



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique

Université de Tissemsilt

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département des Sciences de la Matière



Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme
de Master académique en

Domaine : **Sciences de la Matière** Filière : **Chimie**

Spécialité : **Chimie Moléculaire**

Présentée par : **CHAABANE GUENADZA**

Thème

Étude des propriétés optiques linéaires et non linéaires des dérivés de nitrones : Une enquête basée sur la DFT

Soutenu le, 29 / 06 / 2026

Devant le Jury :

CHAKER YACINE	Encadreur	Prof.	Univ-Tissemsilt
MOSTEFAI MOUHAMED	Président	M.C.A.	Univ-Tissemsilt
KASIR OM ELKHIR	Examinatrice	M.C.B.	Univ-Tissemsilt

Année universitaire : 2025-2026

Remerciements

اللهم لك الحمد كما ينبغي لجلال وجهك وعظيم سلطانك

Je tiens tout d'abord à remercier chaleureusement le professeur BAROUDI BENAMAR et CHAKER YASSINE, mon directeur de mémoire, pour ses encadrements et pour m'avoir fait confiance dès le début de cette mémoire. J'ai beaucoup apprécié de travailler à vos côtés, pour votre dynamisme, votre franchise, votre soutien et disponibilité au quotidien et toutes les conversations échangées. Merci de m'avoir tant appris sur le monde de la modélisation moléculaire.

Je remercie chaleureusement tous les membres du Jury : Monsieur le professeur MOSTEFAI MOUHAMED, de m'avoir honoré et d'avoir présidé le jury, Mme KASIR de l'Université de Tissemsilt- Algérie, d'avoir accepté de consacrer de leur temps pour évaluer ce travail. Je ne saurais également oublier de remercier le professeur KAAS SID AHMED, pour l'attention et l'aide qu'il m'a apportées, ainsi que pour les conseils avisés qu'il m'a prodigués tout au long de mon travail de mémoire.

Je voudrais également saluer mes amis, master.

Enfin, merci à mes parents de m'avoir toujours encouragé, soutenu et Et je dédie ce travail à ma fille **Sadjida**.

Résumé

Cette étude approfondie explore les propriétés optiques non linéaires (NLO) de dérivés de nitrones à travers une approche de chimie computationnelle basée sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). L'objectif principal est d'évaluer le potentiel de ces composés organiques pour des applications en optique non linéaire et d'établir des corrélations entre leur structure moléculaire et leur activité NLO.

Le travail est structuré en quatre chapitres. Le **Chapitre I** introduit les concepts fondamentaux de l'optique non linéaire, les avantages des matériaux organiques NLO, leurs applications, et les critères de sélection des matériaux efficaces, en soulignant l'intérêt des dérivés de nitrones. Le **Chapitre II** se concentre sur les nitrones elles-mêmes, détaillant leur structure, leur réactivité, leurs propriétés électroniques (notamment la structure push-pull et les orbitales HOMO/LUMO), et leur pertinence pour l'optique non linéaire.

Le **Chapitre III** décrit la méthodologie de calcul employée. Il présente la théorie DFT, les fonctionnelles spécifiques utilisées (B3LYP, CAM-B3LYP, ω B97X-D) pour leur capacité à prédire avec précision les propriétés NLO, ainsi que les bases atomiques. Les méthodes de calcul des propriétés électriques clés — le moment dipolaire (μ), la polarisabilité (α), et les hyperpolarisabilités (β et γ) — sont détaillées. Les logiciels utilisés, à savoir Gaussian pour les calculs quantiques, GaussView et Avogadro pour la construction et la visualisation, et Multiwfn pour l'analyse approfondie de la fonction d'onde, sont également exposés, illustrant un flux de travail computationnel intégré.

Le **Chapitre IV** présente et discute les résultats obtenus. Il débute par l'optimisation géométrique des dérivés de nitrones, suivie de l'analyse des gaps HOMO-LUMO, qui fournissent des informations sur la stabilité et la réactivité électronique. Les calculs des moments dipolaires et des polarisabilités (α) sont ensuite détaillés, révélant l'influence du choix des fonctionnelles DFT. Une attention particulière est portée aux calculs des hyperpolarisabilités (β), où des valeurs significatives sont observées, notamment pour le composé Nit@3, qui surpasse largement l'urée, un composé de référence. Ce chapitre établit une corrélation claire entre la structure moléculaire et l'activité NLO, identifiant les motifs structuraux favorables à des performances optiques non linéaires élevées. Les résultats confirment

le grand potentiel des dérivés de nitrones pour le développement de nouveaux matériaux NLO.

En conclusion, cette recherche démontre l'efficacité de l'approche computationnelle pour la conception et la caractérisation de matériaux organiques dotés de propriétés optiques non linéaires prometteuses. Les dérivés de nitrones étudiés se révèlent être des candidats intéressants pour des applications technologiques avancées, ouvrant la voie à de futures investigations expérimentales et théoriques.

Liste des figures

Figure	Intitulé Du Figure	Page
Figure I.1	Représentation schématique du mouvement des particules chargées dans un milieu diélectrique soumis à un champ électrique oscillant de fréquence optique.	7
Figure III.1	Organigramme des méthodes utilisées en chimie quantique	32
Figure III .2	Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité	33
Figure IV.1	les structures étudiées (Nit@1 , Nit@2 et Nit@ 3)	46
Figures IV.2	μ de Nit@1 , Nit@2 et Nit@3 calculé en utilisant cinq fonctionnels avec la base 6–311+G(d,p).	47
Figure IV. 3	α et $\Delta\alpha$ de Nit@1 , Nit@2 et Nit@3 calculé en utilisant cinq niveaux avec la base 6–311+G(d,p).	48
Figure IV.4	β_{tot} , β_{HRS} et β_{HRS} de Nit@1 , Nit@2 et Nit@3 calculés en utilisant cinq niveaux à la base 6–311+G(d,p).	50
Figure IV.5	β_{tot} et ΔE_g (en eV) de Nit@1, Nit@2 et Nit@3 estimés par trois fonctionnelles DFT.	51
Figures IV.6	HOMO, LUMO, et ΔE_g en eV et MEP de nos Nit@1, Nit@2 et Nit@3 estimés par cinq fonctionnels DFT	54

Liste des tableaux

Tableau	Intitulé Du Tableau	Page
Tableau I.1	récapitulatif des applications	13
Tableau I.2	récapitulatif Comparaison de matériaux selon ces critères	15
Tableau III .1	Comparaison les fonctionnelles	36
Tableau IV.1	Moment dipolaire μ , polarizabilité moyenne $\langle \alpha \rangle$, polarizabilité anisotropique $ \alpha $, EFISHG $\beta(//)$ en phase gazeuse, première hyperpolarizabilité HRS β_{HRS} et les rapports de dépolarisation DR obtenus en utilisant huit fonctionnels DFT avec la base 6-311+G(d,p).	47
Tableau IV.2	E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE_{GAP} et le β_{tot} obtenus en utilisant huit niveaux DFT avec la base 6-311+G(d,p).	51
Tableau IV.3	Les résultats démontrent une supériorité significative des composés Nit@1, Nit@2 et Nit@3 par rapport à l'étalon	52
Tableau IV.4	réactivité chimique globale	56

Liste des abréviations

A	electron affinity
B3LYP	Becke, 3-parameter, Lee–Yang–Parr
CME	chemically modified electrode
CV	cyclic voltammetry
DFT	density functional theory
DL	detection limit
DPV	differential pulse voltammetry
Ea1	potential of the first anodic peak
Ec1	potential of the first cathodic peak
CPE	controlled potential electrolysis
HBA	hydrogen bond acceptor
HBD	hydrogen bond donor
HOMO	highest occupied molecular orbital
HSAB	Pearson’s Hard and Soft Acids and Bases Principle
<i>I</i>	ionization potential
log<i>P</i>	octanol/water partition coefficient
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
MHP	maximum hardness principle
MinElPot	minimum value of electrostatic potential
PSA	polar surface area
QSAR	quantitative structure-activity relationship
TBAP	tetrabutylammonium perchlorate
THz	terahertz = 10¹² cycles per second. “Tera” is the prefix in the SI system denoting 10¹² (or a trillion); 1 THz = 10¹²Hz.
ΔE	energy gap between frontier molecular orbitals
η	global hardness
σ	global softness
χ	electronegativity
ω	global electrophilicity index

Table des matières

Remerciements.....	ii
Résumé.....	iii
Abstract.....	iv
Liste des figures.....	v
Liste des tableaux.....	1
Liste des abréviations.....	1
Introduction générale.....	1

Chapitre I : Les propriétés optiques des matériaux organiques

I.1. Introduction	7
I .2. Généralité sur l'optique non linéaire (ONL)	8
I.2.1. Propriétés optiques non linéaires	9
I.2.1. Ondes électromagnétiques	10
I.2.2. Absorption de la lumière	10
I.2.3. Polarisation et susceptibilité	10
I.2.4. Origine de la non linéarité optique	10
I.2.5. Polarisation macroscopique	11
I.3. Matériaux optiques non linéaires organiques	12
I.3.1. Matériaux organiques	13
I.3.2. Matériaux inorganiques	
I.3.3. Importance de l'étude des propriétés optiques des matériaux organiques	
I.4. Applications des matériaux NLO	
I.4.1. Technologies laser et conversion de fréquence	
I.4.2. Communications optiques et traitement du signal	
I.4.3. Protection et médecine (limitation optique)	
I.4.4. Imagerie biologique et capteurs	
I.5. Critères de sélection des matériaux NLO efficaces	
I.5.1. Nonlinear Coefficient	
I.5.2. Transparency Range	
I.5.3. L'accord de phase (le "synchronisme")	
I.5.4. Un seuil de dommage laser élevé (la "robustesse")	
I.5.5. La stabilité physique, chimique et la facilité de fabrication	

