward,. *J. Chem. Am. Soc.*, 87, 395-397; 2046 ;2511; 4389 (1965) ; *Angewandte Chemie International Edition in English*, 8, 781, 1969.
- [23] Fukui. K.; Yonezawa. T.; Nagata. C.; Shingu. H. *J. Chem. Phys.*, 22 :1433, 1954.
- [24] R. G. Parr, W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 4049, 1984.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES



[25] W. Yang, W. J. Mortier, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 5708., 1986.

[26] P. K. Chattaraj, S. Nath, A. B. Sannigrahi, *J. Phys. Chem.*, 98, 9143 ., 1994.

TROISIEME

CHAPITRE

*Etude bibliographique sur
l'optique non linéaire (ONL)*

III.1. Introduction

Durant les dernières années, un grand effort a été porté sur la miniaturisation des dispositifs en vue d'applications photoniques en se basant sur les études de l'interaction lumière-matière. La fabrication de micro et nano-structures est ainsi devenue un élément essentiel à la plupart des sciences modernes et nouvelles technologies, infiltrant la société à travers son rôle prédominant en micro et optoélectronique. Les matériaux organiques sont apparus assez rapidement comme très prometteurs dans ce domaine. Ils sont intéressants en raison principalement de leur facilité de mise en œuvre et de la possibilité de concevoir des matériaux multifonctionnels. Pour qu'une molécule soit active en optique non linéaire (ONL), elle doit avoir une polarisabilité élevée. Ses électrons doivent être fortement délocalisés (par exemple les électrons π dans une molécule organique conjuguée). L'effet est encore plus important pour les molécules à fort transfert de charge intramoléculaire dans lesquelles il y a un groupement électro donneur et un groupement électroattracteur interagissant à travers un système π conjugué [1].

III.2 Généralité sur l'optique non linéaire (ONL)

Les phénomènes optiques que nous percevons dans notre vie quotidienne, relèvent d'interactions entre la lumière et la matière. Les interactions classiques comme la diffusion, la réfraction, la réflexion s'effectuent dans le domaine de l'optique linéaire. Dans ce cas l'intensité lumineuse transmise est proportionnelle à l'intensité lumineuse incidente.

Les propriétés optiques peuvent alors varier en fonction du carré, du cube ou des puissances supérieures de l'intensité de l'onde incidente : il s'agit du domaine de l'optique non linéaire(ONL). Dans ce chapitre, nous allons décrire quelques généralités sur l'ONL nécessaires, à la suite de la lecture de ce manuscrit est présentée une description des propriétés ONL en insistant sur les paramètres du second et troisième ordre [2].

La non-linéarité caractérisent physique la réponse d'un milieu soumis à des contraintes particulièrement importantes pour les quelles le formalisme linéaire des processus mis en jeu n'est plus valide. En optique, on comprend alors aisément que les non-linéarités n'aient été mises en évidence dans des matériaux non –linéaires qu'après l'apparition des premiers lasers, seuls capables d'imposer à la matière des champs électromagnétiques suffisamment intenses (pour que l'approximation linéaire ne soit plus permise) [3].

Au sein d'un matériau, les effets non-linéaires se manifestent par l'interaction du champ électrique des ondes lumineuses incidentes et par la création d'ondes de fréquence, de phase ou dépolarisation nouvelle [4].

III.3 Propriétés optiques non linéaires

III.3.1. Ondes électromagnétiques

Les ondes lumineuses sont des ondes électromagnétiques. Dans le vide, une telle onde est classiquement représentée par un couple de champs de vecteurs : le champ électrique \mathbf{E} (exprimé en V.m-1) et le champ magnétique \mathbf{H} (exprimé en A.m-1). Ces deux champs ne sont pas indépendants, leur relation faisant notamment intervenir les caractéristiques du milieu de propagation. La direction définie par le champ électrique s'appelle la direction de polarisation de l'onde électromagnétique. Lorsqu'une onde électromagnétique se propage dans un milieu matériel homogène, les champs lumineux ont pour effets possibles d'induire dans la matière une polarisation \mathbf{P} une aimantation \mathbf{M} et une densité de courant \mathbf{J} [5, 6].

Le champ de polarisation P est localisé dans le milieu diélectrique et peut avoir plusieurs origines dont les principales sont les suivantes :

- **Polarisation électronique** : Traduit la modification de la répartition des charges internes à chaque atome ; sous l'effet du champ électrique, les barycentres des charges positives du noyau et négatives du nuage électronique se dissocient, donnant naissance à un moment dipolaire induit,
- **Polarisation ionique** : Correspond, sous l'effet du champ électrique, au déplacement des ions au sein de l'édifice auquel ils appartiennent,
- **Polarisation d'orientation** : Apparaît lorsque le milieu comporte des entités polaires dont le moment dipolaire est susceptible d'être réorienté sous l'action du champ électrique.

III.3.2. Absorption de la lumière

La loi de Beer-Lambert, est une relation empirique reliant l'absorption de la lumière aux propriétés du milieu qu'elle traverse. Elle établit une proportionnalité entre la concentration d'une entité chimique en solution l'absorbance de celle-ci et la longueur du trajet parcouru par la lumière dans la solution.

L'intensité d'un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde λ traversant un milieu subit une diminution exponentielle en fonction de la nature chimique du milieu traversé et de la longueur du chemin optique parcouru dans ce milieu :

$$I = I_0 e^{-\alpha l} \quad (\text{III. 1})$$

où α désigne le coefficient d'absorption linéaire du milieu (en cm-1) et l l'épaisseur du milieu traversé (en cm).

Dans un milieu homogène et isotrope, la loi de Beer-Lambert peut également s'exprimer ainsi :

$$A = -\log \left[\frac{I}{I_0} \right] = -\log(T) = \epsilon l c \quad (\text{III. 2})$$

Où **T** désigne la transmittance de la solution (sans unité), **A** l'absorbance (sans unité), ϵ le coefficient absorption molaire (en L.mol⁻¹.cm⁻¹) s'exprimant à λ et **T** données, et **C** la concentration molaire de la solution (en mol.L⁻¹). Dans certains cas, lorsque le milieu est fortement absorbant à la longueur d'onde λ , l'absorption peut prendre un caractère non linéaire et l'expression de la transmittance de vient alors :

$$T = \frac{\alpha e^{-\alpha l}}{\alpha + \beta I_0 (1 - e^{-\alpha l})} \quad (\text{III. 3})$$

Où β désigne le coefficient d'absorption non linéaire (en cm.GW⁻¹).

III .4. Polarisation et susceptibilité

Le champ électrique macroscopique dans lequel est plongé le matériau est souvent différent du champ électrique local qui agit réellement sur les constituants microscopiques et donc crée la polarisation. Il est donc important de différencier la polarisation macroscopique de celle microscopique, ou autrement dit, distinguer la susceptibilité (grandeur macroscopique) de la polarisation (grandeur microscopique).

III .4.1 Origine de la non linéarité optique

Quelle est la réponse d'un matériau quand il est placé dans un champ électromagnétique optique ? Un matériau peut être essentiellement considéré comme un ensemble de particules chargées, noyaux et électrons, liées les unes aux autres. Soumis à un champ électrique d'une onde optique, les charges tendent à se déplacer : les charges positives dans le sens du champ électrique et les charges négatives dans le sens opposé. Ce déplacement va perturber le nuage des électrons de valence par la force de Coulomb et ainsi induire un moment dipolaire \mathbf{p} (voir Figure III.1).

Puisque les charges positives (les noyaux) ont une masse considérablement plus importante que celle des charges négatives (les électrons), il est possible de considérer selon l'approximation de Born-Oppenheimer que seuls les électrons sont animés d'un mouvement oscillant sous l'action du champ électrique de l'onde lumineuse.

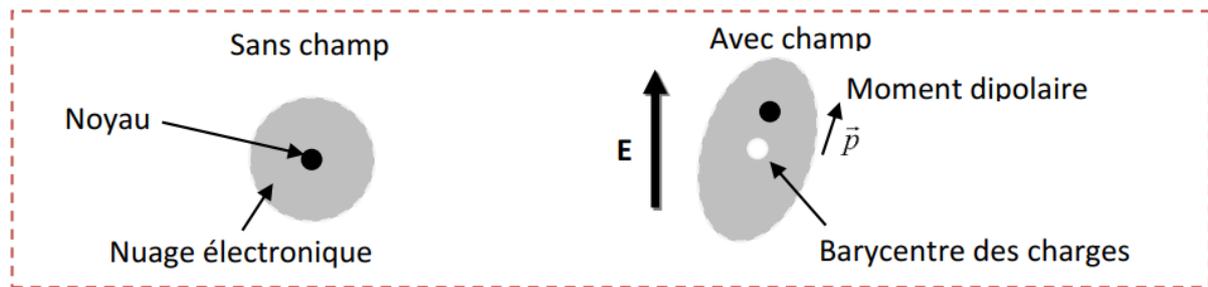


Figure III.1: Représentation schématique de l'effet d'un champ électrique sur un atome et son nuage électronique, génération d'un moment dipolaire \vec{p} [7].

III .4.2 Polarisation macroscopique

L'interaction de la lumière avec un matériau optiquement non linéaire modifie les propriétés de ce matériau même, ce qui permet l'interaction de plusieurs champs électriques, et par là même modifie la fréquence, la phase ou la polarisation de la lumière incidente. Ainsi, à l'aide de sources lasers, on peut obtenir des champs électriques proportionnels au champ électrique régnant à l'intérieur des atomes (10^{-11} V/m). Avec de telles intensités, la matière peut générer des processus non linéaires, trouvant leur origine dans de nouvelles sources de polarisation électrique. Afin de décrire plus précisément ce phénomène de l'optique non linéaire, on se place dans le cas de l'optique classique linéaire où la polarisation induite \mathbf{P} d'un système matériel dépend linéairement de l'intensité du champ électrique \mathbf{E} . La propagation de la lumière dans un milieu transparent est gouvernée par ses propriétés diélectriques et la réponse au champ électromagnétique, au niveau microscopique, est exprimée par la polarisation:

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} \quad (\text{III.4})$$

Avec α est la polarisabilité linéaire. L'expression la plus utilisée afin d'exprimer la polarisation macroscopique est alors [8] :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi^1 \vec{E} \quad (\text{III.5})$$

Le terme χ^1 représente la susceptibilité linéaire, une quantité tenseur de rang deux. Il est directement relié à l'indice de réfraction linéaire du milieu également responsable de l'absorption linéaire et est le seul terme non négligeable lorsque l'intensité de l'onde électromagnétique est faible.

L'équation III.5 est la relation sur laquelle l'optique a été construite avant 1961. En raison des lasers et les champs élevés qu'ils produisent, la réponse du milieu à une telle excitation n'a plus la forme linéaire, donc il est maintenant nécessaire de tenir compte d'autres

termes dits non linéaires qui apparaissent dans l'équation précédente (équation III . 5). Ceci est accompli par l'écriture de la nouvelle expression de la polarisation qui dépend du champ électrique comme une expansion en série de Taylor en fonction des puissances carrées, cubes ou plus, de l'intensité de l'onde incidente.

$$\vec{P} = \epsilon_0 (\chi^1 \cdot \vec{E} + \chi^2 \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} + \chi^3 \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} + \dots) \quad (\text{III . 6})$$

Les termes $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ sont les susceptibilités non linéaires respectivement d'ordre deux et trois.

Le deuxième terme $\chi^{(2)} \cdot \vec{E}$ correspond à l'optique non linéaire produisant des effets de second ordre comme par exemple la génération de la seconde harmonique. Il dépend fortement de la symétrie du milieu.

Le troisième terme $\chi^{(3)} \cdot \vec{E}$ correspond à l'optique non linéaire produisant des effets de troisième ordre. Ces effets ne dépendent pas de la symétrie du milieu car ils peuvent intervenir même dans les milieux possédant un centre d'inversion. On peut citer comme exemples, la génération de la troisième harmonique, diffusion Raman etc. Finalement, la polarisation peut s'écrire comme la somme d'une polarisation linéaire $\mathbf{p}^{(N)}$ et d'une polarisation non linéaire $\mathbf{P}^{(NL)}$. Cette dernière fait intervenir les susceptibilités non linéaires optiques $\chi^{(n)}$ d'ordre (n) et qui sont en réalité des tenseurs de rang (n+1) [9].

$$\vec{P} = \overline{\mathbf{P}^{(N)}} + \overline{\mathbf{P}^{(NL)}} = \epsilon_0 (\chi^1 \cdot \vec{E} + \chi^2 \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} + \chi^3 \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} + \dots) \quad (\text{III . 7})$$

L'unité et l'ordre de grandeur des susceptibilités sont utiles à préciser : $\chi^{(1)}$ est une grandeur sans dimension qui est de l'ordre de l'unité, $\chi^{(2)}$ a la dimension de l'inverse d'un champ électrique (unité m/V). $\chi^{(3)}$ a la dimension de l'inverse du carré du champ, dont l'ordre de grandeur est (m^2/V^2).

III.5 Mécanismes responsables de la polarisation non linéaire

Selon la fréquence du champ appliquée et la phase du milieu, un ou plusieurs mécanismes discutés ci-dessous deviennent le principal facteur entraînant un comportement non linéaire du milieu via une polarisation non linéaire [10].

III.5.1 Distorsion du nuage électronique

La distorsion du nuage électronique externe des atomes, des ions et des molécules, respectivement apparaît dans les gaz, les liquides ou les solides, comparativement à l'état non

perturbé. Sous l'effet d'un champ électrique optique externe, ce mécanisme a un temps de réponse très rapides ($<10^{-15}$ s). La plupart des effets de mélange de fréquence optiques utilisent ce mécanisme, tels que : la génération de la seconde et la troisième harmonique, la somme et mélange de fréquences, l'oscillation paramétrique optique.

III.5.2 Polarisation ionique

La contribution d'un champ optique induit un mouvement relatif entre les noyaux (ou ions) dans une molécule (vibration, rotation dans les molécules, les phonons optiques dans les solides). Le temps de réponse de ce mécanisme est d'environ 10^{-12} s. Exemples : mélange à quatre ondes...

III.5.3 Réorientation moléculaire

Il représente la contribution de la polarisation électrique supplémentaire à partir d'un champ optique induite par la réorientation des molécules anisotropes dans un liquide. Le temps de réponse de ce processus dépend de la viscosité rotationnelle des molécules dans les liquides et est d'environ 10^{-12} à 10^{-13} secondes. Exemples : la diffusion Kerr stimulé, le changement d'indice de réfraction liée à l'effet Kerr. [11].

III.5.4 Mouvement acoustique induit

Il s'agit de la contribution de la polarisation à partir d'un mouvement acoustique optiquement induit liée à ce qu'on appelle l'effet électrostrictif. Le temps de réponse de ce mécanisme est d'environ 10^{-9} à 10^{-10} secondes en fonction du milieu. Exemples : la diffusion Brillouin, l'auto focalisation, le claquage optique.

III.5.5. Changement de population Induit

La contribution des électrons à la polarisation dépend de leurs états propres. Les populations sont modifiées par une absorption à un ou deux photons et par d'autres interactions de résonance (exemple : des transitions Raman). Le temps de réaction dépend fortement de la transition électronique respective, mais est en général plus lent que celui des trois premiers mécanismes. Les exemples sont tous les processus non linéaires de résonance augmenté

III.5.6. Redistribution spatiale des électrons

Les porteurs de charge excités dans les solides (électrons ou trous) peuvent être redistribués dans l'espace par un flux lumineux modulé spatialement. C'est un effet majeur dans tous les matériaux dits photo-réfractifs. Le temps de réaction dépend de la mobilité des porteurs et du champ électrique interne, en général, il est lent comparé aux temps de réponse traité jusqu'ici. Les exemples sont tous les processus qui peuvent être résumés sous le terme de non linéarité photo-réfractive.

III.6 Polarisation microscopique

D'un point de vue microscopique, le nuage électronique de chaque atome ou entité moléculaire peut se déformer sous l'effet du champ électrique extérieur créant ainsi un moment dipolaire induit. En raison de la polarisation du milieu, le moment dipolaire de l'entité polarisable dépend alors d'un champ électrique local \vec{E}_{loc} plutôt que du champ électrique associé à l'onde électromagnétique. On peut donc relier l'amplitude de l'onde au dipôle créé via la notion de polarisabilité, qui est une caractéristique propre à chaque atome.

[12]

Les considérations précédentes, valables pour des systèmes macroscopiques, s'appliquent également aux entités microscopiques : liaisons, molécules. Pour clarifier les notations, on exprimera la polarisation microscopique

Les interactions électrostatiques gouvernent une grande variété des phénomènes physiques. Dans cette perspective, la polarisabilité et le dipôle électrique, qui caractérisent de manière globale les propriétés électriques microscopiques d'un système, apparaissent comme des grandeurs fondamentales pour comprendre les propriétés des molécules. Elles permettent de comprendre les effets d'interactions **interatomiques** ou **intermoléculaires** (les différents types de liaison chimique, les phénomènes de collision, de diffusion) et les effets d'interaction matière/rayonnement (qui conduisent, à l'échelle macroscopique, aux propriétés optiques des matériaux).