I.6. Rôle des dérivés organiques (dont les nitrones)	17
I.6.1. Propriétés optiques non linéaires ultra-rapides dans les matériaux organiques	18
I.6.2. Système π -conjugué et mécanisme de push-pull	19
I.6.3. Groupe fonctionnel nitronne ($C=N^+-O^-$).....	20
I.7. Conclusion	21

Chapitre II : Les dérivés des nitrones – Structure et réactivité

II .1. Introduction	
II .2.1. Définition	
II .2.2 Nomenclature	
II .2.3 Historique sur les Nitrones	
II .2.4. Préparation des nitrones	
II .2.5. Préparation des molécules étudiées	
II .2.5 Application des nitrones	
II .2.5.1 Nitrones aux propriétés de piégeage et antioxydante	
II .2.5.2 Synthèse de produits naturels	
II .3. Propriétés électroniques des nitrones	
II .3.1. Structure électronique fondamentale des nitrones	
II .3.1.1. Structure générale et résonance	
II .3.1.2. Structure électronique et distribution électronique	
II .3.1.2.1. Structure résonante et polarisation	
II .3.1.2.2. Orbitales moléculaires HOMO/LUMO	
II .3.1.2.3. Effets électroniques des substituants	
II .3.1.2.4. Propriétés électroniques et réactivité	
II .4. Intérêt des nitrones en optique non linéaire	
II .4.1. Fondements électroniques de l'activité NLO des nitrones	
II .4.1.1. La structure push-pull naturelle	
II .4.1.2. La délocalisation électronique étendue	
II .4.1.3. La modulation par les substituants	
II .4.2. Validation théorique et expérimentale	
II .4.3. Avantages compétitifs des nitrones	

II .4.4. Applications potentielles

II .5. Substitution et modulation électronique

II .5.1. Le système push-pull

II .5. 2. Modulation par la conjugaison et les accepteurs

II .6. Conclusion

Chapitre III : Méthodes de calcul et outils utilisés

III.1. Introduction

III.2. Modélisation moléculaire

III.2.1. Les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

III.2.2. La procédure de calcul dans la DFT

III.3. Les types de fonctionnelles existent

III.3.1. La fonctionnelle B3LYP

III.3.2. La fonctionnelle CAM-B3LYP

III.3.3. La fonctionnelle ω B97X-D

III.4. Les descripteurs de réactivité globale

III.5. La surface du potentiel électrostatique moléculaire (MEP)

III.6. Calculs des propriétés α , β et μ

III.6.1. Moment Dipolaire (μ)

III.6.2. Polarisabilité (α)

III.6.3. Hyperpolarisabilités (β et γ)

III.6.3.1. Première hyperpolarisabilité (β)

III.6.3.2. Seconde hyperpolarisabilité (γ)

III.7. Logiciels utilisés : Gaussian, GaussView, Avogadro, Multiwfn

III.7.1. Gaussian

III.7.2. GaussView

III.7.3. Avogadro

III.7.4. Multiwfn

III.8. Choix des méthodes de calcul

III.9. Conclusion

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV .1. INTRODUCTION

IV.2. Optimisation géométrique des dérivés étudiés

IV.3. Calcul des moments dipolaires

IV.4. polarisabilités (α)

IV.5. Calculs des hyperpolarisabilités (β)

IV. 6. Analyse des gaps HOMO-LUMO

IV.7. Les descriptions de la réactivité chimique globale

Introduction générale

Au cours de ces dernières décennies, la révolution des technologies nouvelles (télécommunications, traitement de l'information ou optoélectronique) a alimenté un regain d'intérêt pour des matériaux dont les propriétés optiques exceptionnelles sont souvent présentes dans les composés organiques, qui se caractérisent par la souplesse de leur architecture et de leur synthèse, et surtout par des réponses optiques non linéaires (NLO), plus efficaces que leurs homologues inorganiques, du moins généralement utilisés qui, de plus, sont plus encombrants. Ainsi, l'élaboration de ces matériaux performants pouvant être destinés à des applications telles que la génération de seconde harmonique, la modulation de phase ou le traitement tout-optique du signal repose de plus en plus sur l'exploration de leurs propriétés linéaires et non-linéaires alors que les dérivés organiques en particulier sont ici privilégiés.[1]

Les propriétés optiques des matériaux organiques étudiés sont directement liées à leur structure électronique et leur polarisabilité. Tandis que les propriétés optiques linéaires sont bien connues et décrites (indice de réfraction, coefficient d'absorption), les propriétés optiques non-linéaires (NLO) se mettent à quantifier la réponse non linéaire du nuage électronique à un champ électrique fort et concourent à des phénomènes comme le laser à fréquence harmonique ou l'effet Kerr optique. En termes quantitatifs, les propriétés optiques non-linéaires se caractérisent par la polarisabilité (α), l'hyperpolarisabilité du premier ordre (β) et du second ordre (γ) : autant de tenseurs microscopiques. Les matériaux NLO sont susceptibles d'applications assez variées : lasers, commutateurs optiques, conversion de fréquence...[1] Le choix des matériaux NLO efficaces s'appuie sur des critères rigoureux, notamment une bande interdite importante, une hyperpolarisabilité élevée, une bonne transparence dans le domaine spectral considéré et une stabilité thermique et chimique suffisante. Les dérivés organiques, notamment les nitrones, occupent une place centrale dans cette recherche, grâce à leur aptitude à se fonctionnaliser et à subir d'importants transferts de charge intramoléculaires.

Les nitrones, qui constituent des précurseurs de choix en chimie organique et science des matériaux, présentent une architecture moléculaire particulière, marquée par la présence d'un dipôle 1,3 de type $C=N^+(O^-)$. Cela est dû au fait que l'azote et le carbone portent tous deux un substituant qui leur confère des propriétés électroniques très différentes, modulées par la nature des substituants en C et en N, qui elles-mêmes

influencent leur réactivité. Par ailleurs, la faiblesse de l'anisotropie des nitrones, qui les rend avant tout propices à une application en optique non linéaire en raison de leur forte asymétrie électronique, favorise l'apparition d'un transfert de charge d'un donneur vers un accepteur, processus durant lequel peut être modifiée et modulée électroniquement la nature même de la molécule qui apportera cette propriété, de sorte qu'il pourra être possible d'ajuster très finement les propriétés NLO de ces molécules et ainsi très largement les concevoir dans des espaces de conception très variés, pour leur donner la forme la plus adéquate à une finalité d'utilisation.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) représente usuellement l'outil privilégié pour l'exploration théorique de ces propriétés [1]. Cette méthode permet un calcul des structures électroniques et des propriétés moléculaires avec une précision qui reste à peu près satisfaisante pour des systèmes de taille moyenne, sous réserve du choix correct des fonctionnelles (hybrides comme B3LYP, ou à séparation de portée comme CAM-B3LYP). Les propriétés α , β et γ sont calculées avec des logiciels dédiés, notamment à partir de Gaussian et visualisées grâce à l'outil GaussView .[2]

Le travail qui va être mené s'inscrit dans cette dynamique et propose une étude systématique, fondée sur la DFT, des propriétés optiques non linéaires d'un trio de dérivés de nitrones. Ainsi après une mise en perspective des concepts fondamentaux et des méthodes de calcul, nous allons exposer et discuter les résultats (Chapitre 4) du calcul des moments dipolaires et polarisabilités (α) et des hyperpolarisabilités (β), en commençant par l'optimisation géométrique et l'analyse des gaps HOMO-LUMO. Il s'agira de mettre en relation structure et activité NLO des composés étudiés, et en rapportant ces résultats à ceux de composés de référence (urée) pour valider notre approche et mettre en forme les architectures moléculaires les plus prometteuses pour des applications en optique non linéaire.

Chapitre I : Les propriétés optiques des matériaux organiques

I.1. Introduction

Au cours des dernières années, un effort considérable a été consenti afin de miniaturiser les dispositifs dans le domaine des applications photoniques, d'ores et déjà très travaillés au sein des équipes de recherche étudiant l'interaction lumière-matière. Fabriquer des micros et nano-structures est devenu un axe de recherche incontournable dans la plupart des sciences actuelles et des technologies de demain, perméant à la société moderne de se couler dans le moule d'une micro et optoélectronique toujours croissante. Dès les prémices, les matériaux organiques sont apparus comme des candidats beaucoup plus prometteurs. Leur faible coût d'application et leur capacité à donner des produits possédants d'infinies propriétés ont fait d'eux un produit particulièrement attrayant. Une molécule doit présenter une polarisabilité élevée pour être efficace en optique non linéaire (ONL). Comme pour les électrons π d'une molécule organique conjuguée, il faut que ses électrons soient fortement délocalisés. L'effet est d'autant plus marqué que pour les molécules présentant un transfert de charge intramoléculaire important, où un groupement donneur d'électrons et un groupement électron-attracteur interagissent au sein d'un système conjugué π [3].