Du point de vue microscopique, plusieurs phénomènes interviennent sous l'effet d'un champ électrique :

- La polarisation électronique due au déplacement et à la déformation du nuage électronique,

- La polarisation atomique ou ionique due aux déplacements des atomes ou des ions, Ces phénomènes sont susceptibles de créer de nombreux dipôles électrostatiques microscopiques. La polarisation est tout simplement la mesure du moment dipolaire microscopique tenant compte du volume microscopique. Si on note le moment dipolaire microscopique ou élémentaire par $d\mathbf{p}$ et le volume élémentaire par dV (ou $d\tau$), on a: [13]

$$P = \frac{dp}{dv} \quad (\text{III.8})$$

Ces notations ne sont pas choisies au hasard, car elles mènent à l'équation qui donne le moment dipolaire électrique d'un objet :

$$p = \iiint p \, dv \quad (\text{III.9})$$

III.6.1 Polarisation et hyper polarisabilité de la matière

La polarisation d'un diélectrique apparaît dans les milieux qui comprennent des charges électriques dites libres. Dans un diélectrique parfait, il n'existe pas de charges électriques libres; il ne présente donc aucune polarisation

L'interaction du champ électrique E d'une onde lumineuse et d'un milieu diélectrique (supposé non magnétique) est gouvernée par la polarisation P . Cette polarisation représente la densité de moment dipolaire électrique par unité de volume et traduit le déplacement des charges faiblement liées du milieu sous l'influence du champ électrique. Lorsque ce champ est suffisamment intense, la réponse du milieu (donc la polarisation) est une fonction non-linéaire de l'excitation «La redistribution spatiale du nuage électronique induit un dipôle qui se superpose au dipôle permanent». On a alors:

$$\mu = \mu_0 + \alpha \times E + \frac{1}{2}\beta E^2 + \frac{1}{6}\gamma E^3 + \dots \quad (\text{III.10})$$

Où le tenseur de polarisabilité α caractérise le premier ordre du dipôle induit. β et γ sont l'hyperpolarisabilité du premier ordre et du deuxième ordre.

III.6.2 Polarisation induite par un champ électrique

Dans le cas où la polarisation est due à un champ électrique \vec{E} appliqué au matériau, on écrit au premier ordre que la polarisation induite est simplement proportionnelle au champ électrique

Dans le cas d'un champ électrique intense, l'approximation précédente ne suffit plus. Les termes d'ordre supérieurs doivent être considérés. C'est le domaine de l'optique non-linéaire.

III.3.3 Moment dipolaire

Un dipôle électrique est constitué de deux charges électriques opposées (+q et -q) placées à une distance d l'une de l'autre (**figure III.2**). Il est caractérisé par son moment dipolaire c'est à dire un vecteur colinéaire à la liaison, orienté de la charge négative vers la charge positive, de norme $\mu = q \cdot d$ exprimée en debye ($1D = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}^{-1}$)

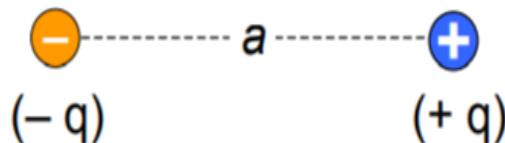


Figure. III.2: Moment dipolaire électrique de deux charges distantes de a

Le moment dipolaire électrique d'un système avec une répartition spatiale de charge $\rho(\vec{r})$ est donné par:

$$\vec{\mu} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \vec{r} \rho(\vec{r}) dv \quad (\text{III .11})$$

Le dipôle permanent μ_0 est le dipôle de la molécule en l'absence de champ électrique. Il est nul pour une particule non polaire. En particulier, c'est le cas de toutes les molécules qui possèdent plus d'un axe de symétrie.

III.7. Quelques phénomènes d'optique non-linéaires

III.7.1. Phénomènes d'optique non linéaire du second ordre :...

L'optique non linéaire est basée sur des processus mettant en jeu dans la matière des phénomènes apparaissant lorsqu'on la sonde à l'aide de sources lumineuses intenses. Avec de telles intensités, la matière peut générer des processus non linéaires, trouvant leur origine dans de nouvelles sources de polarisation électrique. Ces sources de polarisation non linéaires sont à la base des processus tels que la génération du second harmonique (SHG), la génération de fréquence-somme ou différence (SFG ou DFG), qui sont tous des phénomènes du second ordre, c'est-à-dire qu'ils proviennent d'une source de polarisation non linéaire du second ordre du matériau ainsi éclairé. Notre étude sera limitée dans cette thèse au phénomène de doublage de fréquence. Bien que ce dernier, comme tous les phénomènes non linéaires, soit

susceptible de se produire dans n'importe quel matériau, son efficacité dépend fortement des propriétés de symétrie de ce matériau. Il existe d'autres processus optiques non linéaires du deuxième ordre. Citons :

- Somme de fréquence
- Différence de fréquence
- Génération de second harmonique (doublage de fréquence)
- Amplification paramétrique.
- Effet électro-optique (Pockels) Dans ce manuscrit nous limiterons notre étude aux effets du second ordre décrit par la génération de la seconde harmonique [14].

III.7.2 Importance de la symétrie

Un matériau possède la symétrie d'inversion lorsque ses constituants élémentaires responsables de la réponse non linéaire sont invariants par parité : échange des directions d'espace $r \rightarrow -r$. Cette propriété de symétrie est vérifiée par les milieux liquides, gazeux, solides amorphes, et par les cristaux Centro-symétriques appartenant à 11 des 32 classes cristallines.

III.7.3 Doublage de fréquence,

Le doublage de fréquence ou beaucoup plus connue en tant que la génération de seconde harmonique (**GSH**), est un phénomène non linéaire du second ordre qui fait intervenir la susceptibilité linéaire d'ordre 2. Il consiste à générer une onde de pulsation double 2ω à partir d'un rayonnement incident à la pulsation ω . La GSH ne peut avoir lieu que dans des matériaux non Centro symétriques. Dans le cas contraire, pour des raisons de symétrie, le tenseur $\chi^{(2)}$ est nul [15].

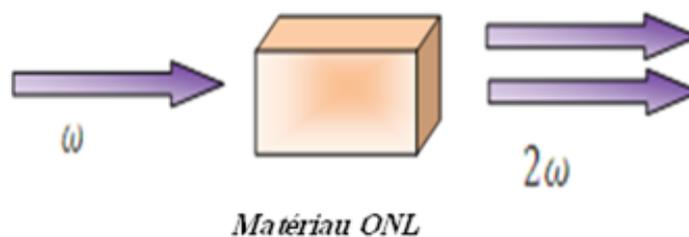


Figure III.3 Principe de la génération de second harmonique

III.7.4 La longueur de cohérence

La longueur de cohérence L_c dans un matériau non linéaire est la longueur de propagation pour laquelle l'intensité de l'onde de seconde harmonique obtenue est maximale. Cette grandeur caractérise la différence de phase entre l'onde libre et l'onde liée, et varie avec l'angle d'incidence. Elle peut également s'exprimer en fonction de la différence des vecteurs d'onde à ω et 2ω , c'est-à-dire

$$\Delta K = k_{2\omega} - 2k_{\omega} \quad (\text{III.12})$$

On a alors :

$$L_c = \frac{2\pi}{\Delta k} = \frac{\lambda}{4(n_{2\omega} - n_{\omega})} \quad (\text{III.13})$$

Avec N_{ω} et $N_{2\omega}$ représentent l'indice de réfraction à l'onde fondamentale et l'harmonique générée respectivement. D'une manière générale, la Longueur r de cohérence des matériaux non linéaires varie de quelques μm à quelque dizaine de μm [16]

III.8. Matériaux pour l'optique non linéaire

III.8.1. Matériaux organique

Un matériau organique est un matériau qui **contient du carbone**. Le bois, les végétaux, le charbon, le pétrole, les êtres vivants possèdent tous cet élément chimique. Ces exemples sont dits **d'origine naturelle** car ils ont tous été créés dans la nature. [17]

Les molécules organiques utilisées pour l'optique non linéaire contiennent généralement une combinaison donneur-accepteur connectée par un pont conjugué. Ce système d'électrons π délocalisés reliant les cycles aromatiques utilisés comme donneurs ou accepteurs, autorise un transfert de charge important entre les groupes à ses extrémités, et par conséquent des moments dipolaires élevés d'états fondamentaux et excités sont possibles. Les moments dipolaires conduisent encore à une hyper polarisabilité élevée du deuxième ordre qui est la condition pour l'utilisation en *ONL*. Ces molécules, aussi appelées chromophores, sont souvent noyées dans une matrice polymérique ou même attachée au squelette du polymère pour fixer leur position et par conséquent assurer la non-Centro symétrie du matériau [18]. Donc ce type de molécules présente généralement un fort moment dipolaire et est appelé « push-pull ». Elles sont des molécules avec des électrons facilement polarisables c'est-à-dire des électrons π

III.8.2. Matériaux inorganiques

Les **composés inorganiques** sont les composés étudiés en chimie inorganique. Très généralement, ce sont des composés qui intègrent d'une manière ou d'une autre, un ou plusieurs atomes métalliques dans leur structure [19].

Les composants *ONL* utilisés actuellement sont essentiellement réalisés à partir de cristaux inorganiques tels que ceux de la famille des borates, phosphates, séléniures, etc....

On connaît un petit nombre de matériaux inorganiques non isotropes, et en particulier non-Centro symétriques, qui possèdent des propriétés non linéaires en optique. La mise en œuvre de ces matériaux inorganiques est souvent difficile, c'est pourquoi on s'est intéressé à des matériaux organiques à propriétés non linéaires, en particulier quand il s'agit de matériaux polymériques, thermoplastiques ou filmogènes.

III.9. Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons une étude généralisée sur l'optique non linéaire (ONL) ainsi que les propriétés optiques non linéaires ONL de matériaux organiques ont été présentées également. Nous avons montré dans cette étude quelques phénomènes, Matériaux (organique, inorganiques) d'optique non-linéaires.



Références bibliographique

- [1] <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00990867> Submitted on 14 May 2014
- [2] <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00351578> Submitted on 9 Jan 2009
- [3] X.Zhu, Y. M. Chen, M. Kamath, R.J.Jeng, J.Kumaret S.K. Tripathy, *Nonlinear Optics*, 4,175,1993.
- [4] R.D.Maker, RW, Terhune, M, Nisenoff, et C.M.Savage. *Phys.Rev.Lett.*, 8,21,1962.
- [5]. M. Born, and E. Wolf, *Principles of optics*, Pergamon Press, Oxford, 5 1986
- [6] A.Yariv, and P. Yeh, *Optical waves in crystals*, Wiley, New York 2003
- [7] H. Triki, A.M. Wazwaz, “Sub-ODE method and soliton solutions for the variable coefficient mKdV equation, *Appl. Math. Comput.* 214 370–373, 2009.
- [8] M.D. Aggarwal, J. Choi, W.S. Wang, K. Bhat, R.B. Lal, A.D. Shield, B.G. Penn, D.O. Frazier, *J. Cryst. Growth* 204 179, 1999.
- [9] Thèse de Doctorat de Hasnaa El Ouazzani pour Propriétés optiques non linéaires du deuxième et troisième ordre de nouveaux systèmes organiques conjugués de type push-pull dans Université d’Angers, Angers, France et Université Chouaib Doukkali El Jadida, Maroc le 18 Juin , p. 13, 2012
- [10] Manfred Wöhlecke, Klaus Betzler and Mirco Imlau, “*Nonlinear Optics*”, Summer Term 2003 University of Osnabrück, rev. 2005.
- [11] Thèse Doctorat en Science de M . Boubir Badreddine pour Modélisation de la propagation des solitons dans un milieu non linéaire dans Univ. Annaba 22 mai, p 6, 2016.
- [12] [file:///C:/Users/pc/Downloads/ONL%20\(3\).pdf](file:///C:/Users/pc/Downloads/ONL%20(3).pdf)
- [13] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Polarisation_\(di%C3%A9lectrique\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Polarisation_(di%C3%A9lectrique))
- [14] [file:///C:/Users/pc/Downloads/ONL%20\(4\).pdf](file:///C:/Users/pc/Downloads/ONL%20(4).pdf)
- [15] Boyd W . *Nonlinear Optics*, Academic Press, 1992 .
- [16] Perez J.P, Carles R, Fleckinger R, *Electromagnétisme*. 2ed .1996, Paris Masson, 1996 .
- [17] G. Maroulis, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 633 (2003) 177.
- [18] C. Samyn, T. Verbiest, and A. Persoons. Second-order nonlinear optical polymers. *Macromolecular Rapid Communications*, 21:1 – 15, 2000 C. Samyn, T. Verbiest, and A. Persoons. Second-order nonlinear optical polymers. *Macromolecular Rapid Communications*, 21:1 – 15, 2000 .
- [19] https://fr.wikipedia.org/wiki/Compos%C3%A9_inorganique.

QUATRIEME

CHAPITRE

*Analyse structurale d'une
molécule 4-bromoveratrole*

IV1. Introduction

La réactivité en chimie est un concept clé parce qu'elle est intimement associée à des mécanismes réactionnels permettant ainsi de comprendre les réactions chimiques et d'améliorer les procédures de synthèse pour obtenir de nouveaux matériaux.

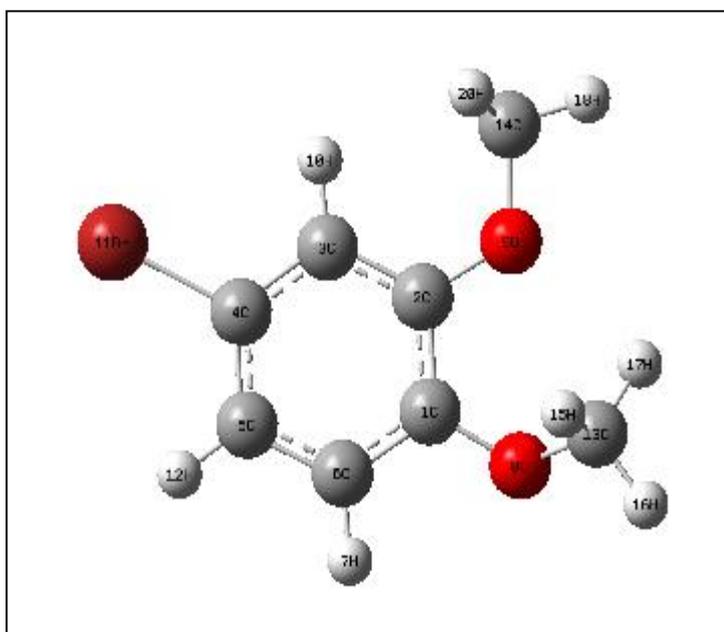
La structure moléculaire du 4-Bromo-2-methoxyanisole a été calculée par le modèle fonctionnel de densité DFT et HF combinée à l'ensemble de base 6-311 + G (d, p). réglée par programme Gaussian. .

IV.2. Méthodes computationnelles

IV.2.1. Optimisation géométrique de la molécule

Le 4-Bromo-2-methoxyanisole (4-bromoveratrole) est obtenu par l'acylation de Friedera Crafts du vétratole avec le catalyseur acide de Lewis $AlCl_3$. Ce composé est hautement réactif dans les réactions de substitution aromatique électrophile Une bromation supplémentaire du vétratole dans l'acide acétique donne le 4-Bromo-2-methoxyanisole. La bromation du vétratole est très rapide et donne principalement l'isomère para-bromo.

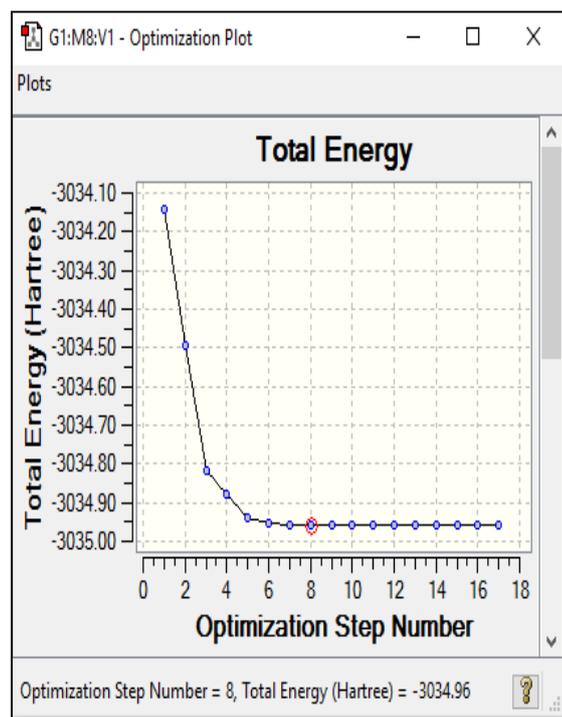
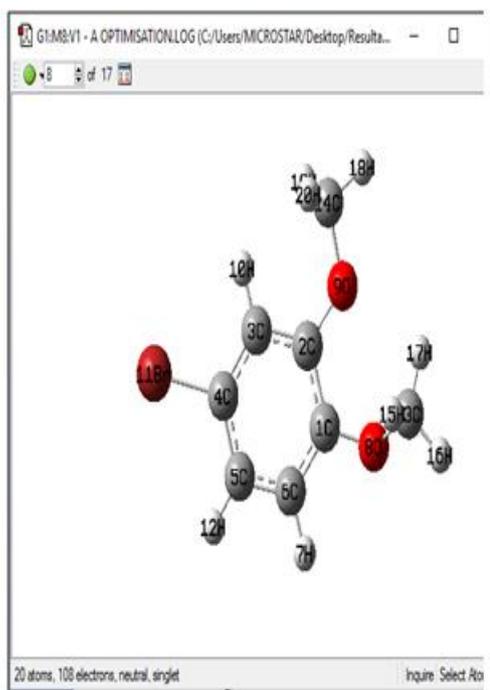
La structure moléculaire de 4-Bromo-2-methoxyanisole est représentée sur la **figure IV.1**



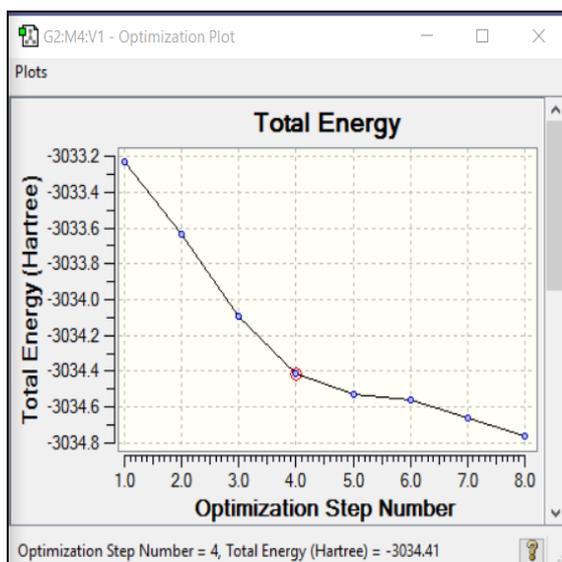
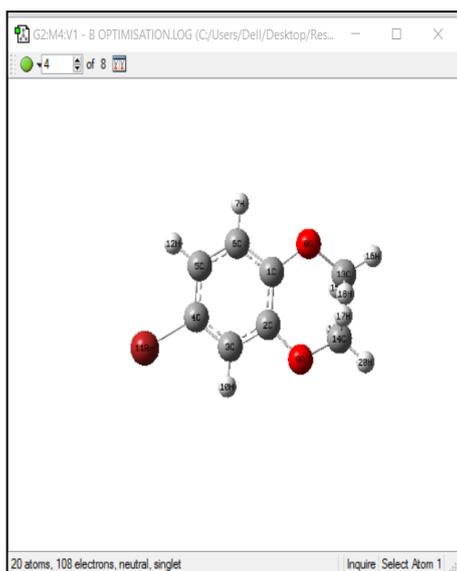
Figures IV.1 : Structure du 4-Bromo-2-methoxyanisole

Chapitre IV Résultats et discussion de l'analyse structurale de 4-Bromo-2-methoxyanisole

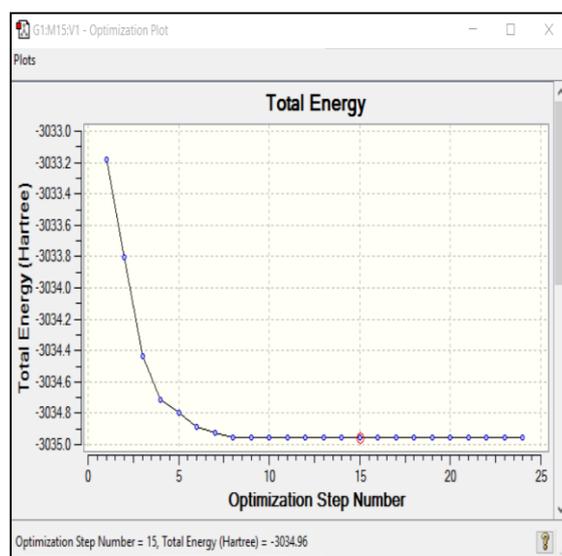
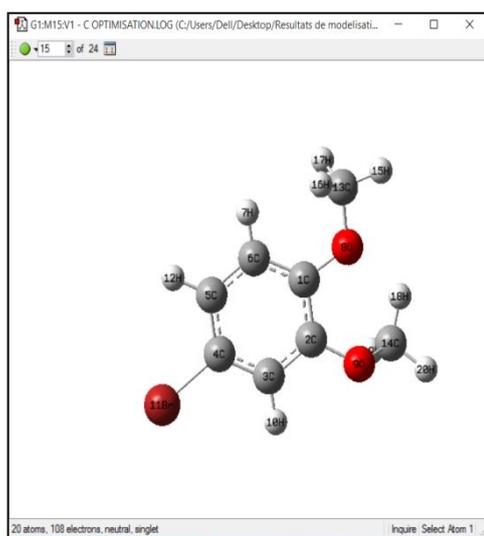
Le côté des deux méthoxy de la molécule de 4-Bromo-2-methoxyanisole lui confère plus de liberté et de souplesse. Cela nous a conduits à suivre une étude rigoureuse des conformations des composés du titre. 36 conformères ont été obtenues par le logiciel Avogadro (voir annexe). Les conformères de même structure et d'énergie sont supprimés et un seul est sélectionné. Les calculs conduisent à quatre conformères (**Figures IV.2**).



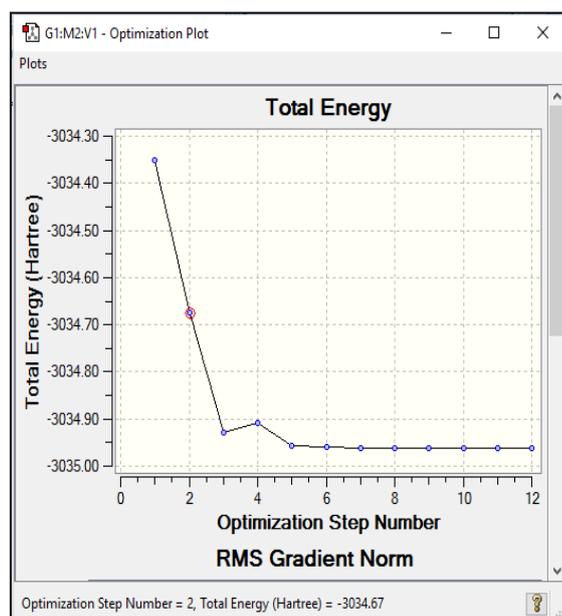
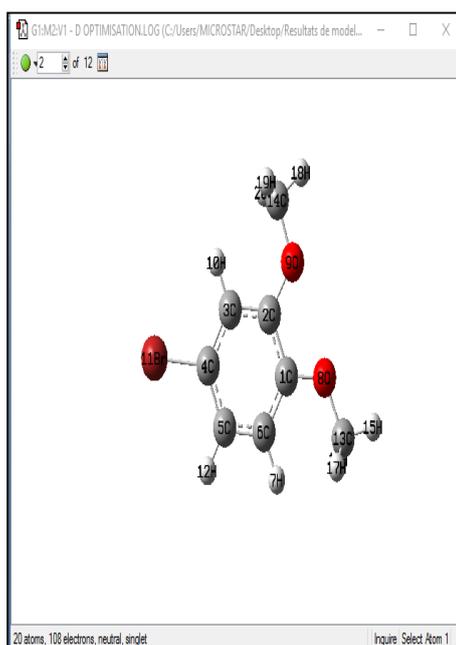
Conformères A



Conformères B



Conformères C



Conformères D

Figures IV.2 : Energie minimale globale des conformères (A, B, C, D) du 4-Bromo-2-methoxyanisole calculée par DFT B3LYP/6-311+G(d,p)

Les énergies minimales globales des différents conformateurs de 4-Bromo-2-methoxyanisole calculées par la méthode DFT sont Hartrees -3034.96, Hartrees, -3034.41 Hartrees-3034.96, Hartrees et -3034.67. Le conformere représenté sur la figure IV.2 (A) est plus stable.

Les paramètres structuraux (les longueurs de liaison et les angles de valence et de torsion) obtenus par les deux méthode DFT et HF et par la base 6-311 + G (d, p) pour 4-Bromo-2-methoxyanisole sont présentés dans le tableau IV. 1.

C-Br exerce une liaison covalente polaire car Br est plus électronégatif que le carbone. Au cours des halogénations, le 4-Bromo-2-methoxyanisole subit une substitution électrophile et l'abaissement du moment dipolaire est dû a l'embrochent d'une seule paire d'électrons d'atome de brome avec le noyau benzénique n-orbital et sa fixation au carbone sp^2 qui retire l'électron près de lui en raison du plus grand caractères abaisse le moment dipolaire lorsqu'il est attaché au carbone hybride sp^3 .

Tableau. IV.1 : Calcul théorique de liaison pour le composé a été déterminée par DFTet Hartree et Fock

	Conformer A			Conformer D		
	Paramètre structurels	HF/6-311+G(d,p)	B3LYP/6-311+G(d,p)	Paramètre structurels	HF/6-311+G(d,p)	B3LYP/6-311+G(d,p)
Bond length (Å ⁰)	C1-C2	1.4131835	1.4116932	C1-C2	1.4040292	1.4056151
	C2-C3	1.3971011	1.3969921	C2-C3	1.3964107	1.3959619
	C3-C4	1.4006145	1.3942041	C3-C4	1.3931708	1.3933824
	C4-C5	1.3930161	1.3868994	C4-C5	1.3875110	1.3869682
	C1-C6	1.3884717	1.3907607	C5-C6	1.3945632	1.3951939
	C6-H7	1.0822449	1.0834476	C6-H7	1.0813423	1.0814562
	C1-O8	1.3747118	1.3651092	C1-O8	1.3527208	1.3537064
	C2-O9	1.3667172	1.3633787	C2-O9	1.3512395	1.3524431
	C3-H10	1.0777186	1.0799787	C3-H10	1.0809743	1.0811473
	C4-Br11	1.3578082	1.9033591	C4-Br11	1.9149269	1.9153891
	C5-H12	1.0800859	1.0816426	C5-H12	1.0825465	1.0824259
	O8-C13	1.4544857	1.4335667	O8-C13	1.4013935	1.4050602
	O9-C14	1.4229159	1.4243047	O9-C14	1.3696374	1.3792366
	C13-H15	0.8605418	1.1070681	C13-H15	1.0898935	1.0900421
	C13-H16	1.0852706	1.0904175	C13-H16	0.7200008	0.8116220
	C13-H17	1.0871596	1.0896640	C13-H17	1.0994267	1.0992525
	C14-H18	1.0937491	1.0874616	C14-H18	1.0026259	1.0202081
	C14-H19	1.0952353	1.0948529	C14-H19	0.7899994	0.8633405
C14-H20	1.0841248	1.0953522	C14-H20	0.6656799	0.7677874	
Bond Angle (°)	C1-C2-C3	119.6168045	119.6765803	C1-C2-C3	119.7467168	119.7355676
	C2-C3-C4	120.5485515	119.7344410	C2-C3-C4	119.9867912	119.9902216
	C3-C4-C5	120.0069748	121.3373842	C3-C4-C5	120.8810414	120.9171625
	C2-C1-C6	118.6077884	119.0350095	C4-C5-C6	119.0430595	119.0211323
	C1-C6-H7	117.3734526	117.766577	C5-C6-H7	119.0231509	118.9949935
	C6-C1-O8	116.5259293	118.0402773	C6-C1-O8	123.8994405	124.0149729
	C1-C2-O9	117.0990013	116.3647459	C1-C2-O9	117.0046671	116.9855248
	C2-C3-H10	120.3451598	120.6436729	C2-C3-H10	120.0804452	120.0774482

Chapitre IV Résultats et discussion de l'analyse structurale de 4-Bromo-2methoxyanisole

	C3-C4-Br11	119.5673467	118.8881249	C3-C4-Br11	119.3281888	119.2897516
	C4-C5-H12	120.5643243	120.9116092	C4-C5-H12	120.6735795	120.6876990
	C1-O8-C13	108.5998092	118.3217855	C1-O8-C13	119.2886116	119.1469036
	C2-O9-C14	110.2902634	119.052438	C2-O9-C14	119.7993795	119.6371618
	O8-C13-H15	118.9869449	110.6808855	O8-C13-H15	105.7759938	105.7526617
	O8-C13-H16	94.6134563	106.0302013	O8-C13-H16	112.5.360358	112.4305092
	O8-C13-H17	79.6676797	111.2244825	O8-C13-H17	112.3598471	112.2294909
	O9-C14-H18	95.9897371	105.7967236	O9-C14-H18	100.2250147	112.2294909
	O9-C14-H19	117.6790838	111.2479733	O9-C14-H19	125.3684890	123.7399003
	O9-C14-H20	117.2902934	111.2966733	O9-C14-H20	117.4321997	116.8694181
Torsional Angle (°)	C1-C2-C3-C4	-1.0319304	-0.7139511	C1-C2-C3-C4	0.0003727	-0.0012008
	C2-C3-C4-C5	-0.743703	-0.1566772	C2-C3-C4-C5	-0.0006084	-0.0006981
	C3-C2-C1-C6	1.5556354	1.0300311	C3-C4-C5-C6	0.0004912	0.0009507
	C2-C1-C6-H7	179.2143057	179.3310307	C4-C5-C6-H7	-179.9975246	-179.9945839
	C5-C6-C1-O8	-177.0316621	-176.6767265	C5-C6-C1-O8	179.9964806	179.9933888
	O8-C1-C2-O9	-0.6359207	-1.3051108	O8-C1-C2-O9	-0.0005091	0.0058814
	C1-C2-C3-H10	-179.3472113	-179.3100232	C1-C2-C3-H10	-179.9973598	179.9974337
	C2-C3-C4-Br11	-179.7850992	-179.8716326	C2-C3-C4-Br11	-179.9973722	-179.9967711
	C3-C4-C5-H12	-179.7537519	-179.7946809	C3-C4-C5-H12	-179.9975081	-179.9958899
	C6-C1-O8-C13	-130.2307379	-128.0212570	C6-C1-O8-C13	0.0930302	0.0758543
	C1-C2-O9-C14	-173.5361538	-173.0994304	C1-C2-O9-C14	177.8687394	177.8514301
	C1-O8-C13-H15	12.6903951	38.6580691	C1-O8-C13-H15	179.9982391	-179.9229554
	C1-O8-C13-H16	160.5485191	156.2495581	C1-O8-C13-H16	61.7044561	61.6417330
	C1-O8-C13-H17	-76.8975789	-84.0320837	C1-O8-C13-H17	-61.9874660	-62.0598748
	C2-O9-C14-H18	172.3358896	173.0468095	C2-O9-C14-H18	178.3544137	178.8347504
	C2-O9-C14-H19	-113.0891977	-67.4572794	C2-O9-C14-H19	75.3549339	74.6934847
	C2-O9-C14-H20	57.6069566	54.2790037	C2-O9-C14-H20	-57.0975406	-56.9904545

IV.2.2. Analyse vibratoire

La symétrie de la molécule est considérée comme C₁. Tous les 54 modes normaux de vibrations, du composé étudié, sont IR et Raman actif. Tous les calculs ont été effectués en ajoutant la fonction de polarisation d sur les atomes lourds et la fonction de polarisation p, en plus de l'ensemble de base de valence triple split (6-311 + G (d, p)), pour un meilleur traitement des liaisons polaires du brome et groupe méthyle.

Les fréquences calculées sont mises à l'échelle (Scaled) de 0,890 pour HF Pour B3LYP, le facteur d'échelle [1] est 0,942. Les contributions vibrationnelles détaillées des modes fondamentaux de 4-Bromo-2-methoxyanisole ainsi que l'intensité IR calculée, l'activité Raman et les descriptions du mode normal sont rapportées dans le **tableau IV.2**.

Les vibrations d'élongation C-H aromatiques se trouvent normalement [2,3] entre 3100 et 3000 cm⁻¹. Dans cette région, les bandes ne sont pas affectées de manière sensible par la nature des substituants. Le C-H aromatique présent dans le cycle benzénique du composé étudié donne des bandes à 3081 cm⁻¹ 3002 cm⁻¹ dans IR et à 3091, 3021 cm⁻¹ dans le spectre Raman.

Les modes de flexion dans le plan aromatique C-H du benzène et de ses dérivés sont observés [4] dans les 1300-1000 cm⁻¹. Ces modes sont observés à 1253cm⁻¹ dans la région IR et les fréquences correspondantes sont obtenues dans le Raman à 1280 et 1220 cm⁻¹. Le mode de flexion hors-plan C-H des dérivés du benzène est observé [4] dans la région 1000-600 cm⁻¹. Les vibrations de flexion C-H aromatiques hors-plan sont assignées aux bandes observées à 840 et 798 cm⁻¹ dans le spectre IR et 820 cm⁻¹ dans le spectre IR Raman.