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

Les phénomènes optiques que nous rencontrons dans notre vie de tous les jours sont le fruit de l'interaction entre la lumière et la matière, et relèvent en partie du champ de l'optique linéaire. On évoque donc des interactions classiques au sens strict : la diffusion, la réfraction, la réflexion, et ainsi de suite... Effectivement, dans ce scénario, la lumière transmise est directement proportionnelle à la lumière incidente. Cependant, les caractéristiques optiques peuvent également dépendre du carré, du cube ou de puissances supérieures de l'intensité de l'onde incidente, dans le contexte du phénomène physique connu sous le nom d'optique non linéaire. Ce travail aborde donc, certaines généralités sur l'ONL [3]. la non-linéarité dénote une réaction physique d'un milieu soumis à des conditions extrêmes pour lesquelles le formalisme linéaire des processus éprouvés n'est plus applicable. En optique, on saisit clairement que les non-linéarités ont été révélées dans des matériaux non-linéaires seulement après l'émergence des premiers lasers. Ces derniers étaient les seuls à pouvoir imposer des champs électromagnétiques suffisamment puissants pour que l'approximation demeure valide dans la description de la réponse aux champs.[4]

I. 2.1. Propriétés optiques non linéaires

I. 2.1. Ondes électromagnétiques

Les ondes lumineuses font partie des ondes électromagnétiques sur lesquelles nous caractérisons habituellement une telle onde dans le vide par l'intermédiaire de deux champs vectoriels, le champ électrique E (en V/m) et le champ magnétique H (en A/m). Ces deux champs ne peuvent pas être dissociés, leur lien est soumis au milieu de propagation. La direction de la polarisation de l'onde électromagnétique fait l'objet d'une indication fournie par le champ électrique. Lorsque l'onde électromagnétique se propage dans un corps homogène, les champs lumineux peuvent provoquer une polarisation du corps. On réalise cette formation sur des données connues en octobre 2023. En modulant l'intensité, on met en œuvre une densité de courant J [5][6]. Le champ de polarisation P à l'intérieur du matériau diélectrique peut provenir de diverses origines, les plus utilisées étant :

- **Polarisation électronique** : La variation de la composante champ électrique d'une onde électromagnétique est influencée par la proximité des électrons situés sur les orbitales externes de l'atome. Ceci produit la polarisation de l'onde lumineuse et la déformation des orbitales créant un effet de dipôle sur l'atome. Les effets en sont l'absorption de certaines fréquences et la réfraction (diminution de la vitesse de propagation de l'onde).
- **Polarisation ionique** Sous l'influence d'un champ électrique, cela correspond au mouvement des ions à l'intérieur de la structure à laquelle ils sont affiliés.
- **Polarisation d'orientation** : Cela se produit lorsque le milieu contient des entités polaires dont le moment dipolaire peut être reconfiguré sous l'influence d'un champ électrique.[7]

I. 2.2. Absorption de la lumière

À l'origine une relation empirique, la loi de Beer-Lambert relie l'absorption de lumière aux propriétés du milieu traversé, c'est dire qu'elle établit une relation de proportionnalité entre la concentration en solution d'une espèce chimique, l'absorbance de la solution correspondante et la distance parcourue par la lumière dans cette solution. En effet, l'atténuation d'un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde λ dans un milieu traversé évolue de manière exponentielle selon les constantes chimiques du milieu et de la distance optique parcourue dans le milieu :

$$I = I_0 e^{-\alpha l}$$

I.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 :

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

I.2

Où T désigne la transmittance de la solution (sans unité), A l'absorbance (sans unité), ϵ le coefficient absorption molaire (en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) 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 :

$$T = \frac{\alpha e^{-\alpha l}}{\alpha + \beta I_0 (1 - e^{-\alpha l})}$$

I.3

Où β désigne le coefficient d'absorption non linéaire (en cm.GW^{-1}).

I. 2.3. Polarisation et susceptibilité

Le terrain électromagnétique à grande échelle où se trouve le matériau diffère souvent du champ électrique local qui influence réellement les éléments microscopiques et par conséquent génère la polarisation. Ainsi, il est essentiel de faire la distinction entre la polarisation à grande échelle et celle à petite échelle, ou pour dire autrement, entre la susceptibilité (qui est une grandeur à grande échelle) et la polarisation (qui est une grandeur à petite échelle).[3]

I. 2.4.1 Origine de la non linéarité optique

On peut définir la matière comme un ensemble de particules chargées (ions, électrons) qui, sous l'effet d'un champ électrique, ont tendance à se déplacer : les charges positives se déplacent dans le sens de ce champ électrique, tandis que les charges négatives se déplacent dans le sens opposé. On peut tout à fait imaginer un conducteur métallique, mais en réalité, dans le cas le plus courant où nous pourrions être amenés à utiliser un isolant électrique (et c'est le cas le plus courant en optique), les particules chargées sont fortement liées les unes aux autres, bien que ces liaisons soient souples en termes de rigidité. Ainsi, dans un champ électrique, les charges oscillent autour de leur position moyenne (c'est-à-dire la position de tension minimale

de leur énergie en l'absence de champ). Ces petits mouvements élémentaires (charges positives d'un côté, charges négatives de l'autre) engendrent de petits moments dipolaires électriques induits dans le matériau ; on peut dire que l'un des effets d'une champ électrique sur un diélectrique est d'induire une polarisation[8]. Une onde laser est un champ électromagnétique, à fréquence d'un ordre de grandeur $10^{13} - 10^{15}$ Hz. Le champ électrique d'une onde de cette nature entraîne alors un mouvement oscillant des charges dans le diélectrique à la même fréquence, ce qui correspond à la configuration d'un groupe de dipôles en oscillation. Quant à l'effet du champ magnétique sur des particules chargées, il est négligeable au vu du faible rapport entre la force de Laplace et la force de Coulomb. Par ailleurs, il est acceptable de ne considérer qu'un mouvement des électrons dans le diélectrique, les ions positifs ayant généralement une masse bien plus importante.[9]

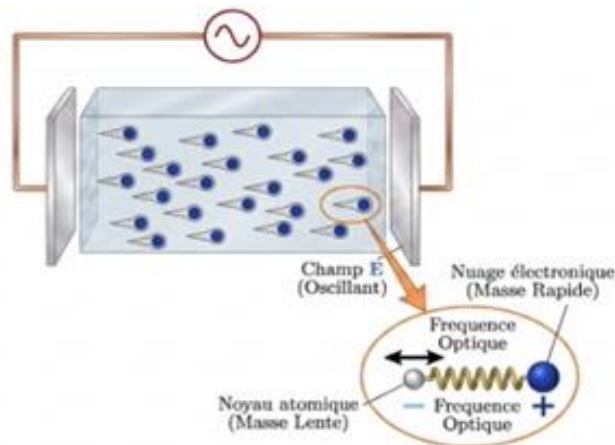


Figure I .1 : Représentation schématique du mouvement des particules chargées dans un milieu diélectrique soumis à un champ électrique oscillant de fréquence optique.

I. 2.4.2 Polarisation macroscopique

Dans le cas d'un milieu non linéaire optiquement, la modification de la polarisation du matériau change les caractéristiques il reste possible de superposer plusieurs champs électriques dans le milieu, de sorte à modifier la fréquence, la phase ou la polarisation de la lumière incidente c'est-à-dire que grâce à des lasers, il serait donc possible de générer des champs E proportionnels à celui qui prévaut à l'intérieur des atomes ($E \sim 10^{-11}$ V/m). A ces intensités, la matière supporte des phénomènes non linéaires générés ces nouvelles sources de polarisation électrique. Pour mieux décrire ce phénomène d'optique non linéaire, nous allons nous positionner dans le cadre de

l'optique linéaire classique, où la polarisation P d'un matériau est proportionnelle au champ électrique E , et dans un milieu transparent, la diffusion s'adapte aux propriétés diélectriques du milieu, la réaction à un champ électromagnétique, au niveau microscopique s'écrit alors :

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} \quad \text{I.4}$$

Avec α est la polarisabilité linéaire. L'expression la plus utilisée afin d'exprimer la polarisation macroscopique est alors [10] :

$$\vec{p} = \epsilon_0 \chi^1 \vec{E} \quad \text{I.5}$$

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. **I. 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 **I. 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 pouvoirs carrés, cubes ou plus, de l'intensité de l'onde incidente.[11]

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

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 du 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 du 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 $\mathbf{p}^{(L)}$ 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) [10].

$$\vec{p} = \vec{p}_{(N)} + \vec{p}_{(NL)} = \epsilon_0 (\chi^1 \cdot \vec{E} + \chi^2 \cdot \vec{E}\vec{E} + \chi^3 \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} + \dots) \quad \text{I. 7}$$

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 (m²/V²).

I.3. Matériaux optiques non linéaires organiques

I.3.1. Matériaux organiques

Un matériau organique est défini comme un matériau qui renferme du carbone. Tous ces éléments, y compris le bois, la végétation, le charbon, le pétrole et les organismes vivants, contiennent cet élément chimique. On qualifie ces exemples d'origine naturelle puisqu'ils ont tous été produits dans le milieu naturel. Les matériaux de type organique sont apparus comme candidats potentiels pour des applications en optique non linéaire en raison de leurs propriétés ajustables et du faible coût de leur synthèse. Les molécules organiques employées dans l'optique non linéaire contiennent habituellement une combinaison de donneur et d'accepteur reliée par un pont conjugué. Ce système d'électrons π délocalisés reliant les cycles aromatiques utilisés comme donneurs ou accepteurs, permet un transfert de charge significatif entre les groupes aux deux bouts, rendant ainsi possibles de forts moments dipolaires dans les états fondamentaux et excités. Les moments dipolaires continuent de provoquer une hyper-polarisabilité élevée de deuxième ordre, condition nécessaire pour leur utilisation en ONL. Ce sont des molécules dont les électrons sont facilement polarisables, c'est-à-dire des électrons π [3]. Des recherches récentes ont montré que les polymères conjugués et les petites molécules organiques possédaient des réponses optiques non linéaires notables, et que pour certains d'entre eux les coefficients non linéaires sont supérieurs à ceux des matériaux inorganiques classiques, ce qui leur permet d'être utilisés dans des dispositifs photoniques et des capteurs.

I.3.2. Matériaux inorganiques

En chimie inorganique, les composés étudiés sont inorganiques. En règle générale, il s'agit de composés comportant d'une façon ou d'une autre, au moins un atome de métal dans leur structure. De nos jours, la plupart des composants ONL sont

élaborés à partir de cristaux inorganiques, appartenant notamment aux groupes borates, phosphates, sélénures... etc.