Les vibrations d'élongations C-O sont attribuées à 1397, 1351, 1326 et 1296 cm⁻¹ en FTIR et 1320 cm⁻¹, 1407 cm⁻¹ dans la région FT Raman [5]. Les vibrations d'élongations C-O calculées avec le niveau B3LYP montrent une gamme de fréquences légèrement inférieure à celle des résultats expérimentaux. Des vibrations dans le plan et dans le plan C-O sont également attribuées, qui sont en excellent accord avec les valeurs calculées aux deux méthodes. En outre, ils sont en bon accord avec les valeurs de la littérature [6,7].

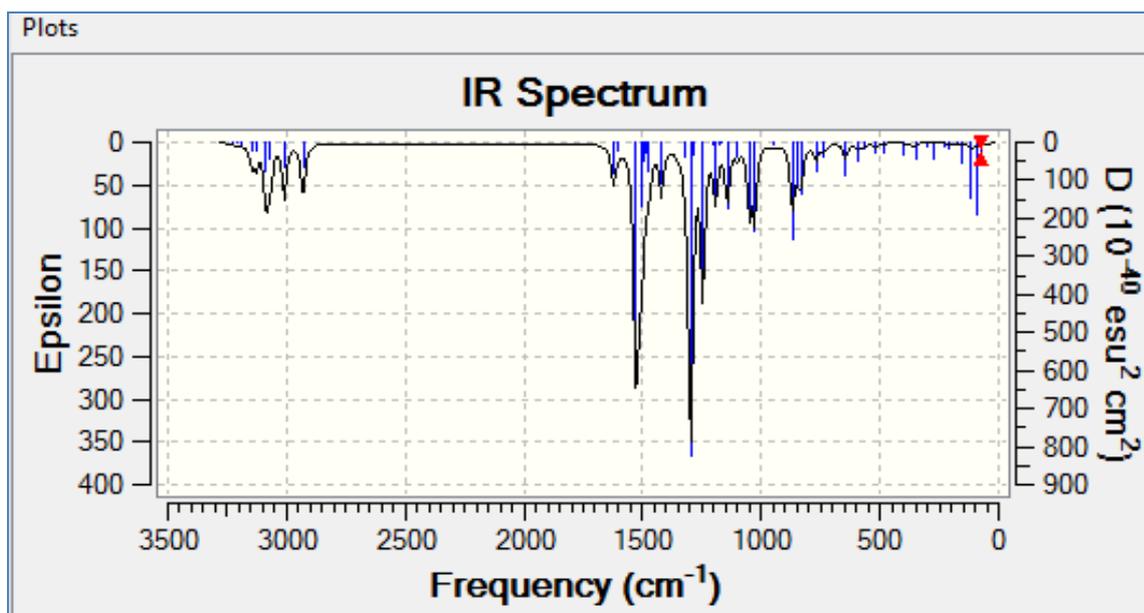
Les vibrations d'étirement aromatique C-C donnent lieu à des bandes caractéristiques à la fois dans les spectres IR et Raman observés dans la gamme spectrale 1689-1464 cm⁻¹ [8]. Les bandes IR sont de 1689, 1630, 1590 cm⁻¹ et les bandes Raman sont de 1680, 1575 cm⁻¹ [9,10]. Parmi ces bandes, une forte à 1590 cm⁻¹ dans les spectres IR et Raman, respectivement [11]. Les bandes calculées au niveau B3LYP et HF dans la même région sont

en excellent accord avec les observations expérimentales des spectres FTIR et FT Raman du 4-Bromo-2-methoxyanisole.

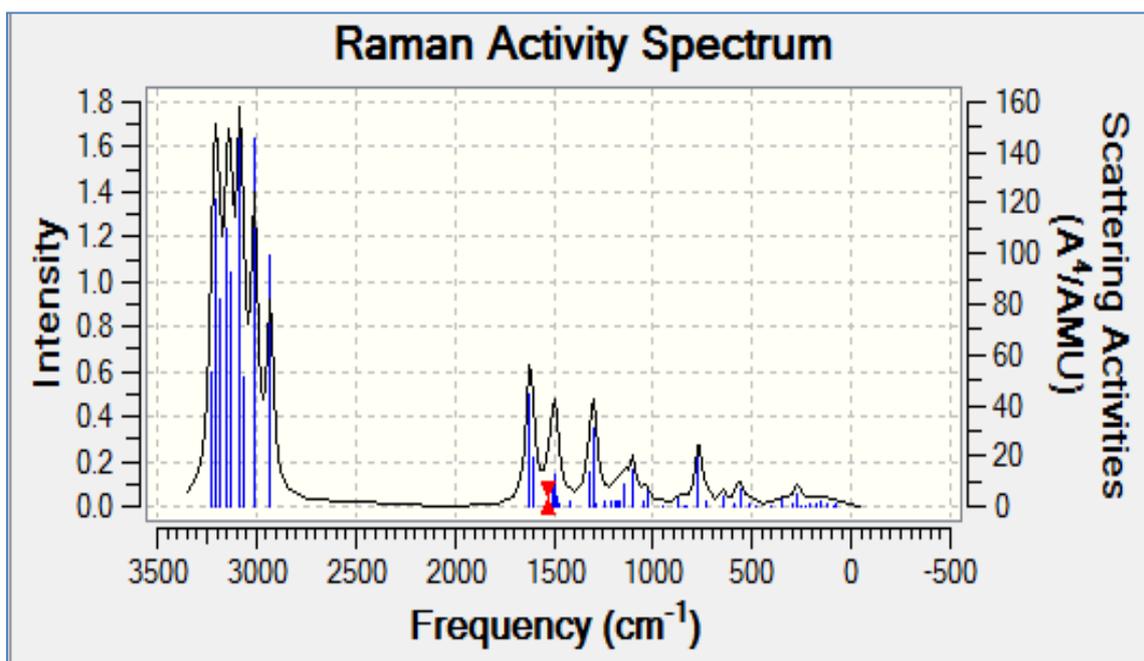
La molécule-titre considérée possède deux groupes CH₃ dans la chaîne de substitution latérale. Pour les assignations de fréquences de groupe CH₃, neuf vibrations fondamentales peuvent être associées à chaque groupe CH₃. Trois élongations, trois flexions, deux modes de basculement et un mode de torsion unique décrivent le mouvement du groupe méthyle. Pour CH₃ symétrique, la fréquence d'élongations est établie à 3002, 2956 cm⁻¹ dans FTIR et 2952 cm⁻¹ dans FT Raman pour 4-Bromo-2-methoxyanisole. La fréquence d'étalement dans le plan CH₃ est assignée à 2934 et 2838 cm⁻¹ dans FT-IR et 2835 cm⁻¹ dans FT Raman et CH₃ fréquence d'élongation hors plan apparaît à 2700 et 2609 cm⁻¹ dans FTIR et 2600 cm⁻¹ à FT Raman. [12,13]

Nous avons observé le mode de déformation de méthyle symétrique à 1455 et 1441 cm⁻¹ dans FTIR. Les bandes à 1464 cm⁻¹ dans FTIR et 1475 cm⁻¹ dans Raman sont attribuées à la flexion en plan CH₃ et les bandes à 1178 et 1135 cm⁻¹ à FTIR et 1180 cm⁻¹ à FT Raman sont attribuées à CH₃. Modes de flexion hors plan. Les bandes obtenues à 912 cm⁻¹ dans FTIR et 950 cm⁻¹ dans FT Raman sont affectées balancement en plan et 854 cm⁻¹ dans FTIR et 890 cm⁻¹ dans FT Raman sont affectés comme balancement hors-plan. L'attribution de la bande à 230 et 170 cm⁻¹ dans Raman est attribuée aux modes de torsion du méthyle.

Une forte absorption caractéristique due à la vibration d'élongation C-Br est observée lorsque la position de la bande est influencée par des atomes ou groupes voisins, plus l'atome d'halogénure est petit, plus l'influence du voisin est importante. Selon ces premiers rapports, la vibration d'élongation C-Br donne généralement forte bande dans la région 650-485 cm⁻¹ [14,15]. Pour 4-Bromo-2-methoxyanisole, la bande est observée à 510 cm⁻¹ est assignée pour l'élongation C-Br. Les bandes Raman sont affectées à 130 cm⁻¹ et 310 cm⁻¹ pour les vibrations de flexion C-Br dans le plan et hors plan, respectivement, dans lesquelles C-CH₃ est couplé [16,17]. L'influence d'autres substitutions sur les bandes d'étirement et de déformation C-Br est significative dans 4-Bromo-2-methoxyanisole.



Figures IV.3 : Spectre FT-IR 4-Bromo-2-methoxyanisole calculées par DFT B3LYP / 6-311 + G (d, p)



Figures IV.4 : Spectre FT-Raman 4-Bromo-2-methoxyanisole calculées par DFT B3LYP / 6-311 + G (d, p)

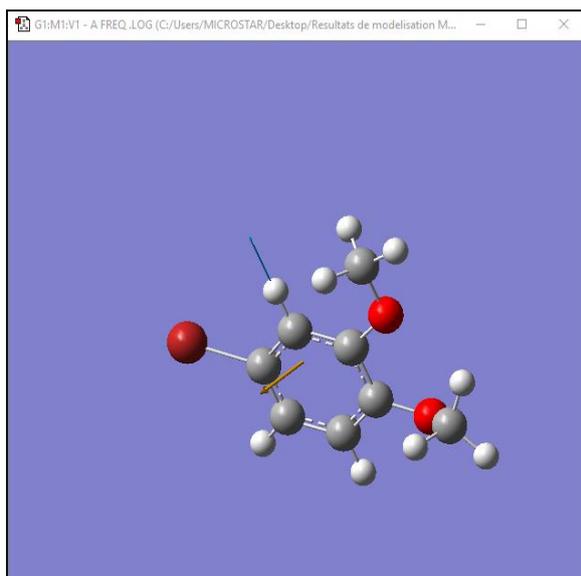


Figure. IV.5: Mode de vibration d'élongation $\nu(\text{C-H})$. $3224,03\text{Cm}^{-1}$

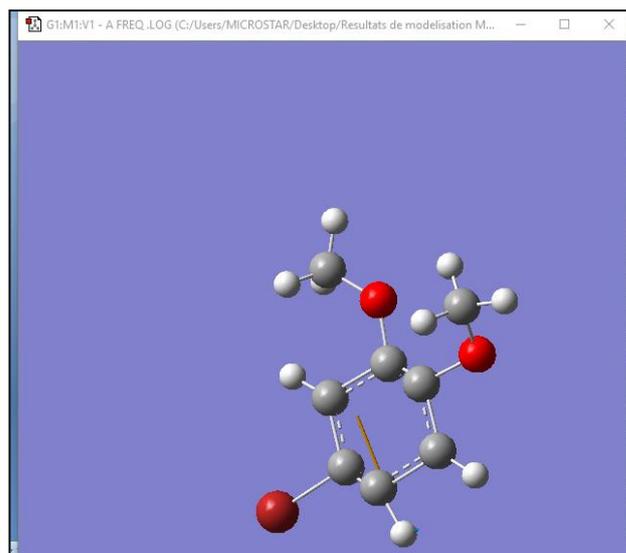


Figure. IV.7: Mode de vibration d'élongation $\nu(\text{C-C})$. $1606.344,03\text{Cm}^{-1}$

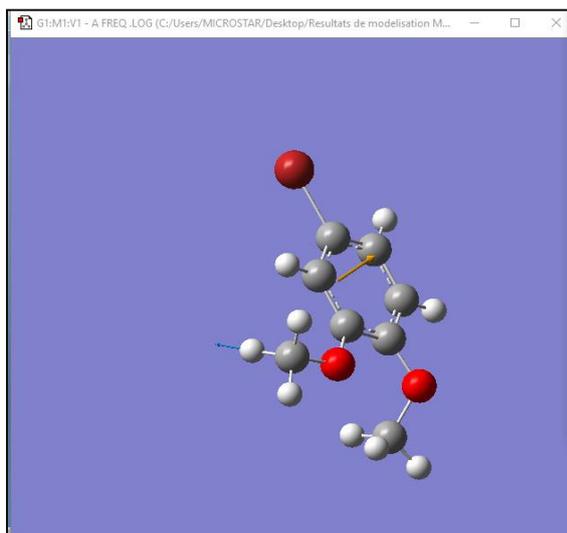


Figure. IV.6: Mode de vibration d'élongation μCH_3 ips $3067.29, \text{Cm}^{-1}$

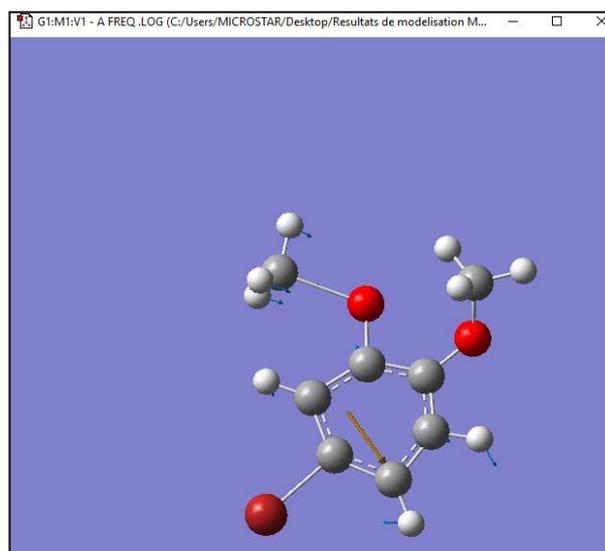


Figure. IV.8: Mode de vibration Rasynd 1050.57Cm^{-1}

Tableau. IV.2 : Attributions vibrationnelles des modes fondamentaux de FTIR du 4-Bromo-2-methoxyanisole (conformere A) calculées par HF et B3LYP / 6-311 + G (d, p) et leurs comparaison avec les résultats expérimentales [18]

Fréquences observé		Calculées (nos résultats)				assignement
FTIR	FT-Raman	B3LYP/6-311+G(d,p)		HF/6-311+G(d,p)		
		Unscaled	Scaled	Unscaled	Scaled	
-	3130(vw)	3224,03	3037,03	5971.38	5314.52	ν CH
3081(m)	3091(m)	3208,88	3022,76	3327.9	2961.83	ν CH
-	3021(vw)	3189,24	3004,26	3316.42	2951.61	ν CH
3002(s)	-	3147,68	2965,11	3298.16	2935.36	ν CH3ss
2956(m)	2952(w)	3128,45	2946,99	3276.92	2961.45	CH3ssν
2934(vw)	-	3085,76	2906,78	3256.14	2897.96	ν CH3ips
2838(m)	2835(m)	3067,29	2889,38	3170.27	2821.54	ν CH3ips
2700(vw)	-	3009,96	2835,38	3153.86	2806.93	ν CH3 ops
2609(vw)	2600(vw)	2930,18	2760,22	2984.32	2656.04	ν CH3 ops
1689(vw)	1680(vw)	1624,65	1530,42	2514.26	2237.69	ν CC
1630(vw)	-	1606,34	1513,17	1734.1	1543.34	ν CC
1590(vs)	-	1527,53	1438,93	1677.54	1493.01	ν CC
-	1575(m)	1520,48	1432,29	1672.84	1488.82	ν CC
-	-	1507,39	1419,96	1671.76	1487.86	CH3opb
-	-	1506,48	1419,1	1617.6	1439.66	CH3opb
-	1475(m)	1492,49	1405,92	1594.03	1418.68	CH3ipb
1464(w)	-	1490,07	1403,64	1580.64	1406.76	CH3ipb
1455(w)	-	1483,41	1397,37	1500.55	1335.48	CH3spdef
1441(m)	-	1472,18	1386,79	1487.41	1323.79	CH3spdef
1397(w)	1407(w)	1420,95	1338,53	1471.05	1309.23	ν CO
1351(m)	-	1320,21	1243,63	1417.14	1261.25	ν CO
1326(vs)	1320(vs)	1297,83	1222,55	1349.88	1201.39	ν CO
1296(w)	-	1286,7	1212,07	1284.44	1143.15	ν CO
-	1280(m)	1246,6	1174,29	1226.31	1091.41	δ CH
1253(m)	-	1206,32	1136,35	1205.94	1073.28	δ CH
-	1220(vw)	1193,22	1124,01	1135.9	1010.95	δ CH
1178(vs)	1180(w)	1175,65	1107,46	1091.17	971.14	CH3opb
1135(vs)	-	1166,89	1099,21	1082.72	963.62	CH3opb
-	1120(m)	1143,01	1076,71	1050.6	935.03	R trigid
1036(vvs)	-	1102,31	1038,37	1022.64	910.14	Rasymd
1026(m)	-	1050,57	989,63	968.6	862.05	Rasymd
-	950(vw)	1028,27	968,63	958.31	852.89	CH3ipr
912(vw)	-	950,99	895,83	943.97	840.13	CH3ipr
-	890(m)	869,34	818,91	930.26	827.93	CH3opr
854(s)	-	845,74	796,68	829.34	738.11	CH3opr
840(vw)	-	830,96	782,76	799.94	711.94	γCH
-	820(vw)	769,79	725,14	766.64	682.30	γCH
798(s)	740(vvs)	734,51	691,9	926.23	557.34	γCH
764(s)	720(vw)	644,62	607,23	598.25	532.44	δ CO
-	-	588,75	554,6	593.42	528.14	t Rasymd
-	620(m)	561,21	528,65	554.81	493.78	tRtrigid
640(vw)	-	517,79	487,75	466.3	415.007	δ CO
624(vs)	520(vw)	485,43	457,27	384.73	342.40	tRtrigid
550(m)	510(m)	401,21	377,93	359.26	319.74	ν CBr
-	-	349,39	329,12	466.3	415.007	tRasymd
-	420(m)	301,02	283,56	384.73	342.40	γ CO
450(vw)	360(m)	269,38	253,75	359.26	319.74	γ CO
-	320(m)	254,78	240,002	346.96	308.79	CH3 opr
-	310(vs)	230,72	217,33	249.68	222.21	δ CBr
-	230(vs)	208,88	196,76	186.56	166.03	tCOCH 3
-	170(s)	175,69	165,49	118.96	105.87	tC-OCH3
-	130(s)	151,88	143,07	-	-	γCBr
-	-	117,29	110,48	-	-	CH 3 opr
-	-	105,26	99,15	-	-	tC-CH3
-	-	90,58	85,32	-	-	CBr
-	-	73,69	69,41	-	-	CH opb

IV.2.3. Analyse NBO (Orbitales naturelles Orbital)

L'analyse NBO est une méthode efficace pour étudier la liaison intra et intermoléculaire. Il est également une base pratique pour l'étude du transfert de charge ou des interactions conjuguales dans le système moléculaire [19]. L'analyse NBO explique l'interaction conjuguative dans les systèmes moléculaires.