Il existe un faible panel de matériaux inorganiques non isotropes, n'ayant pas de centre de symétrie présentant des propriétés non linéaires en optique. Or, leur utilisation est bien souvent délicate, c'est pourquoi nous avons donc choisi d'apporter notre attention sur des matériaux organiques possédant des qualités non linéaires, surtout pour les polymères, thermoplastiques, filmogènes.[12]

I.3.3. Importance de l'étude des propriétés optiques des matériaux organiques

Il est important de noter que les propriétés optiques des matériaux sont non seulement essentielles pour expliquer de nombreux phénomènes physiques (comme les propriétés de lumière et de rayonnement, la diffraction, la colorimétrie, la photographie, etc.), mais aussi pour leurs multiples applications pratiques (comme celles qui exploitent les propriétés de luminescence de certains matériaux).[13]

Soutien à l'électronique conventionnelle : Les matériaux organiques (MO) sont de plus en plus considérés comme de possibles remplaçants des matériaux inorganiques tels que le silicium dans une multiplicité d'applications optoélectroniques (grâce à leur légèreté, la flexibilité mécanique associée, les faibles coûts de production ainsi que la capacité de leurs propriétés à être ajustées par la chimie). , les matériaux organique de type push-pull trouvent toute leur pertinence dans la diversité considérable de leur structure et leur stabilité relativement élevée à travers un large éventail d'applications.[14]

Compréhension des mécanismes d'interaction lumière-matière: Grâce à l'examen des caractéristiques optiques linéaires et non linéaires, nous pouvons décrire comment une molécule organique absorbe, émet ou altère la fréquence de la lumière qui lui est incidente. Une compréhension plus poussée, basée sur des calculs théoriques fortement ancrés dans la théorie de la fonction de densité, permet ainsi de concevoir rationnellement des molécules en fonction de leur usage prévu, dans des objectifs spécifiques. Il est largement utilisé dans des dispositifs tels que les cellules solaires organiques, les diodes électroluminescentes organiques ou les commutateurs optiques ultrarapides.[15]

Pertinence particulière des nitrones : La sélection des nitrones n'est pas fortuite. Grâce à leur structure électronique distinctive — marquée par l'existence d'un lien $N=O$ et de groupes fonctionnels polaires — elles présentent une réactivité exceptionnelle face au champ électromagnétique de la lumière. Par conséquent, leur

analyse sert de référence représentative pour une vaste gamme de composés organiques hétérocycliques.

Effectivement, sa signification découle du fait qu'elle sert de pont entre la chimie théorique et les applications technologiques futuristes, orientant ainsi la synthèse organique vers l'élaboration de matériaux possédant des caractéristiques optiques supérieures. [16]

I.4. Applications des matériaux NLO

Un bon nombre des technologies photoniques actuelles, utilisées principalement dans les lasers à haute puissance, repose sur des matériaux possédant des propriétés non linéaires dans leur réponse optique, c'est-à-dire qu'ils ne réagissent pas bien dans un champ de l'électromagnétisme linéaire comme le font en revanche les matériaux dits « traditionnels » qui ne réagissent pas bien à un champ électrique faible en produisant des polarisations proportionnelles à la moyenne du champ électrique lorsqu'il s'agit de la matière conventionnelle. Cela explique ainsi la capacité à avoir des fréquences lumineuses arrangées différemment, ayant du nouveau à créer des couleurs inédites, à une utilisation des faisceaux lumineux alors jugée incongrue « en gros », si la lumière classique est communément comparée à correspondre à « l'intonation vocale classique de l'humain » au sujet des divers matériaux non linéaires, la même où « ton cœur pourrait résonner aussi dans l'écho d'un son amplifié », à le faire vaciller quelque peu que la fréquence de la variation de la couleur que celle de la force du son. [17]

I.4. 1. Technologies laser et conversion de fréquence

Le champ d'application laser représente le degré le plus avancé et le plus influent au niveau de l'utilisation de matériaux non linéaires. En effet, bien que les lasers commerciaux soient solides et tendent à faire et donc à produire des longueurs d'onde précises, tous les besoins ne sont pas en effet satisfaits (chirurgie, recherche scientifique principalement). C'est ce qui explique que pour certaines (et multiples) applications, des spectres variés soient nécessaires.

• **Cristaux non linéaires du domaine infrarouge (IR) :** Des cristaux tels que AgGaS_2 et ZnGeP_2 de type diamant sont déterminants pour la transformation de la fréquence (fréquence conversion) laser pour la gamme moyen infrarouge (Mid-IR), également nommée « signature chimique » des gaz et des molécules organiques. Usages : spectroscopie par absorption atomique, monitoring environnemental, transmissions à long.

- **Conversion ascendante (Up conversion)** : L'une des avancées récentes les plus spectaculaires est le fait de faire appel à des matériaux comme le NbOI_2 (un matériau de van der Waals) pour transformer la lumière infrarouge en lumière visible.

I.4. 2. Communications optiques et traitement du signal

Tenant compte du fait que l'appétence pour la vitesse de connexion Internet et pour la capacité de données s'accroît, les fibres optiques traditionnelles peinent à traiter des signaux non-gênants électriquement (ce qui constitue un frein). Les matériaux non linéaires apportent des réponses nouvelles.

- **Fibres à cœur liquide programmable** : Des liquides comme le disulfure de carbone (CS_2) peuvent être utilisés en tant que cœur dans la composition de fibres optiques. En effet, contrairement aux fibres en verre solide, on peut gérer la dispersion lumineuse simplement en jouant sur la température. Cette aisance permet d'obtenir la fabrication de « super continuums blancs » adaptés à l'informatique neuromorphique optique ou à la communication à haut débit.
- **Nanocomposites** : On parvient à la fabrication de commutateurs optiques d'une vitesse ultra-rapide à partir de matériaux tels que le niobate de lithium (LiNbO_3) et, qui plus est, avec des polymères transparents (PMMA)..

I.4.3. Protection et médecine (limitation optique)

Imaginez des lunettes de protection qui vous protègent automatiquement des dangereux rayons laser mais restent totalement transparentes en lumière ordinaire, c'est le principe de l'optique limitante.

- **Mécanisme** : Ces matériaux fonctionnent par absorption à deux photons. À faible intensité lumineuse, le matériau est transparent. À haute intensité (éclairage laser), il devient soudainement opaque et bloque la transmission.
- **Applications** : protection des capteurs et de l'œil humain en milieu militaire et dans le cadre des recherches sur les lasers puissants.

I.4.4. Imagerie biologique et capteurs

La mise en œuvre de matériaux non linéaires se fait jour aussi dans les laboratoires de médecine, portant à la pratique d'imageries concomitantes des cellules vivantes.

Nanoparticules luminescentes persistantes : Il est possible de charger in vivo des nanoparticules de gallogermanate de zinc dopé au chrome ($\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:\text{Cr}^{3+}$) à partir de lumière UV en extérieur, celles-ci émettant alors au proche infrarouge (NIR)

longtemps après leur introduction in vivo dans les cellules vivantes. Cela permet d'envisager l'examen des cellules cancéreuses ou le traçage de médicaments en évitant une exposition continue à la lumière qui abîme les tissus.

I.4.5. Informatique et intelligence artificielle

Sans doute, l'aspect le plus séduisant est que c'est la lumière elle-même qui est utilisée pour effectuer des calculs au lieu des électrons.

- **Le calcul neuromorphique** : du fait de la possibilité, dans les fibres, d'effectuer des opérations non linéaires (fusion de quatre ondes), ces calculs sont effectués à la vitesse de la lumière, tout en consommant moins d'énergie que des processeurs électroniques.
- **Apprentissage automatique** : les matériaux à indice de réfraction voisin de zéro pourraient reproduire des fonctions d'activation des neurones biologiques, ouvrant la voie à des processeurs optiques mixtes performants.

Tableau I. 1 : récapitulatif des applications

Type de matériau	Application principale	Avantage clé
Cristaux (NbOI₂, AGS)	Lasers, conversion de fréquence, imagerie IR	Rendement élevé, génération de nouvelles longueurs d'onde
Fibres liquides/verre (CS₂)	Télécommunications, calcul optique	Dispersion programmable, traitement à la vitesse de la lumière
Matériaux hybrides (Carmines-MoS₂)	Protection laser, applications militaires	Blocage instantané, transparence en lumière normale
Nanopolymères (LN/PMMA)	Imagerie biologique, dispositifs médicaux	Biocompatibilité, flexibilité optique, faible coût

I.5. Critères de sélection des matériaux NLO efficaces

Choisir un bon matériau pour des applications optiques non linéaires (NLO) n'est pas une tâche anodine. Ce n'est pas simplement une question de "prendre le cristal le plus cher". Les chercheurs et ingénieurs doivent équilibrer plusieurs propriétés physiques et chimiques, parfois contradictoires, pour obtenir un matériau performant, durable et adapté à une application spécifique (comme un laser médical ou une fibre de télécommunication).

I.5.1. Nonlinear Coefficient

C'est le critère le plus évident. Le coefficient non linéaire (souvent noté $\chi^{(2)}$ ou $\chi^{(3)}$) mesure l'intensité de la réponse non linéaire. Plus il est grand, plus le matériau est capable de générer des harmoniques (changer la couleur du laser) ou de créer des effets optiques avec une faible puissance laser incidente.

I.5.2. Transparency Range

Le matériau doit être transparent à la fois pour la longueur d'onde du laser *incident* (celui qui entre) ET pour la longueur d'onde *générée* (celle qui sort). Si le matériau absorbe la lumière, l'efficacité chute drastiquement, et il peut même chauffer et se détruire.

I.5.3. L'accord de phase (le "synchronisme")

C'est le critère le plus subtil et le plus technique, mais absolument crucial. Imaginez une vague : pour qu'elle devienne très haute, toutes les petites vagues doivent arriver en même temps. En optique non linéaire, pour générer efficacement une nouvelle couleur, les ondes lumineuses (fondamentale et harmonique) doivent voyager dans le cristal à la même vitesse. Si elles ne sont pas synchronisées, elles s'annulent mutuellement.

I.5.4. Un seuil de dommage laser élevé (la "robustesse")

Les matériaux NLO sont utilisés avec des lasers puissants. Ils doivent encaisser la puissance sans se fissurer, fondre ou changer de propriétés.

Les matériaux organiques (polymères, cristaux moléculaires) ont souvent un excellent coefficient NLO, mais leur seuil de dommage est faible (ils brûlent facilement). D'où l'intérêt des matériaux hybrides (organique-inorganique) récents.

I.5.5. La stabilité physique, chimique et la facilité de fabrication

Un matériau peut être parfait sur le papier mais impossible à utiliser en dehors du laboratoire.

• **Stabilité chimique** : Certains cristaux (comme **AgGaS₂**) sont très efficaces dans l'IR, mais s'hydrolysent (se dégradent) à l'air libre. Il faut les manipuler sous atmosphère contrôlée.

• **Stabilité mécanique** : Ce caractère est caractérisé par la capacité du matériau à supporter sans dommage les sollicitations physiques extérieures, au prix d'une potentialité de modification de ses caractéristiques structurales. Cela prend en compte sa résistance aux chocs, aux vibrations, aux variations de température mais également aux efforts de découpe, de polissage, d'assemblage qui peuvent interférer, lors de son élaboration en étapes de mise en place et de fabrication, dans son intégrité potentielle. Un matériau peu résistant, comme certaines céramiques de transparences réciproques ou de semi-conducteurs, peut se fissurer, s'écailler, voir perdre ses caractéristiques de transparence/un défaut de ses cristaux sous des contraintes mécaniques modérées, ce qui, associé à un type de mise en œuvre et d'assemblage exigeant, non seulement réduit sa durée de vie opérationnelle, mais impose des exigences supplémentaires de conception des différents supports, des interfaces thermiques et des systèmes d'amortissement, élargissant alors le champ de ses possibles.

• **Faisabilité** : La croissance cristalline du **ZnGeP₂** est très difficile, ce qui le rend rare et cher. À l'inverse, le **KDP** peut être produit en très grandes dimensions (plus de 50 cm) pour les lasers de fusion nucléaire.

Tableau I. 2 :récapitulatif Comparaison de matériaux selon ces critères

Matériau	Coefficient NLO	Transparence	Accord de phase	Seuil de dommage	Fabrication / Stabilité
KDP (KH ₂ PO ₄)	Faible	UV au proche IR	Oui (biréfringence)	Très élevé	Facile, stable, bon marché
LiNbO₃	Moyen / Élevé	Visible au proche IR	Oui (QPM)	Élevé	Assez facile (wafers)
BBO (β-BaB ₂ O ₄)	Élevé	UV profond au visible	Oui	Moyen	Croissance difficile

Matériau	Coefficient NLO	Transparence	Accord de phase	Seuil de dommage	Fabrication / Stabilité
ZnGeP₂ (ZGP)	Très élevé	Moyen IR uniquement	Oui	Élevé	Très difficile, fragile à l'air
Matériaux organiques	Très élevé	Variable (souvent visible)	Possible (poling)	Faible	Facile (dépôt), mais fragile chimiquement

I.6. Rôle des dérivés organiques (dont les nitrones)

La synthèse chimique des composés d'optique non linéaire (NLO) s'articule donc autour de l'architecture de molécules à système électronique couplé (système π -couplé) que rend suffisamment stable, grâce à des groupes donneurs et accepteurs d'électrons, le système push-pull. De fait, les dérivés organiques, notamment les nitriles, s'avèrent être parmi les candidats les plus efficaces pour l'optimisation des propriétés. En effet, la polarité intrinsèque du groupe fonctionnel nitrrique ($C=N^+-O^-$) favorise le transfert de charge intramoléculaire (ICT) qui peut être favorisé dans les états excités, sous l'effet d'un champ électrique externe, de l'excitation lumineuse.[18]

Sur le plan théorique, l'étude utilisant la mécanique quantique et des logiciels de modélisation (tels que Gaussian) permet de comprendre ces phénomènes avec une grande précision et de prédire l'efficacité de ces molécules avant de passer à la phase d'application, en se concentrant sur certains indicateurs quantitatifs.[19]

I.6.1. Propriétés optiques non linéaires ultra-rapides dans les matériaux organiques

Les matériaux organiques présentent une réponse alliant non-linéarité optique et temps de réponse ultra-rapide (femtoseconde), en raison de la délocalisation des électrons π , dont la faible masse assure une cinétique bien plus rapide que les cristaux inorganiques. Leur force réside dans leur modulabilité moléculaire : par ingénierie chimique (groupes donneurs/accepteurs, allongement de la conjugaison), leurs propriétés optiques peuvent être ajustées finement. De plus, leurs coefficients non

linéaires (β , χ^2) peuvent dépasser d'un facteur 10 à 100 ceux des matériaux inorganiques car l'effet push-pull électronique assure une forte polarisation interne. Ces propriétés des composés organiques en font des candidats de choix pour la photonique ultra-rapide et pour la construction, à la carte, de matériaux fonctionnels.[20]

I.6.2. Système π -conjugué et mécanisme de push-pull :

Le système π -conjugué est constitué d'une alternance de liaisons simples et de liaisons doubles permettant aux électrons π de circuler librement le long de la molécule. La longueur de la chaîne de conjugaison est directement corrélée à la polarisabilité électronique ainsi qu'au coefficient de réponse non linéaire β . Le contrôle de la longueur de chaîne est un moyen efficace pour améliorer les réponses. Le groupe donneur D riche en électrons repousse la densité électronique vers le système de conjugaison. Ainsi on trouvera par exemple :

$-\text{NH}_2$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Tandis que le groupe accepteur A, pauvre en électrons, attire la densité électronique vers lui, comme :

$-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{CF}_3$, voire le groupe nitro $\text{C}=\text{N}^+-\text{O}^-$, particulièrement efficace.[21]

L'association synergique de ces deux groupes permet d'expliquer que le donneur augmente le niveau HOMO tandis que l'accepteur fait diminuer le niveau LUMO, ce qui réduit l'Energy Gap, facilitant le transfert d'électrons à l'état excité optique et multipliant considérablement la valeur de β . [11]

I.6.3. Groupe fonctionnel nitro ($\text{C}=\text{N}^+-\text{O}^-$) :

Le groupe nitro est un puissant accepteur d'électrons grâce à la charge positive localisée sur l'atome azote qui constitue un atout indéniable dans le système de type push-pull au sein de la molécule.

Ce groupe produit une polarisation très importante des états fondamental et excité, qui entraîne une variation forte du moment dipolaire des deux états, en permettant d'évaluer sa réponse non linéaire β et à caractériser l'intensité de cette réponse non linéaire.[22]

La nitro présente une stabilité chimique et physique bien supérieure à d'autres groupes accepteurs, et en particulier au groupe nitro par exemple, ainsi elle réalise une bonne intégration dans des applications pratiques stables et industrialisables et sa dégradation est bien moindre dans les conditions opératoires, qui est un paramètre très important pour le passage du laboratoire à l'application.[23]

I.7. Conclusion

À la fin de ce premier chapitre, il est maintenant manifeste que les matériaux organiques ne sont pas seulement de simples alternatives aux systèmes inorganiques classiques, mais constituent pour ainsi dire une famille à part, avec ses propres caractéristiques, ses propres contraintes et ses propres avantages compétitifs. Leur flexibilité structurale, leur réponse ultrarapide et leur fonctionnalisation « à la carte » les placent en position concurrentielle face aux attentes technologiques contemporaines, par exemple, en optique des télécommunications, en traitement de l'information tout-optique et en imagerie biomédicale à haute résolution.[24]

La recherche sur les propriétés optiques non linéaires (NLO) a démontré à quel point la structure électronique et l'arrangement moléculaire sont d'une importance capitale. On a vu que l'efficacité d'un matériau NLO ne dépend pas uniquement d'hyperpolarisabilités (β) élevées mais aussi de critères macroscopiques au moins aussi importants que la transparence optique sur les fréquences d'intérêt, de sa stabilité thermique et chimique.[25]

Chapitre II : Les dérivés des nitrones – Structure et réactivité

II .1. Introduction

Les nitrones (voir Schéma n° 1) sont une famille de composés organiques connus depuis 1890, année de leur première synthèse [3] . la recherche sur ces composés reste fébrile. C'est le nom qu'en a donné Pfeiffer en 1916 au motif de leur analogie des cétones sur le plan de la réactivité [28]. Leur bonne énantiosélectivité dans les cycloadditions 1,3-dipolaires ont fait leur renommée ; un large répertoire de synthèses dans lesquelles ces dipôles neutres sont utilisés comme intermédiaires s'accordent avec cela. Les nitrones peuvent également être employées en tant que pièges à spins, mais aussi possèdent des propriétés antioxydantes utiles dans le domaine des polymères mais aussi dans les systèmes biologiques [29].

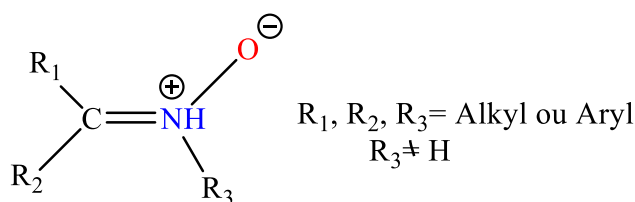


Schéma n° 1 : Structure générale d'une nitronne. [3]

II .2.1. - Définition :

Une nitronne est un amine-oxyde (N-oxyde) d'une imine, elle peut être vue comme un N-alkyloxime. C'est un groupe fonctionnel. La structure générale est $R_1R_2C=N^+R_3O^-$ où R_3 est différent de H. [30]

II .2.2 -Nomenclature :

Le nom nitronne est obtenu par la contraction du nom azote cétone. La fonction nitronne est capable de résonance comme indiqué dans le schéma n° 2. La structure (A) semble être la forme de contribution la plus importante.