Quelque orbitale donneur, ou accepteur d'électrons et l'énergie d'interaction de stabilisation en résultant de la théorie de la micro-perturbation du second ordre sont rapportés [20,21]. Plus la valeur $E^{(2)}$ est importante, plus l'interaction entre les donneurs d'électrons est forte et plus l'étendue de la conjugaison de l'ensemble du système est grande.

La délocalisation de la densité d'électrons entre les orbitales NBO de type de Lewis occupé (liaison ou doublet) et absolument inoccupé (antiliant ou Rydberg) les orbitales de non Lewis NBO correspondent à une interaction d'un accepteur donneur stables. Plus la tendance du donneur d'électrons à l'accepteur d'électrons est importante et plus la conjugaison du système entier est grande [22].

Une analyse NBO a été réalisée sur la molécule titre au niveau DFT / B3LYP / 6-311 + G (d, p) afin d'élucider les transferts de charges ou l'interaction conjuguative, la réhybridation intramoléculaire et la délocalisation de la densité électronique au sein de la molécule. L'analyse de la théorie des perturbations de deuxième ordre de la matrice de Fock dans la base de la molécule montre que les interactions hyper conjuguatives intramoléculaires fortes qui sont présentées dans le **tableau IV.3**.

L'interaction entre le doublet libre de O8 et l'anti-liaison C2-C3 se traduit par une énergie de stabilisation de 27,828 kJ / mol (6.65 kcal / mol), ce qui indique une délocalisation plus importante. Les interactions intéressantes dans la molécule étudié ayant LP2O9 et LP3Br11 avec celle de l'anti-liaison C2-C3 et C4-C5, aboutissent à la stabilisation de 28.60 et 9,90 kcal / mol, respectivement. Cette interaction élevée autour de l'anneau peut induire une grande bioactivité dans la molécule.

L'interaction intramoléculaire est formée entre le recouvrement d'orbital de la liaison π (C1 –C6) et π^* (C4- C5), ce qui entraîne un transfert de charge intramoléculaire provoquant la stabilisation du système. L'interaction π (C1 –C6) et π^* (C4- C5), donne l'énergie de stabilisation élevée de 83,552 kJ / mol (19.96 kcal / mol) (**tableau IV.3**).

L'hybridation des atomes et le poids de chaque atome dans chaque liaison de paire d'électrons localisée sont calculés dans la structure de Lewis. Le NBO de la liaison σ (O8-C13) est formé à partir d'un $sp^{2.66}$ hybride sur l'oxygène interagissant avec $sp^{3.56}$ hybride sur carbone, qui est représenté par l'équation suivante:

$$\sigma(\text{O8-C13}) = 0.8288Sp^{2.66} + 0.5595SP^{3.56} \quad (1)$$

L'hybride $sp^{2.66}$ sur l'oxygène a 72.64% de caractère p et $sp^{3.56}$ hybride sur carbone a 77.84% de caractère p. Un hybride sp^3 est idéalisé à 75% de caractères p. La liaison $\sigma(\text{O8-C13})$ correspond alors au concept qualitatif d'hybrides sp^3 en interaction. En Eq. (1), les deux coefficients 0,8288 et 0,5595 sont des coefficients de polarisation. Les tailles de ces coefficients montrent l'importance des deux hybrides dans la formation de la liaison. Une valeur plus élevée du pourcentage de NBO sur chaque hybride conduit à une électro négativité plus élevée.

Tableau. IV.3 :Analyse de la théorie des perturbations de deuxième ordre de la matrice de Fock en fonction du NBO

Donneur i	Type	ED	Accepteur j	Type	ED	$E^{(2)a}$ [Kcal/mol]	E(j)- E(i) ^b [a.u.]	F_{ij}^c [a.u.]
C1-C2	σ	1.97145	C1-C6	σ^*	0.02277	3.30	1.28	0.058
			C2 - C3	σ^*	0.02745	3.74	1.26	0.061
C1-C6	σ	1.97386	C1-C2	σ^*	0.04025	3.40	1.24	0.058
			C2-O9	σ^*	0.02653	3.15	1.06	0.052
C1-C6	π	1.67777	C2-C3	π^*	0.39418	20.90	0.28	0.069
			C4-C5	π^*	0.40381	19.96	0.28	0.068
C2-C3	σ	1.96922	C1-C2	σ^*	0.04025	3.81	1.25	0.062
			C1-O8	σ^*	0.02522	3.30	1.08	0.053
			C3-C4	σ^*	0.02527	4.15	1.28	0.065
C3-C4	σ	1.97675	C2-C3	σ^*	0.02745	3.30	1.28	0.058
			C2-O9	σ^*	0.02653	3.74	1.08	0.057
			C4-C5	σ^*	0.02558	3.37	1.31	0.059
C4-C5	π	1.71226	C1-C6	π^*	0.35895	18.32	0.30	0.067
			C2-C3	π^*	0.39418	17.78	0.29	0.066
O8	LP ₁	1.95523	C1-C2	σ^*	0.04025	6.65	1.04	0.074
O8	LP ₂	1.95523	C1-C2	σ^*	0.04025	1.78	0.87	0.036
O8	LP ₂	1.88851	C13-H15	σ^*	0.01612	4.48	0.70	0.051
O9	LP ₁	1.96053	C13-H17	σ^*	0.01850	4.88	0.74	0.055
O9	LP ₂	1.84615	C2-C3	σ^*	0.39418	28.60	0.34	0.094
Br11	LP ₃	1.94053	C4-C5	σ^*	0.02558	9.90	0.31	0.054

$E^{(2)a}$ signifié énergie d'interaction hyper-conjugative (énergie de stabilisation).

E(j)-E(i)^b :Différence d'énergie entre les orbitales NBO donneur et accepteur i et j.

F (i, j)^c : est l'élément matriciel de Fock entre les orbitales NBO i et j.

IV.2.4. Charges atomique de Mulliken

Le moment dipolaire reflète la distribution de la charge moléculaire et est donné comme un vecteur en trois dimensions .Par conséquent, il peut être utilisé comme descripteur pour représenter le mouvement de charge à travers la molécule. La direction du vecteur du moment dipolaire dans une molécule dépend des centres des charges positives et négatives. Les moments dipolaires sont strictement déterminés pour les molécules neutres. Pour les systèmes chargés, sa valeur dépend du choix de l'origine et de l'orientation moléculaire.

Le calcul de charge atomique de Mulliken a un rôle important dans l'application de calculs chimiques quantiques au système moléculaire en raison des charges atomiques affectent le moment dipolaire, la polarisabilité moléculaire, la structure électronique et plus beaucoup de propriétés des systèmes moléculaires. Les distributions de charges calculées par Mulliken [23]et les méthodes NBO pour la géométrie d'équilibre du composé étudié sont listées dans le **tableau IV.4** .

Les charges atomiques de Mulliken et NBO calculées par la méthode DFT la base B3LYP / 6-311+G (d, p) sont représentés dans le tableau IV.4. Il est intéressant de mentionner que les charges atomiques de Mulliken des atomes de carbone C3 C4 C5 C6 de la molécule étudiée deviennent plus positives, alors que leurs charges atomiques naturelles montrent des valeurs négatives. Le résultat ci-dessus montre que les charges atomiques naturelles (NBO) sont plus sensibles aux changements dans la structure moléculaire que les charges nettes de Mulliken.

L'oxygène a une charge de valeur négative maximale pour les deux conformères et avec les deux modèles DFT et HF. La charge atomique de Mulliken de Br est négative alors que les charges Natural (NBO) du Br est positif, ce qui confirme la sensibilité charges atomiques naturelles (NBO) aux changements dans la structure moléculaire .Les valeurs positives maximales sont obtenues pour C2 C6.

Tableau. IV.4 : Répartition des charges calculée par Mulliken et l'orbitale de liaison naturelle (NBO)

	Conformere A			Conformere D		
	Atomes	charges atomiques Mulliken	charges Naturelles (NBO)	Atomes	charges atomiques Mulliken	charges Naturelles (NBO)
DFT B3LYP/6- 311+G(d,p)	C1	-0.814787	0.27799	C1	-0.405589	0.28742
	C2	0.194271	0.29512	C2	-0.414897	0.30687
	C3	-0.007358	-0.3558	C3	0.168978	-0.30416
	C4	0.296231	-0.10869	C4	0.401267	-0.11288
	C5	-0.446465	-0.24477	C5	-0.671904	-0.24180
	C6	0.489357	-0.20876	C6	0.512671	-0.26511
	H7	0.136484	0.22384	H7	0.127281	0.21376
	O8	-0.195709	-0.56433	O8	-0.230158	-0.51957
	O9	-0.184881	-0.54342	O9	-0.229525	-0.50115
	H10	0.141461	0.22737	H10	0.136816	0.22357
	Br11	-0.148633	0.06402	Br11	-0.159200	0.05419
	H12	0.142078	0.22389	H12	0.139248	0.22208
	C13	-0.275244	-0.20052	C13	-0.063502	-0.11106
	C14	-0.230564	-0.20818	C14	0.080477	-0.12821
	H15	0.133305	0.16746	H15	0.148113	0.18052
	H16	0.147789	0.18137	H16	0.086653	0.10027
	H17	0.157907	0.18263	H17	0.127936	0.15393
	H18	0.162959	0.19345	H18	0.131303	0.17662
	H19	0.151159	0.17395	H19	0.091072	0.15315
	H20	0.151240	0.17317	H20	0.022958	0.11156

IV.2.5. Potentiel électrostatique moléculaire

Le potentiel électrostatique moléculaire (MESP) en un point dans l'espace autour d'une molécule donne une indication de l'effet électrostatique net produit à ce point par la distribution de charge totale (électron + noyaux) de la molécule et corrèle avec les moments dipolaires, l'électronégativité, la charge la réactivité chimique de la molécule. Il fournit une méthode visuelle pour comprendre la polarité relative de la molécule. Ainsi, MESP sert de quantité utile pour expliquer la liaison hydrogène, la réactivité et la relation structure-activité de la molécule, y compris les biomolécules et les médicaments [24,25]

Les différentes valeurs du potentiel électrostatique à la surface sont représentées par des couleurs différentes; le rouge représente les régions du potentiel électrostatique le plus négatif, ce qui correspond à une attraction du proton par la densité électronique concentrée dans la molécule; le bleu représente les régions de potentiel électrostatique le plus positif et le vert représente les régions de potentiel zéro. De telles surfaces potentielles électrostatiques ont été tracées pour 4-Bromo-2-methoxyanisole par DFT / 6-311G + (d, p). Les projections de ces surfaces le long du plan moléculaire sont représentées sur la **figure IV.9**.

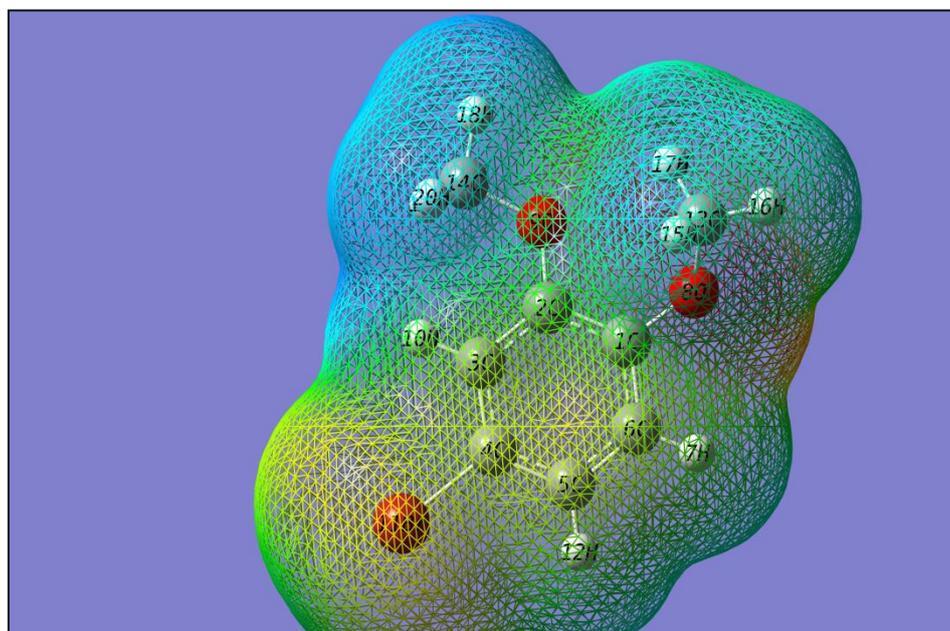


Figure. IV.9 : Potentiel électrostatique moléculaire cartographié sur la surface d'isodensité de la molécule de 4-Bromo-2-methoxyanisole calculée au niveau de la théorie B3LYP / 6-311 + G (d, p)

La valeur du potentiel électrostatique est en grande partie responsable de la liaison du substrat à ses sites récepteur de liaison puisque le récepteur et les légendes correspondantes se reconnaissent à leur surface moléculaire [26,27] La zone de potentiel électrostatique élevé, neutre et faible est déterminée pour 4-Bromo-2-methoxyanisole.

A partir de la courbe MESP telle que représentée sur la **figure IV.5**, on peut voir que le site correspondant au noyau benzénique est très actif et peut jouer un rôle important dans l'activité du 4-Bromo-2-methoxyanisole, alors que les sites correspondant à l'atome de brome sont légèrement actifs.

IV.2.6. Orbitales moléculaires de Frontiere (FMO)

L'orbital moléculaire de frontière détermine la manière dont la molécule interagit avec les autres espèces. L'énergie de l'HOMO est directement liée au potentiel d'ionisation, l'énergie de l'LUMO est directement liée à l'affinité électronique. La différence d'énergie entre les orbitales, HOMO et LUMO est appelée le gap énergétique qui est la stabilité importante de la structure [28,29]. Les orbitales HOMO et LUMO contribue à caractériser la réactivité et la stabilité cinétique de la molécule [30]. Une molécule avec une faible énergie de gap est plus polarisée et est connue sous le nom de molécule molle. Récemment, l'écart énergétique entre HOMO et LUMO a été utilisé pour prouver la bio-activité du transfert de charges intramoléculaires (TIC) [31,32]

Une molécule à faible écart orbitaire frontalier est généralement associée à une forte réactivité chimique et à une faible stabilité cinétique. L'énergie de gap a été trouvée $\Delta E = 5.483\text{e V}$.

Tableau IV.5 : Paramètres énergétiques de 4-Bromo-2-methoxyanisole calculée au niveau de la théorie B3LYP / 6-311 + G (d, p)

Energie (u a)	E_{HOMO}		E_{LUMO}	
	A	B	A	B
	-0.22658	-0.21618	-0.02504	-0.01924
Energie (eV)	-6.165	-5.880	-0.681	-0.523328
$\Delta E_{gap}(eV) = E_{LUMO} - E_{HOMO}$	5.483 eV		5.356 eV	

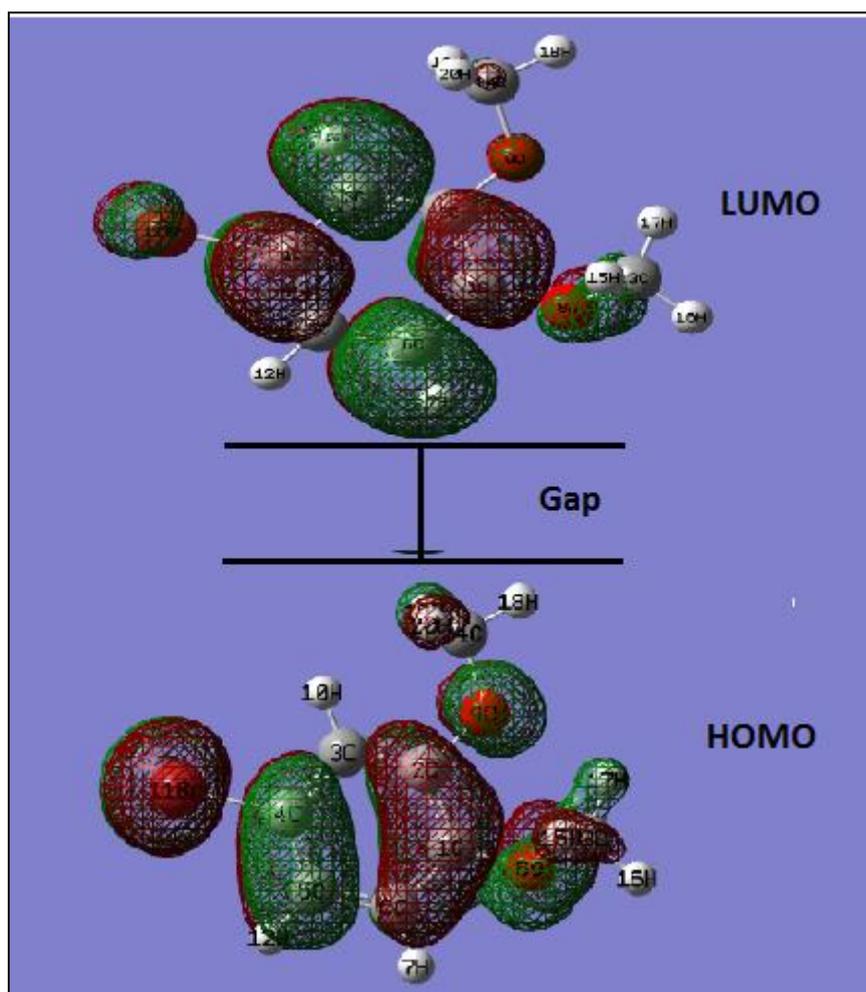


Figure. IV.10: Surfaces orbitales moléculaires et énergies de HOMO et LUMO de 4-Bromo-2-methoxyanisole obtenue par DFT/B3LYP / 6-311+G (d, p)

IV.2.7. Effets optiques non linéaires (NLO)

Afin d'étudier les relations entre la génération de photo courants, les structures moléculaires et NLO, les polarizabilités et les hyperpolarizabilités de 4-Bromo-2-methoxyanisole ont été calculées en utilisant deux méthodes, en fonction de l'approche par champ fini. L'hyperpolarisation de premier ordre (β) de la molécule de titre avec les paramètres μ , α , α_0 apparentées sont rapportées dans le **tableau IV.6**.

La **figure IV.11** montre des histogrammes des moments dipolaires qui ont été obtenue par les deux méthodes : DFT et ab initio "HF". La méthode de DFT, permet d'avoir la plus grande valeur du moment dipolaire en contrepartie la valeur minimal a été obtenue par HF (**tableau IV.6**).

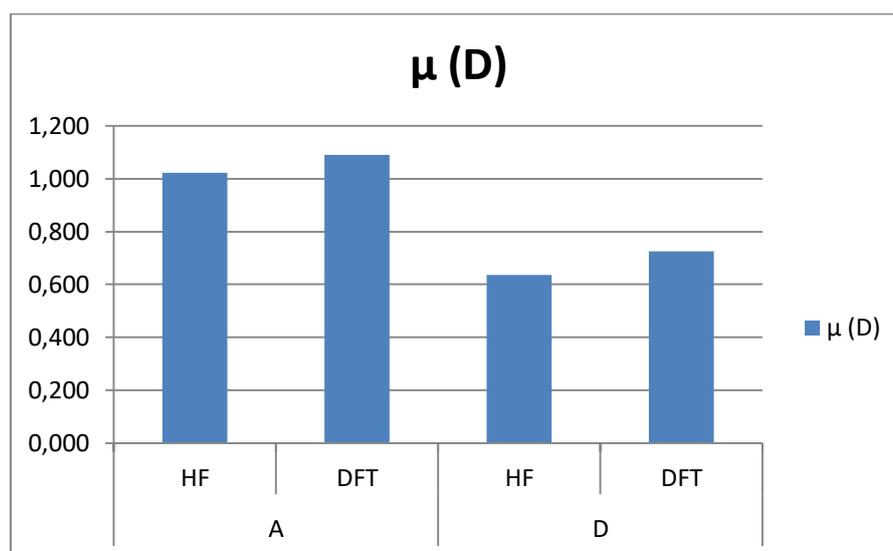


Figure IV.11 : Variation du moment dipolaire de 4-Bromo-2-methoxyanisole obtenue par les méthodes semi-empiriques, méthodes ab initio "HF" et DFT.

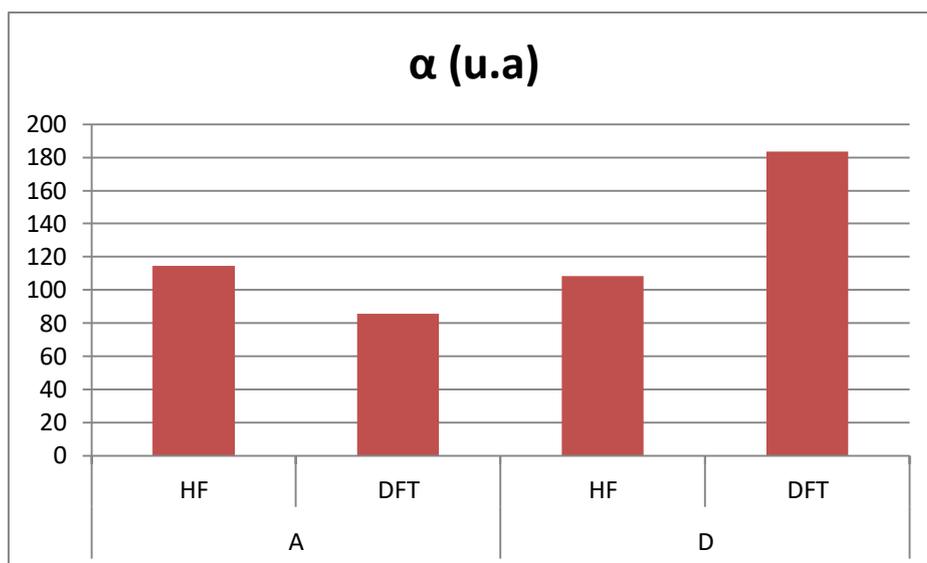


Figure IV.12 Variation de polarisabilité de 4-Bromo-2-methoxyanisole obtenue par les méthodes semi-empiriques, méthodes ab initio "HF" et DFT.

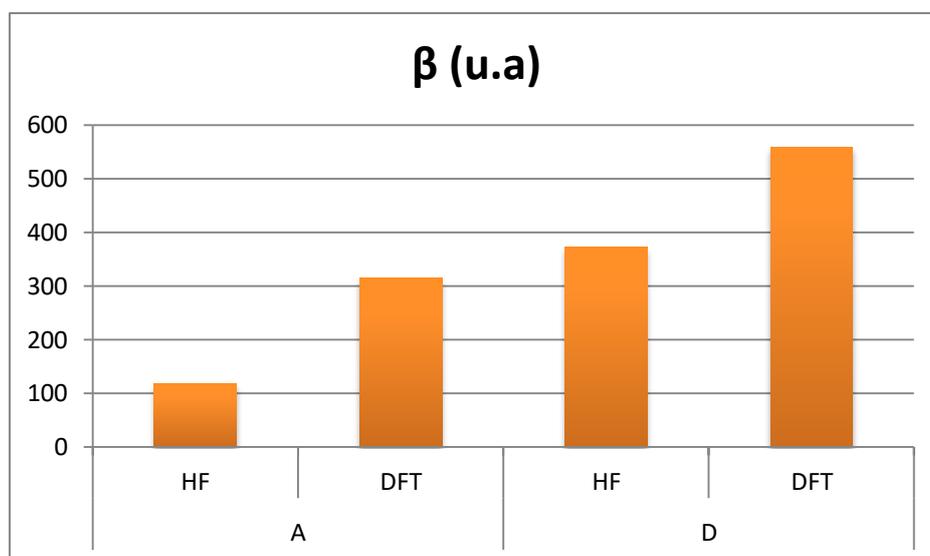


Figure IV.13 Variation de l'hyperpolarisabilité de 4-Bromo-2-methoxyanisole obtenue par les méthodes semi-empiriques, méthodes ab initio "HF" et DFT.

Chapitre IV Résultats et discussion de l'analyse structurale de 4-Bromo-2-methoxyanisole

La polarisabilité α et l'hyperpolarisabilité ont été également calculées. La polarisabilité α de 4-Bromo-2-methoxyanisole est 183,468 a.u. par DFT B3LYP/6-311G+(d,p). La méthode HF a donné la valeur de la polarisabilité qui est de 108,376 a.u. Pour le conformer D. Par contre les calculs du conformer A montrent une valeur de la polarisabilité obtenue par DFT inférieure à celle calculée par HF (**figure IV.4**).

Le moment total dipolaire moléculaire (μ) est donné ici directement, il est de 1.088 debye et 1.021 debye obtenus par les méthodes de DFT et HF respectivement et la première hyperpolarisabilité moyenne (β) est de $2,701 \cdot 10^{-30}$ esu et $1,014 \cdot 10^{-30}$ esu. Le moment dipolaire total légèrement inférieur à celui de l'urée et la première hyperpolarisabilité de la molécule du titre est 8 fois plus grande que celle de l'urée (μ et β de l'urée sont 1.3732 debye et $0.3728 \cdot 10^{-30}$ esu). Ce résultat indique la non-linéarité de la molécule.

Tableau IV.6 :

Les moments dipolaires électriques calculés (Debye), la polarisation (en a.u.), et la valeur β_{tot} de 4-Bromo-2-methoxyanisole.

	A		D	
	HF	DFT	HF	DFT
μ_x	-0,004	0,8752	0,612	0,722
μ_y	0,886	-0,6488	-0,174	-0,057
μ_z	0,507	0,000	-0,024	-0,023
μ (D)	1,021	1,089	0,637	0,725
α_{xx}	155,661	132,986	148,406	286,728
α_{xy}	-2,402	9,645	-2,387	9,055
α_{yy}	119,675	109,138	114,984	183,462
α_{xz}	0,134	0,000	0,090	9,973
α_{yz}	-0,056	0,000	-0,933	-3,305
α_{zz}	70,290	15,321	64,968	64,490
α (u.a)	114,434	85,815	108,376	183,468
$\alpha \times 10^{-23}$ (esu)	1,694	1,270	1,604	2,715
β_{xxx}	-99,586	-108,310	-192,957	-261,539
β_{xxy}	-5,030	-70,342	-29,166	-60,427
β_{xyy}	-97,081	-104,315	-74,555	-122,169
B_{yyy}	13,735	-29,066	-112,173	-175,591
B_{xxz}	30,306	44,743	-1,982	3,586
B_{xyz}	5,108	1,270	-7,402	-16,789
β_{yyz}	-2,435	11,271	11,216	21,663
β_{xzz}	113,758	-53,854	-57,431	-80,287
β_{yzz}	15,420	3,370	-38,971	-74,224
β_{zzz}	52,391	79,687	2,301	4,459
β (u.a)	117,890	314,084	371,797	558,950
$\beta \times 10^{-30}$ (esu)	1,014	2,701	3,197	4,807

IV.3. Conclusion

Une analyse vibrationnelle complète du 4-Bromo-2-methoxyanisole a été réalisée par le calcul DFT au B3LYP / 6-311 +G (d, p) et HF / 6-311 + G (d, p) et leurs fréquences ont été comparées .En particulier, les résultats de la méthode DFT-B3LYP indiquent un meilleur ajustement aux valeurs expérimentales.

L'énergie minimale globale entre les deux méthodes montre la différence d'optimisations entre les mêmes bases.

Le moment dipolaire total de notre molécule est légèrement inférieur à celui de l'urée et l'hyperpolarisabilité de premier ordre de la molécule de titre est environ huit fois supérieure à celle de l'urée. Ce résultat indique la non-linéarité de la molécule.

Des informations sur la taille, la forme, la distribution de densité de charge et la relation structure-activité des molécules ont été obtenues en cartographiant l'isosurface de densité électronique avec MESP.



References bibliographique

- [1] Ramalingam S, Periandy S, Narayanan B & Mohan S, *Spectrochim Acta Part A*, 76, 84, (2010).
- [2] Arjunan V, Suja Ravi Isaac A, Rani T, Mythili C V & Mohan S, *Spectrochim Acta Part A*, 1625, (2011).
- [3] Varsanyi G, *Vibrational spectra of benzene derivatives*, Akademiai Kiado, Budapest, 1969.
- [4] Arjunan V, Rani T & Mohan S, *J Mol Structure*, 994, 179, 2011.
- [5] Sundaraganesan N, Saleem H & Mohan S, *Spectrochim Acta A*, 59, 2511, 2003.
- [6] Varsanyi G, Vols 1 and 2, Adam Higler, England, 1974.
- [7] Chithambarathan T, Umayourbhagan V & Krishnakumar V, *Indian J Pure & Appl Phys*, 40 72, 2002.
- [8] Arivazhagan M & Jeyavijayan S, *Spectrochim Acta Part A*, 79 376, 2011.
- [9] Krishnakumar V & John Xavier R, *J Chem Phys*, 312, 227, 2005.
- [10] Ilango G, Arivazhagan M, Josepf prince & Balachandran V, *Indian J Pure & Appl Phys*, 46 698, 2008.
- [11] Sundaraganesan N & Dominic Joshua B, *Spectrochim Acta Part A*, 68, 771, 2007.
- [12] Krishnakumar V & Balachandran V, *Spectrochim Acta Part A*, 61, 2510, 2005.
- [13] John Xavier R, Balachandran V, Arivazhagan M & Ilango G, *Indian J Pure & Appl Phys*, 48, 245, 2010.
- [14] Krishnakumar V, *Spectrochim Acta Part A*, 70(2008)201.
- [15] Arivazhagan M & Prabhakaran S, *Indian J Pure & Appl Phys*, 50 (2012)26.
- [16] Mooney E F, *Spectrochim Acta*, 20, 1021, 1964.
- [17] Risgin J H, *fluorocarbons and related molecules*, vol II, Academic Press, New York, pp449-452, 1954,.
- [18] *Indian Journal of Pure & Applied Physics* Vol. 50, October 2012, pp. 709-718.
- [19] M. Snehalatha, C. Ravikumar, I. Hubert Joe, N. Sekar, V.S. Jayakumar, *Spectrochim. Acta* 72A, 654, 2009.
- [20] C. James, A. Amal Raj, R. Reghunathan, I.H. Joe, V.S. Jayakumar, *J. Raman Spectrosc.* 37, 138N, 2006.
- [21] J. Liu, Z. Chen, S. Yuan, *J. Zhejiang, Univ. Sci. B* 6, 584, 2005.
- [22] Sebastian S & Sundaraganesan N, *Spectrochim Acta A*, 75, 941, 2010.
- [23] Mulliken R S, *J Chem Phys*, 23, 1833, 1995.
- [24] Chidangil S, Shukla M K & Mishra P C, *J Mol Model*, 4, 250, 1998.



- [25] Anubha Srivastava , Poonam Tandon, Ayala AP &Sudha Jain , Vib Spec , 56, 82, 2011.
- [26] KobinyiH ,Folkers G &Martin Y C, 3D QSAR in Drug Design, Vol 3, Recent advances, Kluwer Academic Publishers 1998 .
- [27] Moro S, Bacilieri M &Ferrari C, Spalluto G, Curr Drug Discovery Technol, 2, 13, 2005.
- [28] Gece G. The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies. Corros Sci.;50 (11):2981-2992.
- [29] Lewis DFV, Ioannides C, Parke DV. Interaction of a series of nitriles with the alcohol-inducible isoform of P450: Computer analysis of structure-activity relationships. Xenobiotica. 24(5):401- 408, 1994;.
- [30] Uesugi Y, Mizuno M, ShimojimaA,Takahashi H. Transient resonance ramanand ab initio mo calculation studies of thestructures and vibrational assignments ofthe t1 state and the anion radical ofcoumarin and its isotopically substitutedanalogues. J Phys Chem.;101(3): 268 274, 1997.
- [31] Padmaja L, Kumar CR, Sajan D, Joe IH, Jayakumar V, Pettit GR. Density functional study on the structural conformations and intramolecular charge transfer from the vibrational spectra of the anticancer drug combretastatin-A2. Journal of Raman Spectroscopy.;40(4):419-428, 2009.
- [32] Sudha S, Sundaraganesan N, Kurt M, Cinar M, Karabacak M. FT-IR and FTRaman spectra, vibrational assignments, NBO analysis and DFT calculations of 2- amino-4-chlorobenzonitrile. Journal of Molecular Structure.;985(2-3):148-156, 2011.