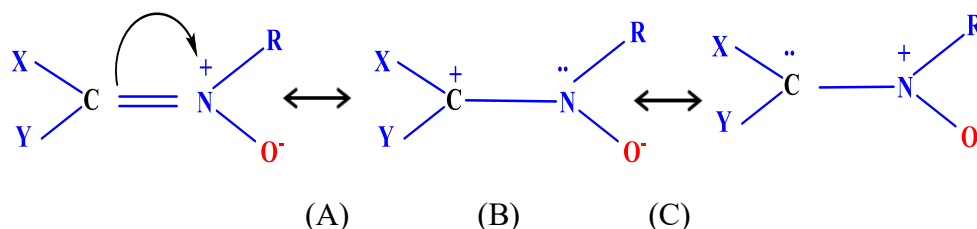


Schéma n° 2 : Délocalisation de la charge positive du groupe nitronne.

Lorsque le groupe nitronne fait partie d'un système aromatique (pyridine et N-oxydes de quinoléine) est considérable comme la délocalisation de la charge positive et il

n'est donc pas considéré que la réactivité du groupe nitrone est identique. De plus, si X ou Y = oxygène faisant partie d'un système cyclique (isoxazoline-2- oxyde et furoxanes), une réduction similaire des propriétés se produit également. Cependant, si X ou Y = aryle, alkyle ou cétone, les propriétés ne sont pas réduites. Lorsque X ou Y sont des groupes attracteurs d'électrons, les propriétés électrophiles des groupes sont améliorées. Par exemple, l' α -benzoyl-N-phénylnitrone subit une 1,3-cycloaddition 110 fois plus rapidement que l' α -N-diphénylnitrone.

La nomenclature des résumés chimiques pour les nitrones utilise le préfixe α pour les groupes liés à l'atome de carbone et N pour les groupes liés à l'azote[30] . Par exemple:

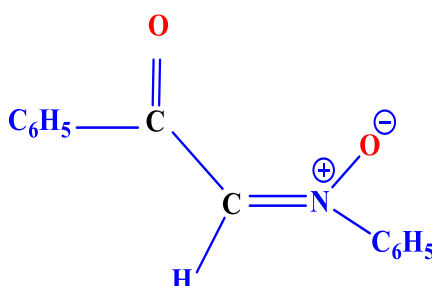


Schéma n° 3: α -benzoyl-N-phénylnitrone. [30]

II .2.3 -Historique sur les Nitrones :

L'évolution de la science des nitrones avec les années de 1957 jusqu'à maintenant...

1957	1959	1969	1975	1985	1990	1998	2003	2007 ...
------	------	------	------	------	------	------	------	----------

1957 : 1^{er} synthèse de PBN (nitrone linéaire).

1959 : 1^{er} synthèse de DMPO (nitrone cyclique).

1975 : Nitrones, piègeurs de radicaux libres (systèmes chimiques).

1985 : Nitrones, piègeurs de radicaux libres (système biologique).

1990 : Activité pharmaco-protectrice.

1998 : Activité neuro-protectrice.

2003 : Activité antvieillessement.

2007 : Activité contre le cancer [2].

II.2.4. Préparation des nitrones :

Pour la préparation des nitrones, la méthode la plus populaire est la condensation d'aldéhydes ou de cétones avec des hydroxylamines N-monosubstituées. Cependant, cette méthode est difficile à appliquer à la préparation de nitrones cycliques non conjuguées et de cétonitrones ayant des groupes alkyles volumineux.

L'oxydation directe d'amines secondaires en nitrones correspondantes a également été étudiée au cours de ces deux décennies et s'est révélée être une méthode utile pour la préparation de nitrones [31].

Dans des conditions thermiques simples, qui avaient déjà démontré leur aptitude à minimiser la décomposition de l'hydroxylamine (t-BuOH, 110 °C), permettaient la condensation de cétones et d'hydroxylamines pour former des cétonitrones exocycliques, acycliques et α - β -insaturés avec des substituants azotés linéaires et azotés ramifiés modérés à excellents isolés [31].

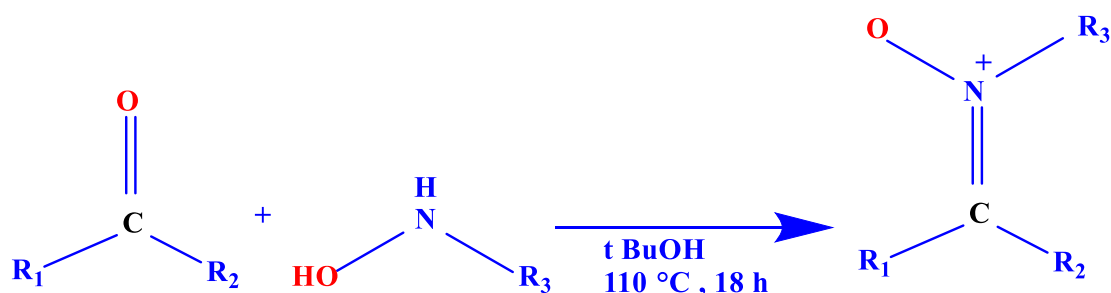


Schéma n° 4: La condensation des cétones et d'hydroxylamines [31].

La voie de préparation la plus importante des nitrones part des hydroxylamines. Les nitrones à chaînes ouverte sont préparées en général simplement par la formation d'une imine entre une hydroxylamine et un aldéhyde (Schéma n° 5)[32].

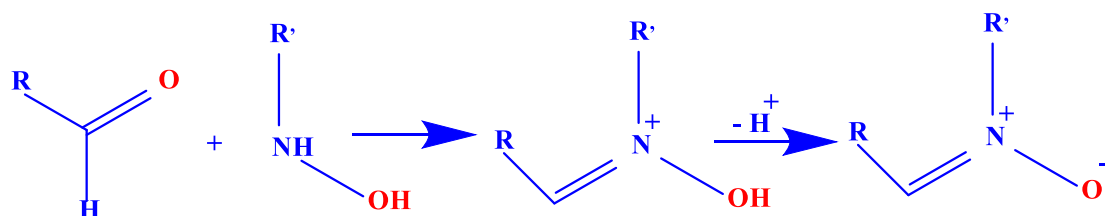


Schéma n° 5: Formation d'une imine entre une hydroxylamine et un aldéhyde[32].

Un protocole général, efficace et sans métal, pour l'oxydation directe d'amines secondaires en nitrones, tolère d'autres groupes fonctionnels ou des centres stéréogènes existants en utilisant Oxone dans un milieu basique biphasique comme seul oxydant [33].

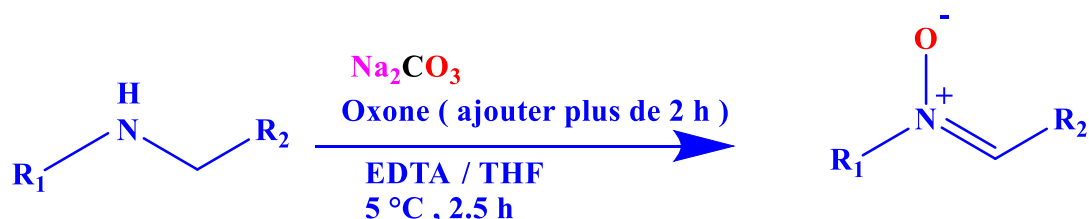


Schéma n° 7 : L'oxydation directe d'amines secondaires en nitrones [33].

Un couplage direct de N-nosylhydrazones avec des nitrosoarènes permet une synthèse efficace et sans métal de transition de (Z) -N-arylnitrones dans des conditions douces. Le protocole est compatible avec une large gamme de groupes fonctionnels et fournit les nitrones correspondantes avec de très bons rendements par un simple processus de recristallisation [34].

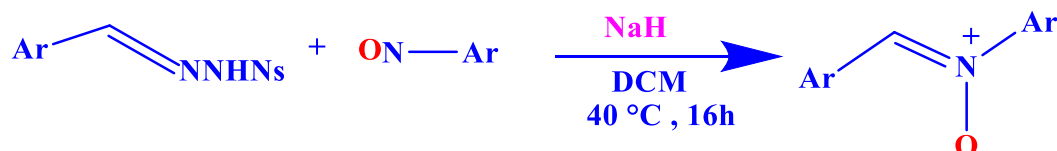


Schéma n° 8 : Synthèse efficace et sans métal de transition de (Z) -N-arylnitrones dans des conditions douces [34].

La catalyse par le Cu permet la synthèse de cétonitrones insaturés N-alkylés à partir de propargyl oxyamines. La réaction de réarrangement se déroule par hydroamination intramoléculaire catalysée au Cu, suivie de l'ouverture du cycle électrocyclique par induction thermique [35].

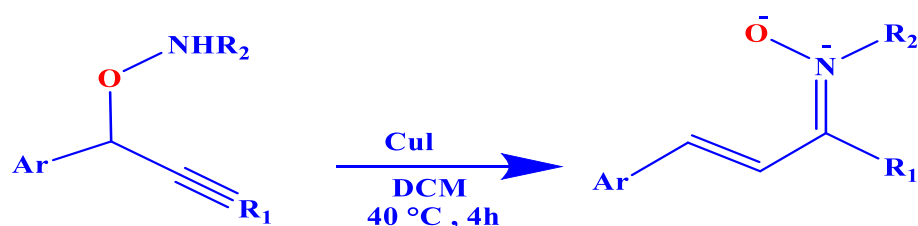
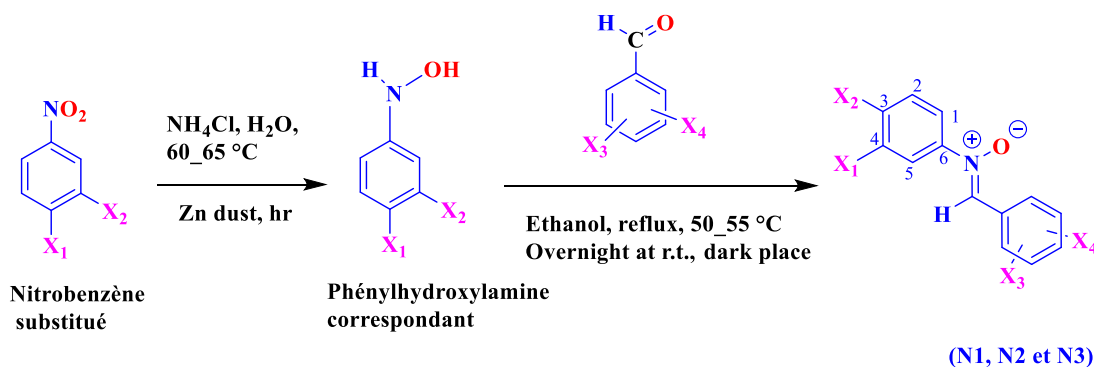


Schéma n° 9 : Synthèse de cétonitrones insaturés N-alkylés à partir de propargyloxyamines [35].

II .2.4.1. Préparation des molécules étudiées

Dans cette étude, les matières premières utilisées pour la synthèse de ces nitrones (N1, N2 et N3) étaient des composés nitobenzéniques portant des groupes donneurs et attracteurs d'électrons. Les deux types ont été convertis en phénylhydroxylamine correspondante à l'aide de poudre de zinc en solution aqueuse et d'éthanol à 85 %, en présence de chlorure d'ammonium comme acide faible. Les

phénylhydroxylamines synthétisées ont été transformées en nouvelles nitrones par réaction de condensation avec divers benzaldéhydes substitués (schéma 3)[27].



N1 : $X_1=Cl$, $X_2=Cl$, $X_3=H$ $X_4=H$

N2 : $X_1=Cl$, $X_2=Cl$, $X_3=P-CH_3$ $X_4=H$

N3 : $X_1=Cl$, $X_2=Cl$, $X_3=o-NO_2$ $X_4=H$

Schéma n°10 : Voie générale pour la synthèse des nitrones (N1, N2 et N3)[27].

II .2.5 Application des nitrones :

Les nitrones occupent une place importante dans la chimie organique. Elles représentent des composés intermédiaires dans la synthèse de beaucoup de produits d'intérêt biologique ; elles sont utilisées dans le piégeage des radicaux libres[36].

II .2.5.1 -Nitrones aux propriétés de piégeage et antioxydante :

Le stress oxydant est défini comme un déséquilibre entre la production d'espèces oxygénées et les réactifs antioxydants. Ce phénomène est associé à de nombreuses pathologies telles que des maladies neurodégénératives et cardiovasculaires ou des cancers. Pour contrecarrer les dégâts causés par le stress oxydant, l'utilisation d'antioxydants synthétiques s'est avérée intéressante, il est alors possible de modifier les propriétés physico-chimiques des antioxydants et de leur assurer un meilleur ciblage cellulaire et tissulaire.

L'alpha-phényl-N-tert-butyl-nitrone (PBN), est une des nitrones qui présente une bonne activité pharmacologique contre les dégâts liés aux radicaux libres, et qui est également largement utilisée en tant que sonde analytique pour l'identification d'espèces radicalaires par la technique de piégeage de spin couplée à la résonance paramagnétique électronique (RPE) [10].1

II .2.5.2 Synthèse de produits naturels :

La méthodologie de préparation d'une large gamme de produits naturels et leurs dérivés tels que les lactones, lactames et les complexes nucléosides ; ceci en se basant sur la réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire entre les C-alkoxycarbonylnitrones et une variété d'alcènes substitués. L'insertion de centres chiraux en α de la fonction nitronne ou la présence d'auxiliaires chiraux qui sont des substituants chiraux liés à l'atome d'azote permet une synthèse énantioselective de ces composés [9].

II .3. Propriétés électroniques des nitrones

II .3.1. Structure électronique fondamentale des nitrones

Les nitrones possèdent des propriétés spectroscopiques et électroniques spécifiques dues à la présence du groupement **N-oxyde** qui influence fortement le système π conjugué.

II .3.1.1. Structure générale et résonance

La forme mésomère majeure d'une nitronne place une charge négative sur l'oxygène et une charge positive sur l'azote. Cette structure zwitterionique est responsable de leur forte polarité.

- **Liaison C=N** : La double liaison carbone-azote est polarisée.
- **Substituants** : La présence de substituants (donneurs ou attracteurs d'électrons) module considérablement la densité électronique sur le squelette nitronne.

II .3.1.2. Structure électronique et distribution électronique

II .3.1.2.1. Structure résonante et polarisation

Les nitrones se caractérisent par l'existence de formes résonantes qui contribuent à leur stabilité et déterminent leurs propriétés électroniques. La structure électronique des nitrones peut être représentée par deux formes résonantes principales, où l'effet mésomère prédomine, conférant au groupement nitronne un comportement de fonction carbonyle étendue [37]. La nature des substituants sur les atomes de carbone et d'azote influence directement la distribution de la densité électronique : les groupes attracteurs d'électrons diminuent la densité électronique sur l'atome de carbone, renforçant ainsi son caractère électrophile [38].

II .3.1.2.2. Orbitales moléculaires HOMO/LUMO

De plus, examiné en profondeur le cas des nitrones, l'analyse des orbitales moléculaires frontières (Frontier Molecular Orbitals (FMO)) est portée ici sur les

propriétés électroniques et les comportements réactionnels des nitrones. Il s'agit là de calculs de chimie théorique (calculs de type DFT, théorie de la fonctionnelle de la densité) visant à montrer que la distribution de l'orbitale moléculaire haute occupée (HOMO) ou de l'orbitale moléculaire basse vacante (LUMO) détermine la bonne réactivité des nitrones en portée d'autres types de typologie, ex. [39].

De même, les travaux dévoilent que le gap énergétique HOMO-LUMO d'un nitrone est un des paramètres majeurs de sa stabilité chimique. En effet, plus le gap HOMO-LUMO est important, plus la réactivité chimique est basse et la stabilité thermodynamique du composé est augmentée. Une récente étude montre ainsi que les nitrones ayant la plus grande stabilité thermodynamique, mesurée par l'écart de leurs énergies HOMO-LUMO, sont directement corrélés à des rendements expérimentaux élevés lors de leur synthèse [38].

II .3.1.2.3. Effets électroniques des substituants

Les groupes substituants se projettent tous par leurs effets inductifs ou mésomères sur la structure électronique des nitrones. Les groupes attracteurs d'électrons $-\text{NO}_2$ et $-\text{Cl}$ et donneurs d'électrons $-\text{OCH}_3$ peuvent considérablement modifier la distribution de la densité de charge dans les systèmes de nitrones en fonction du noyau phényle [38].

Les études cristallographiques par diffraction des rayons X et , les études d'analyse spectrale ont montré que l'augmentation de la charge positive du carbone sous l'influence des substituants attracteurs d'électrons favorise les réactions des nitrones avec des nucléophiles, alors que les substituants donneurs d'électrons stabilisent la charge positive, par l'effet mésomère, de sorte que la polarité de la liaison $\text{C}=\text{N}$ est également modifiée[40].

II .3.1.2.4. Propriétés électroniques et réactivité

Dualité du caractère électronique

Les nitrones présentent un double caractère électronique, tantôt étant électrophiles, tantôt nucléophiles selon la nature de la réaction menée et les conditions expérimentales [41]. L'explication vient de la répartition hétérogène de la densité électronique dans $\text{C}=\text{N}-\text{O}$, avec une charge partielle négative sur O et une charge partielle positive sur C [37].

Les nitrones se prêtent également à plusieurs types de réactivité : avec les nucléophiles à travers C et avec les électrophiles à travers O nous permettant d'envisager de multiples voies permettant d'attaquer la fonction azométhine du nitrone soit par des nucléophiles soit par des électrophiles [39].

Réactions avec les radicaux libres

Les nitrones sont d'excellents pièges à radicaux libres ; elles réagissent avec ceux-ci pour former des radicaux nitroxydes stables détectables par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) [42]. Cette propriété repose sur la capacité de la double liaison C=N à accepter des électrons non appariés, ce qui fait des nitrones des outils précieux pour l'étude des mécanismes réactionnels radicalaires et pour des applications biologiques en tant qu'antioxydants [43].

Réactions de cycloaddition 1,3-dipolaire

Les réactions de cycloaddition 1,3-dipolaire constituent les transformations les plus importantes des nitrones. Elles réagissent avec les alcènes et les alcynes pour former respectivement des isoxazolidines et des isoxazolines [39]. La régiosélectivité et la stéréosélectivité de ces réactions sont contrôlées électroniquement par les orbitales moléculaires frontières.

Les nitrones ont été classées parmi les dipôles de type II selon le système de classification de Sustmann, où les interactions HOMO(dipôle)-LUMO(dipolarophile) et LUMO(dipôle)-HOMO(dipolarophile) sont toutes deux importantes pour déterminer l'efficacité et la régiosélectivité, avec une tendance des nitrones vers un contrôle par la LUMO. Cette classification explique la capacité des nitrones à réagir aussi bien avec des alcènes riches qu'appauvris en électrons. [44]

Isomérisation des nitrones

Les nitrones acycliques présentent une isomérisation géométrique (E/Z) due à la rotation restreinte autour de la liaison C=N [37]. Les substituants influencent la stabilité relative des isomères. Des études thermodynamiques et cinétiques utilisant des calculs DFT ont montré que l'isomère Z est le plus stable pour les nitrones étudiées, avec une barrière énergétique de conversion d'environ 7,1 à 7,2 kcal/mol [40]. Le rapport de l'isomère Z à l'équilibre à 298 K est d'environ 99,99 % [45].