CONCLUSION
GENERALE

Conclusion générale

Une analyse vibrationnelle complète du 4-Bromo-2-methoxyanisole a été réalisée par le calcul DFT au B3LYP / 6-311 +G (d, p) et HF / 6-311 + G (d, p) et leurs fréquences ont été comparées. Les résultats de la méthode DFT-B3LYP indiquent un meilleur ajustement aux valeurs expérimentales.

Toute divergence constatée entre les fréquences observées et calculées peut être due au fait que les calculs ont été effectués sur une seule molécule contrairement aux valeurs expérimentales enregistrées en présence d'interactions intermoléculaires.

Les paramètres géométriques optimisés calculés à la méthode B3LYP sont légèrement plus grands que ceux calculés au niveau HF.

L'énergie minimale globale entre les deux méthodes montre la différence d'optimisations entre les mêmes bases.

L'interaction entre le doublet libre de O8 et l'anti-liaison C2-C3 se traduit par une énergie de stabilisation de 27,828 kJ / mol (6.65 kcal / mol), ce qui indique une délocalisation plus importante. Les interactions intéressantes dans la molécule étudiée ayant LP2O9 et LP3Br11 avec celle de l'anti-liaison C2-C3 et C4-C5, aboutissent à la stabilisation de 28.60 et 9,90 kcal / mol, respectivement. Cette interaction élevée autour de l'anneau peut induire une grande bioactivité dans la molécule.

Des informations sur la taille, la forme, la distribution de densité de charge et la relation structure-activité des molécules ont été obtenues en cartographiant l'isosurface de densité électronique avec MESP.

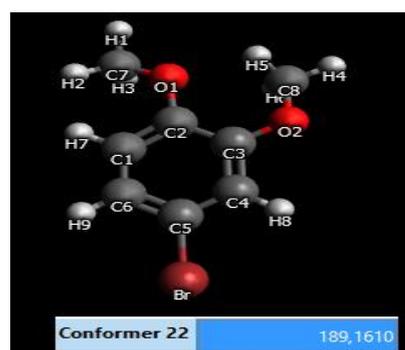
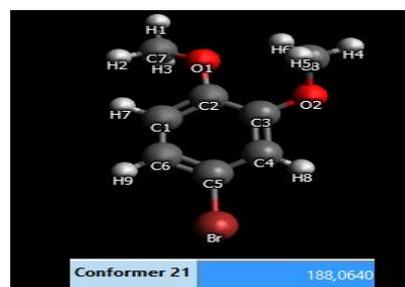
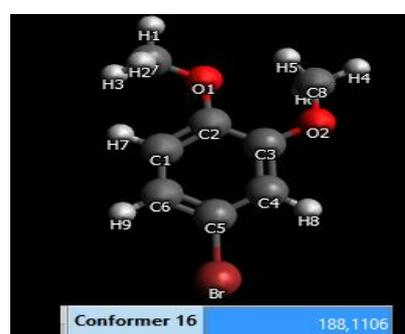
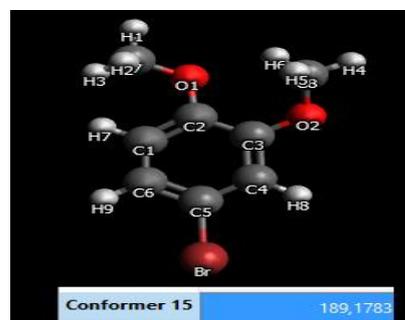
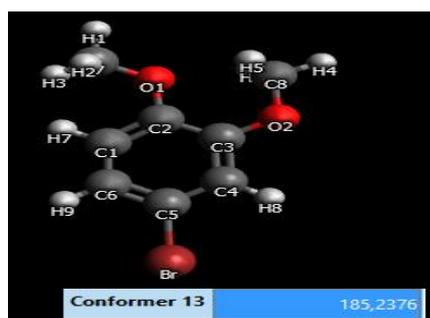
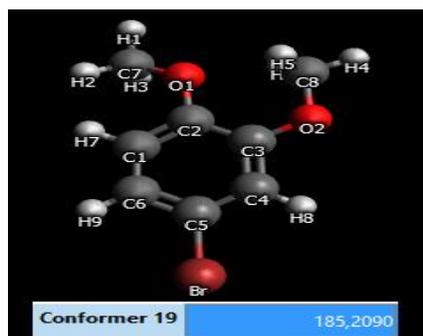
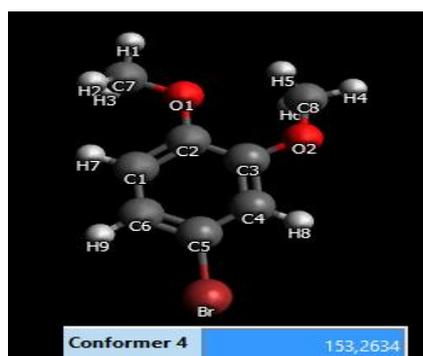
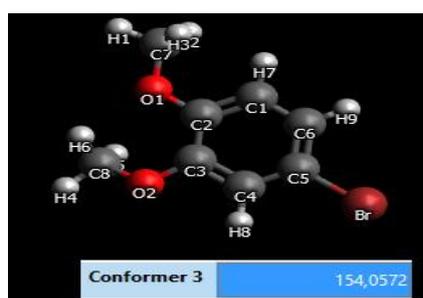
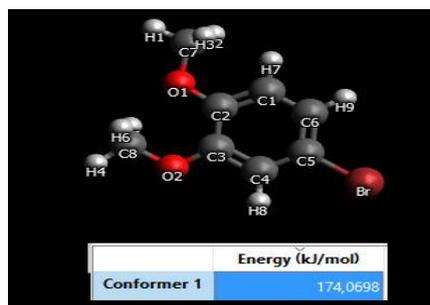
De plus, les propriétés optiques non linéaires, d'hyperpolarisabilité de premier ordre et de moment dipolaire de la molécule ont été calculées afin d'obtenir un aperçu de la molécule.

Nous espérons que les résultats seront utiles dans la recherche des preuves expérimentales et théoriques pour le 4-Bromo-2-methoxyanisole dans les intermédiaires de réaction, les matériaux optiques non-linéaires et les matériaux photoélectriques.

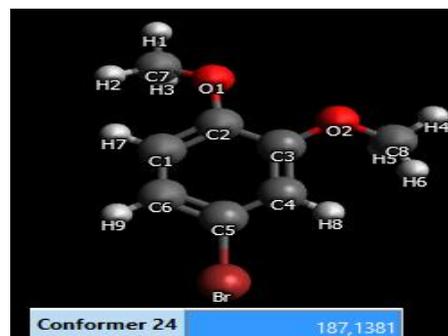
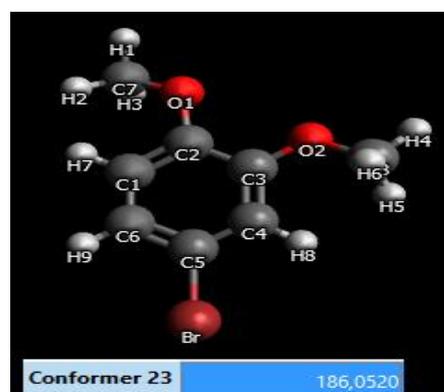
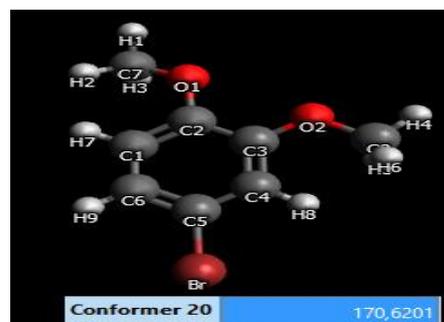
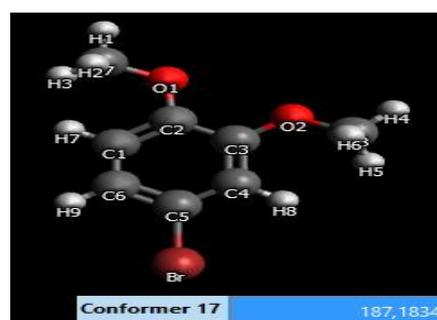
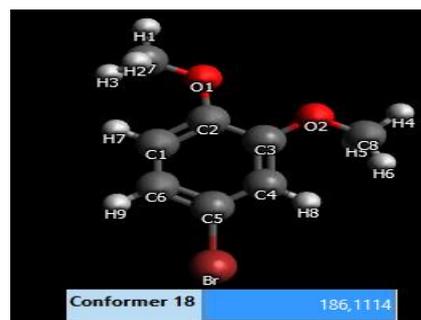
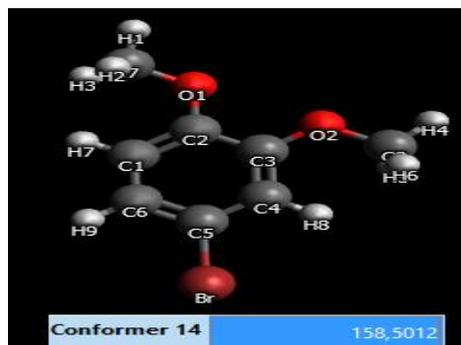
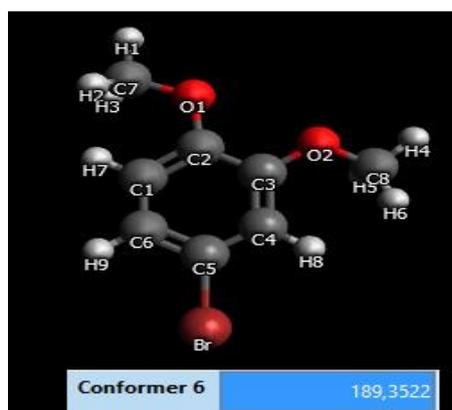
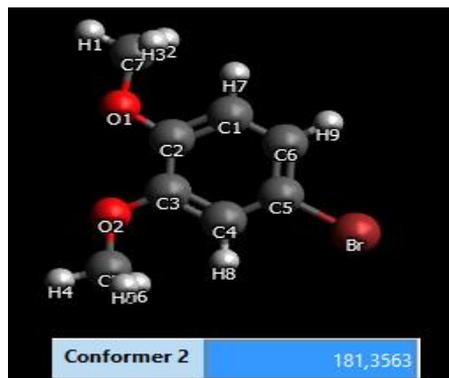
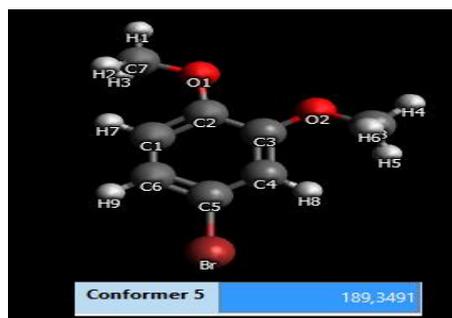
ANNEXES

Annexe1

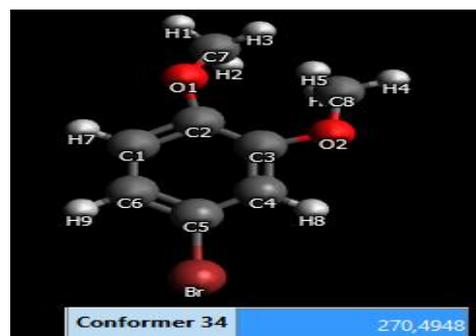
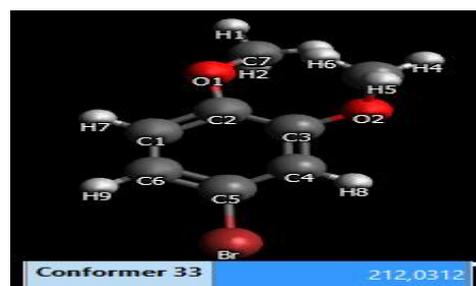
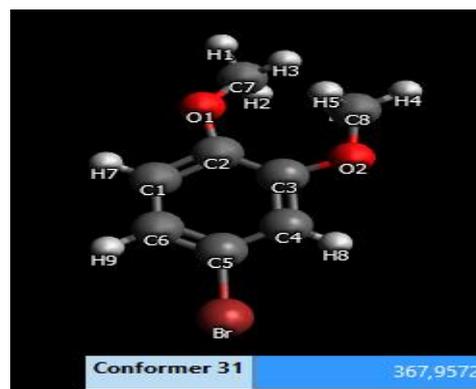
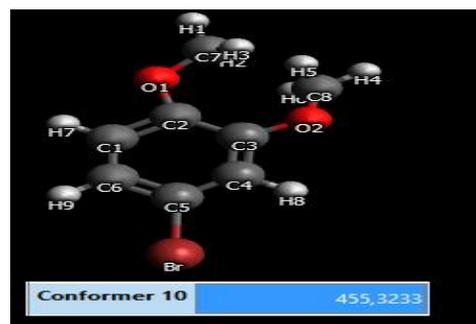
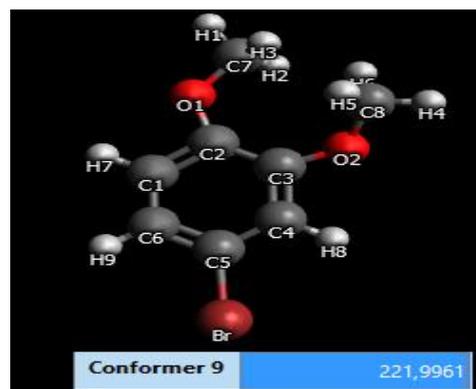
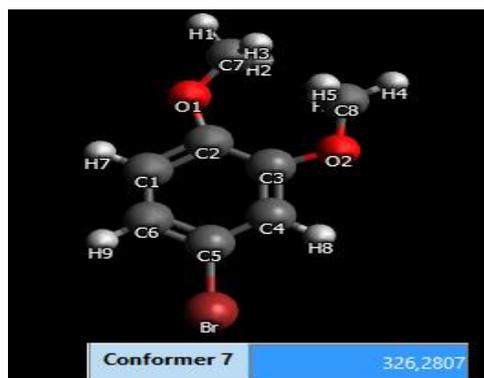
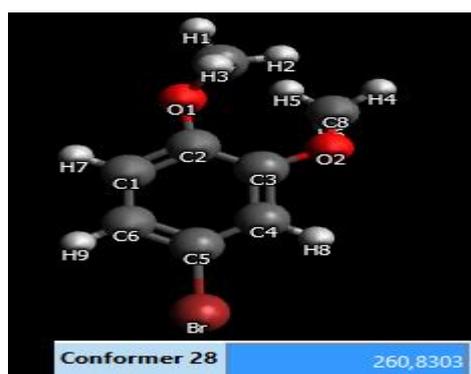
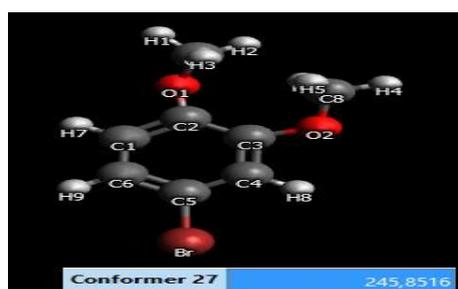
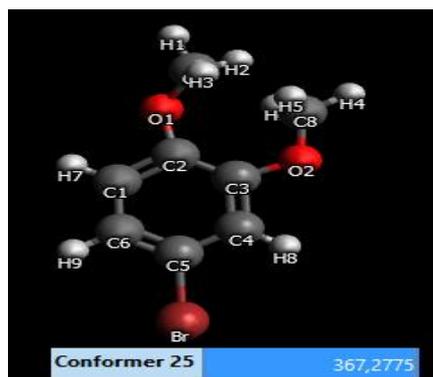
Compose C



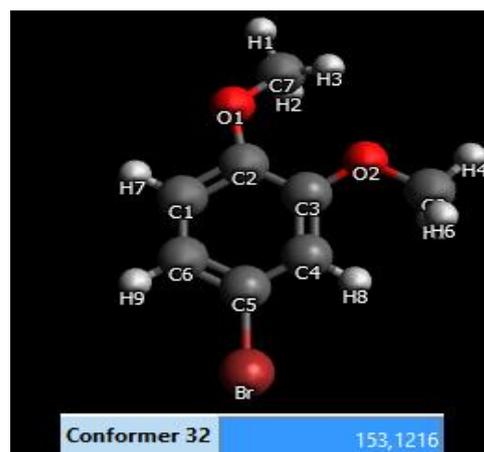
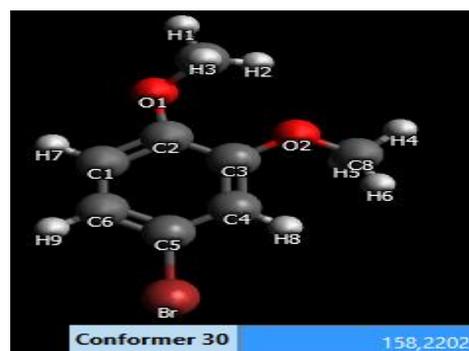
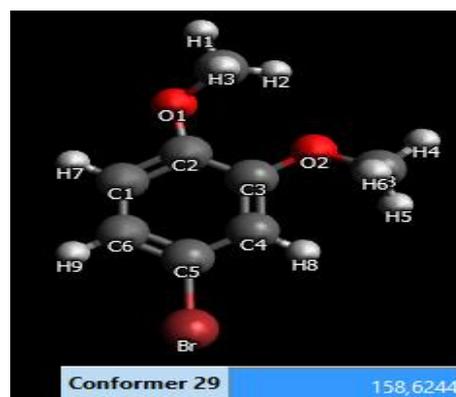
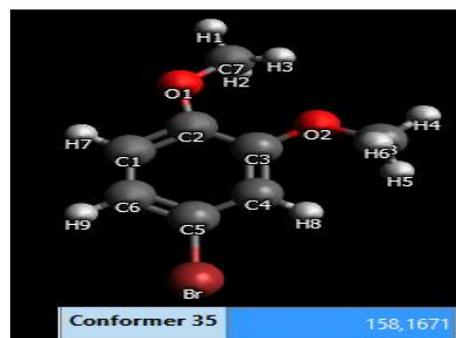
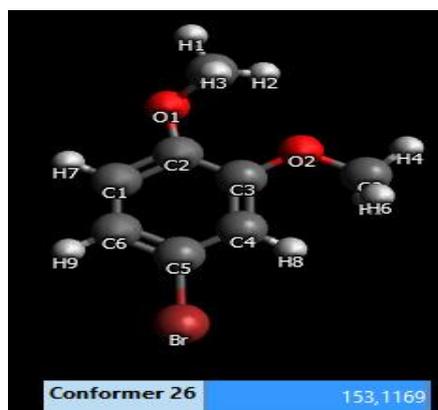
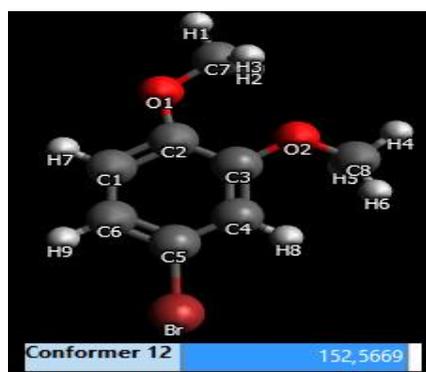
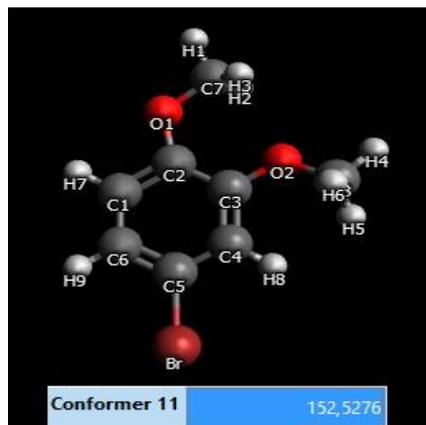
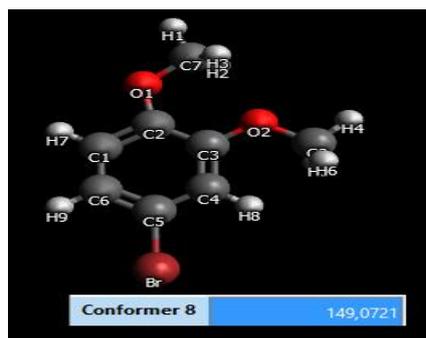
COMPOSE D

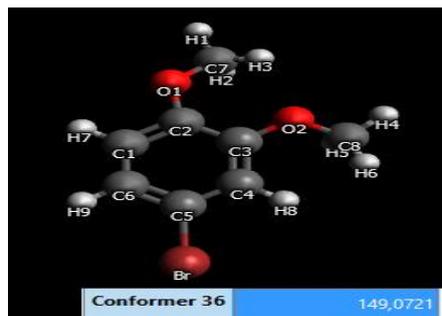


Composé B



COMPOSE A





Les 32 conformeres obtenue par le logiciel Avogadro

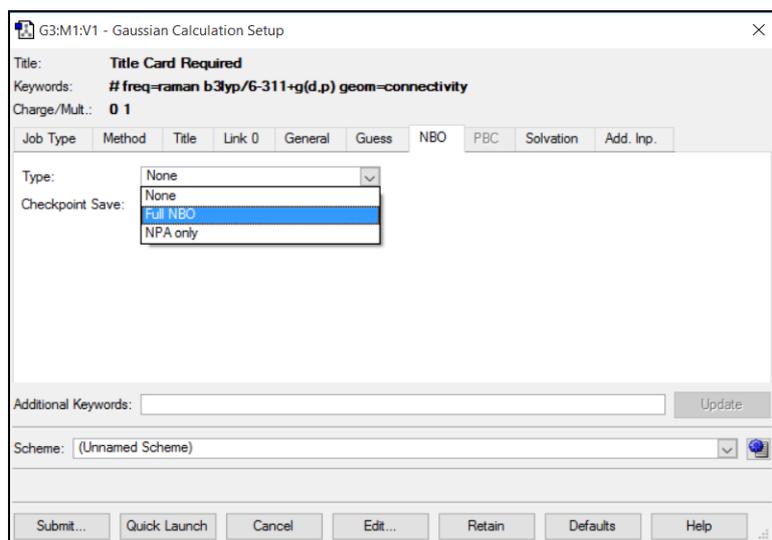
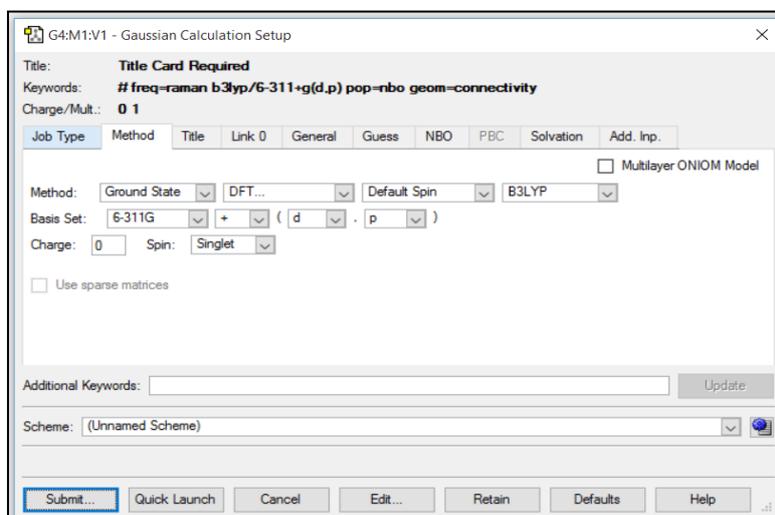
Annexe 2Analyse NBO (Natural Bond Orbital)

Des hybridés de 4-Bromo-2-méthoxyanisole calculé par la méthode B3LYP avec 6-311G+ (d, p)

300.	(0.04025)	BD*(1)	C	1 - C	2					
	(50.62%)			0.7115*	C	1	s(36.25%)	p 1.76(63.71%)	d 0.00(0.05%)	
							0.0001	0.6020	0.0067	0.0010
							-0.1776	-0.0143	0.0027	-0.0012
							-0.0014	-0.0057	0.0025	0.0305
							-0.0018	0.0005	-0.0080	0.0005
							-0.0176	-0.0097		
	(49.38%)			-0.7027*	C	2	s(36.27%)	p 1.76(63.69%)	d 0.00(0.04%)	
							-0.0002	0.6023	0.0031	0.0017
							0.2920	-0.0205	0.0009	-0.0012
							-0.0238	0.0103	-0.0019	-0.0157
							-0.0007	0.0002	-0.0141	0.0001
							-0.0109	-0.0089		
301.	(0.02277)	BD*(1)	C	1 - C	6					
	(49.47%)			0.7034*	C	1	s(38.14%)	p 1.62(61.82%)	d 0.00(0.03%)	
							0.0002	-0.6176	0.0010	0.0025
							0.5111	0.0286	-0.0080	-0.0010
							-0.0234	-0.0003	0.0012	-0.0148
							0.0000	-0.0007	-0.0158	0.0009
							0.0011	0.0090		
	(50.53%)			-0.7108*	C	6	s(35.07%)	p 1.85(64.88%)	d 0.00(0.05%)	
							-0.0001	-0.5922	0.0067	-0.0018
							-0.5576	0.0348	0.0055	0.0000
							-0.0118	0.0108	-0.0024	0.0067
							-0.0002	-0.0003	-0.0174	0.0009
							0.0035	0.0131		
302.	(0.35895)	BD*(2)	C	1 - C	6					
	(49.41%)			0.7029*	C	1	s(0.02%)	p 99.99(99.94%)	d 2.16(0.04%)	
							-0.0002	-0.0069	-0.0124	0.0009
							-0.0694	-0.0190	0.0029	-0.0006
							-0.0025	0.0016	0.0001	-0.9964
							-0.0131	-0.0047	-0.0011	0.0198
							0.0018	-0.0027		
	(50.59%)			-0.7113*	C	6	s(0.00%)	p 1.00(99.94%)	d 0.00(0.06%)	
							0.0001	0.0015	-0.0057	0.0012
							-0.0458	-0.0028	-0.0024	0.0000
							-0.0038	0.0003	0.0001	-0.9979
							-0.0146	-0.0018	-0.0013	-0.0045
							-0.0014	-0.0011		

Annexe 3

Méthode de calcul de la polarisabilité et hyperpolarisabilité par le logiciel Gaussian



```

1||UNPC-DESKTOP-3DTUSA8|Freq|RB3LYP|6-311+G(d,p)|C8H9Br1O2|DELL|14-May-2018|0||# freq=raman b3lyp/6-311+g(d,p) geom=connectivity||Title Card Required||0,1|C,1.646662,-0.889835,-0.19265|C,1.214058,0.45311,-0.145426|C,-0.150855,0.73739,-0.057198|C,-1.074418,-0.306728,-0.031623|C,-0.667758,-1.631135,-0.095369|C,0.697288,-1.905941,-0.171846|H,1.051484,-2.928719,-0.220113|O,2.958084,-1.239772,-0.338388|O,2.186215,1.405565,-0.226307|H,-0.499775,1.759122,-0.031265|Br,-2.928326,0.108166,0.085266|H,-1.390449,-2.435733,-0.078324|C,3.90709,-0.730446,0.607703|C,1.833067,2.772186,-0.035841|H,3.475366,-0.719068,1.627058|H,4.748102,-1.424362,0.593929|H,4.24128,0.269382,0.33197|H,2.771732,3.32102,-0.019655|H,1.199638,3.13571,-0.851513|H,1.308856,2.918872,0.914676||Version=IA32W-G09RevA.02|State=1-A|HF=-3034.9580284|RMSD=9.417e-009|RMSF=1.903e-003|ZeroPoint=0.1543781|Thermal=0.1654174|Dipole=0.6633432,0.6978125,0.4714695|DipoleDeriv=1.4129577,-0.2422065,-0.0031609,-0.5601778,-0.0428312,-0.0445672,-0.2385334,-0.0082971,-0.0027645,0.5748157,0.79,-0.0478802,0.7826022,0.8724364,-0.0685037,0.0200503,-0.1052629,0.0988306,-0.3997012,-0.2254742,0.0193533,0.1305569,-0.1202967,-0.0053429,0.0341493,0.0212048,-0.1407652,1.0457915,-0.1213935,-0.0643398,-0.3274275,0.1412127,0.0197504,-0.0773746,0.02208,-0.066897,-0.368142,0.0463779,0.0111957,0.1287754,-0.0929025,-0.0057128,0.005904,-0.0060715,-0.127799,-0.016304,0.0631709,-0.0332758,-0.0211315,0.0709225,0.0231539,-0.0598757,0.0333974,-0.118003,0.04215,0.0506014,0.0079098,0.0480762,-0.0292699,-0.0052905,0.009376,-0.0063311,0.1403979,-1.8666203,0.1606312,-0.2003128,0.0224641,-0.3407815,-0.0443389,-0.1034491,-0.0759292,-0.4474386,-0.

```

```

.1310277,-1.1498343,0.2398801,-3.6532332,-1.2727856,2.9854403,-3.9597644,-0.8073262,0.6305193,-1.8655328,1.1644531,-0.7335721,-2.1998569,-0.2732027,-0.8751647,0.8216376,-0.0745622,1.7808626,0.7498596,0.994786,0.154748,3.1118488,-0.9555672,2.9043551,5.3334085|HyperPolar=-108.31007|17,-70.341638,-104.3150686,-29.0659659,44.7431834,1.2695887,11.2711284|-53.8535016,3.3704628,79.6870179|PG=C01 [X(C8H9Br1O2)]|NImag=0||0.67467186,0.02936288,0.65826449,-0.01652534,0.02800432,0.16469567,-0.12151565,0.01395693,0.00070340,0.67427886,0.08890695,-0.25225585,-0.01177981,-0.01274065,0.65833834,0.00306226,-0.00560815,-0.07007175,-0.03893135,0.01172057,0.15058092,-0.00548119,0.07565492,0.00182444,-0.29268829,0.01419335,0.01560274,0.65294640,0.03238375,0.01919039,-0.00236254,0.03245208,-0.14937013,-0.00419740,-0.01910512,0.73588183,0.00011702,-0.03263700,0.00279199,0.01464318,-0.00334120,-0.05944766,-0.03065810,0.00944330,0.11502584,-0.00155485,-0.01191307,-0.00048677,-0.05053307,-0.03914496,0.00297605,-0.18834432,-0.13321656,0.00412805,0.48490312,-0.01235944,-0.07121253,-0.00088365,-0.06136966,0.06010980,0.00324353,-0.07824181,-0.23694539,0.00093750,0.02785902,0.63653165,-0.00033652,-0.00089315,-0.00087736,0.00152277,0.00197147,0.00036526,0.00490518,0.00289074,-0.05246687,-0.02070897,0.01372253,0.10474636,-0.04295085,-0.05880376,0.00105833,-0.02892392,0.03736546,0.00091637,0.04778030,0.00007125,

```

Résumé

La structure moléculaire de 4-Bromo-2-méthoxyanisole a été calculée par le modèle DFT au B3LYP / 6-311 +G (d, p) et HF / 6-311 + G (d, p) établie par le programme de Gaussian. Une analyse vibrationnelle complète du 4-Bromo-2-méthoxyanisole a été réalisée par les modèles DFT et HF et leurs fréquences ont été comparés aux valeurs expérimentales. Ces derniers ont montré un meilleur ajustement avec ceux de la méthode DFT. L'analyse NBO a montré que l'interaction intramoléculaire est formée entre le recouvrement d'orbital de la liaison π (C1 – C6) et π^* (C4- C5), ce qui entraîne un transfert de charge intramoléculaire provoquant la stabilisation de la molécule étudiée. Le moment dipolaire (μ) et la polarisabilité (α) l'hyperpolarisabilité (β_{tot}) du premier ordre de la molécule ont été calculés pour étudier l'effet ONL.

Abstract

The molecular structure of 4-Bromo-2-methoxyanisole calculated by the DFT au B3LYP / 6-311 +G (d, p) et HF / 6-311 + G (d, p) Gaussian program. A complete vibrational analysis of 4-Bromo-2-methoxyanisole was performed by the models DFT and HF and their frequencies have been compared with experimental values. These showed a better fit with those of the DFT method. NBO analysis has shown that the intramolecular interaction is formed between the orbital overlap of the π (C1 -C6) and π^* (C4-C5) bond, resulting in an intramolecular charge transfer causing the stabilization of the molecule studied. The dipole moment (μ) and the polarizability (α) of the hyperpolarizability (β_{tot}) of the first order of the molecule have been reported to study the ONL effect.

ملخص

البنية الجزيئية لـ 4-برومو-2-ميثوكسي يانيسول محسوبة بواسطة DFT au B3LYP 6-311/+G (d,p) et HF 6-311/+G(d,p) Gaussian programme تم إجراء تحليل إهتزازي كامل لـ 4-برومو-2-ميثوكسي يانيسول من قبل النماذج DFT و HF وتم مقارنة تردداتها مع القيم التجريبية و أظهرت هذه تناسبا أفضل مع تلك من طريقة DFT وقد أظهر تحليل NBO أن التفاعل داخل الجزيئ يتكون بين التراكب المداري للرابطة (C1-C6) و π^* (C1-C5) مما يؤدي إلى إستقرار الجزيء المدروس .
تم حساب عزم ثنائي القطب (μ) و الإستقطاب (α) من فرط الإستقطاب الأول من الترتيب (الجزيئي) للجزيء لدراسة تأثير ال ONL .