II .4. Intérêt des nitrones en optique non linéaire

II .4.1. Fondements électroniques de l'activité NLO des nitrones

L'efficacité d'un matériau NLO repose sur sa capacité à présenter une forte **hyperpolarisabilité** (β), c'est-à-dire une réponse non linéaire du nuage électronique sous l'effet d'un champ électrique intense. Les nitrones possèdent plusieurs atouts structuraux qui favorisent cette propriété :

II .4.1.1. La structure push-pull naturelle

Le groupement nitronne ($C=N^+-O^-$), avec sa charge positive localisée sur l'atome d'azote et sa charge négative sur l'oxygène, constitue un système accepteur d'électrons particulièrement efficace. Cette fonction présente un effet mésomère analogue à celui des carbonyles. Lorsqu'il est associé à un groupe donneur d'électrons via un système π -conjugué, il crée un système **push-pull** où le transfert de charge intramoléculaire (ICT) est facilité. Cette architecture D- π -A est reconnue comme essentielle pour l'obtention d'une hyperpolarisabilité élevée [46]

II .4.1.2. La délocalisation électronique étendue

Les nitrones présentent un système π -conjugué délocalisé qui permet aux électrons de circuler le long de la molécule[47]. L'extension de la longueur de conjugaison entre les groupes donneur et accepteur est une stratégie reconnue pour améliorer la réponse NLO du second ordre. Des études théoriques sur des composés modèles ont confirmé que la modulation de la torsion entre cycles aromatiques, et donc de la conjugaison, influence directement la réponse NLO [46].

II .4.1.3. La modulation par les substituants

La nature des substituants qui occupent la position sur le noyau phényle ou sur l'azote peut permettre en effet de moduler très finement les propriétés électroniques d'une fraude. Une étude a été rapportée dans la littérature montrant que les propriétés de polarisabilité et l'écart HOMO-LUMO pourraient être des variables prédictives des propriétés NLO. D'autres travaux ont notamment confirmé la stabilité relative de l'isomère Z qui prédomine à l'équilibre, par des calculs en DFT [48].

II .4.2. Validation théorique et expérimentale

Les propriétés NLO des nitrones ont été bien établies grâce à plusieurs études combinant chimie théorique et caractérisations expérimentales.

- Analyses spectroscopiques et théorie DFT
- Analyses des orbitales frontières et NBO : L'analyse des orbitales frontières HOMO/LUMO et l'analyse NBO (Natural Bond Orbital) démontrent bien l'existence de transferts de charges intramoléculaires, source de l'activité NLO [48]
- Écart HOMO-LUMO : Le gap énergétique entre la HOMO et la LUMO est encore un paramètre corrélé à la stabilité et à l'efficacité NLO.[48]

II .4.3. Avantages compétitifs des nitrones

- Stabilité chimique : La stabilité supérieure des nitrones, par rapport à d'autres accepteurs, est un atout pour les applications pratiques [46].

- Réponse ultra-rapide : Comme tous les matériaux organiques conjugués, les nitrones bénéficient de la faible masse effective des électrons π , leur conférant des temps de réponse femtosecondes.
- Flexibilité synthétique : La diversité des substituants introduisibles permet une ingénierie moléculaire "à la carte" pour l'optimisation des propriétés NLO [46].

II .4.4. Applications potentielles

Les propriétés NLO des nitrones les destinent à plusieurs types d'applications :

- Modulateurs électro-optiques : Pour les télécommunications optiques.
- Commutateurs tout-optiques : Pour le traitement de l'information.
- Imagerie multiphotonique : Pour les applications biomédicales [49].

II .4.5. Perspectives

Les nitrones sont une famille prometteuse dans le domaine de l'optique non linéaire. En effet, leur architecture électronique originale, associant un fort caractère push-pull à une bonne inertie chimique en fait de sérieux candidats pour la mise au point de nouveaux matériaux NLO. Une exploration systématique de la relation structure-propriétés, menée sous l'auspice des calculs DFT et particulièrement instrumentée par des mises en relation expérimentales, devrait permettre la mise au point de matériaux optimisés et élargir leur champ d'applications [48].

II .5. Substitution et modulation électronique

II .5.1. Le système push-pull : Un système push-pull implique un groupe accepteur A et un groupe donneur D, où le pont π -conjugué peut être défini en tant que « pont solide » permettant l'interaction entre ces composés. Son architecture moléculaire est désormais considérée comme le socle à partir duquel se construisent les propriétés optoélectroniques développées pour les matériaux [50].

L'effet push-pull dépend de plusieurs facteurs interdépendants :

La force du donneur et de l'accepteur : plus ces groupes sont extrêmes dans leurs caractères électroniques, plus le transfert de charge intramoléculaire (ICT) a lieu de manière efficace. [50]

La nature du pont π -conjugué : la longueur et la rigidité du système de conjugaison conditionnent l'ampleur de la délocalisation électronique.

Dans cette optique, le groupement nitronne ($\text{C}=\text{N}^+-\text{O}^-$) s'avère un accepteur d'électrons particulièrement efficace. Sa structure 1,3-dipolaire, la localisation de la charge positive sur l'azote et la charge négative sur l'oxygène lui confèrent un

pouvoir attracteur très puissant, comparable à celui des carbonyles ou des groupes nitro. [50]

II .5. 2. Modulation par la conjugaison et les accepteurs

La nature du donneur au sein des systèmes de transfert de charge intramoléculaire push-pull impacte l'efficacité de ce dernier. Des études effectuées par DFT que les composé au nitro et au cyano ont les valeurs les plus faibles d'écart HOMO–LUMO et les amplitudes NLO les plus fortes. Des études électrochimiques menées sur des systèmes azo-azulène push-pull démontrent qu'une conjugaison push-pull efficace, dans laquelle a lieu un transfert de la densité électronique du donneur azulène vers l'accepteur nitro, est observée pour les substitutions en ortho et en para, et non pour l'isomère méta . Ce résultat illustre bien l'importance cruciale de la position du substituant dans la capacité au transfert de charge.[51]

L'électronique de modulation par substitutions représente des espoirs considérables pour le design de matériaux organiques fonctionnels. Grâce à la possibilité de varier systématiquement la nature des donneurs, des accepteurs et du pont conjugué, il devient possible de parcourir un espace chimique immense préfiguré par des études théoriques et validé par des caractérisations expérimentales non moins sérieuses. Le but ultime paramètre structural pour être optimisé selon les besoins d'une application donnée en photonique, voire en optoélectronique.[50]

II .6. Conclusion

Au sein du présent chapitre, nous avons procédé à l'étude de la structure électronique ainsi que de la réactivité des nitrones, composés 1,3-dipolaires de configuration générale $C=N^+-O^-$, dans la mesure où leur dualité électronique leur confère un caractère d'électrophile d'une part, et de nucléophile de l'autre. L'analyse des orbitales frontières HOMO/LUMO, a mis en lumière le fait que le gap énergétique constitue un paramètre prépondérant et proportionnel à la stabilité chimique et aux rendements de synthèse. Les substituants permettent de moduler très finement les propriétés électroniques : les groupes attracteurs du carbone vont accroître son caractère électrophile, à l'inverse les groupes donneurs vont stabiliser la charge par effet mésomère.[52]

La modulation électronique par substitution ouvre des perspectives considérables pour le design de matériaux organiques fonctionnels. Les nitrones, de par leur structure 1,3-dipolaire et leur capacité à être fonctionnalisées, constituent une famille de choix pour ces études. La corrélation établie entre les descripteurs DFT (gap HOMO-

LUMO, énergie libre) et les rendements expérimentaux confirme la puissance de l'approche combinée théorie-expérience pour guider la conception de nouvelles molécules aux propriétés NLO optimisées.[53]

Chapitre III : Méthodes de calcul et outils utilisés

III.1. Introduction

La modélisation moléculaire est un outil destiné aux chercheurs préoccupés par la structure et la réactivité des molécules. La connaissance de la structure des édifices moléculaires permet de comprendre le résultat d'une transformation physique, chimique ou biologique ou encore de prévoir de telles transformations. Dans ce chapitre nous avons présenté les méthodes théoriques DFT permettant l'étude des géométries et de la réactivité de nos molécules, et aussi le principe général du Docking moléculaire pour interpréter les interactions intermoléculaires Ligands-récepteur protéique par docking moléculaire.

III.2. Modélisation moléculaire

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 en 2D ou 3D de la géométrie ou de la configuration des atomes d'une molécule, et d'évaluer les propriétés physico-chimiques de la molécule étudiée.

Ces approches présentent certains avantages par rapport à leurs homologues expérimentaux, telle que la compréhension des caractéristiques des contacts intermoléculaires, contrairement aux mesures expérimentales. Dans le cadre de cette thèse, ces outils théoriques sont employés pour deux raisons :

- La première consiste à mimer les molécules synthétisées, par les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et pouvoir par la suite étudier leurs comportements en déduisant ainsi leurs différentes propriétés physico-chimiques (pour les comparer avec les résultats expérimentaux).
- La deuxième raison est destinée à prévoir un système idéal via un criblage virtuel présentant les différents contacts potentiels entre les inhibiteurs et leurs récepteurs protéiques (pour expliquer les résultats enzymatiques).

III.2.1. Les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) se distingue des méthodes ab initio basées sur les équations HF car elle s'appuie sur la notion de densité électronique $\rho(r)$ et non sur celle de fonction d'onde multiélectronique. Cette approche est basée sur deux théorèmes dus à Hohenberg et Kohn [54].

La première stipule que "l'énergie totale d'un système dans son état fondamental ne dépend que de sa seule densité électronique $\rho(r)$ " (l'énergie est donc une fonctionnelle de la densité électronique). Toute propriété de l'état fondamental, dont l'énergie, peut s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique.

$$E = E[\rho(r)]$$

Le second théorème est l'analogue du principe variationnel appliqué à la densité et montre que la densité est stationnaire pour l'état fondamental.

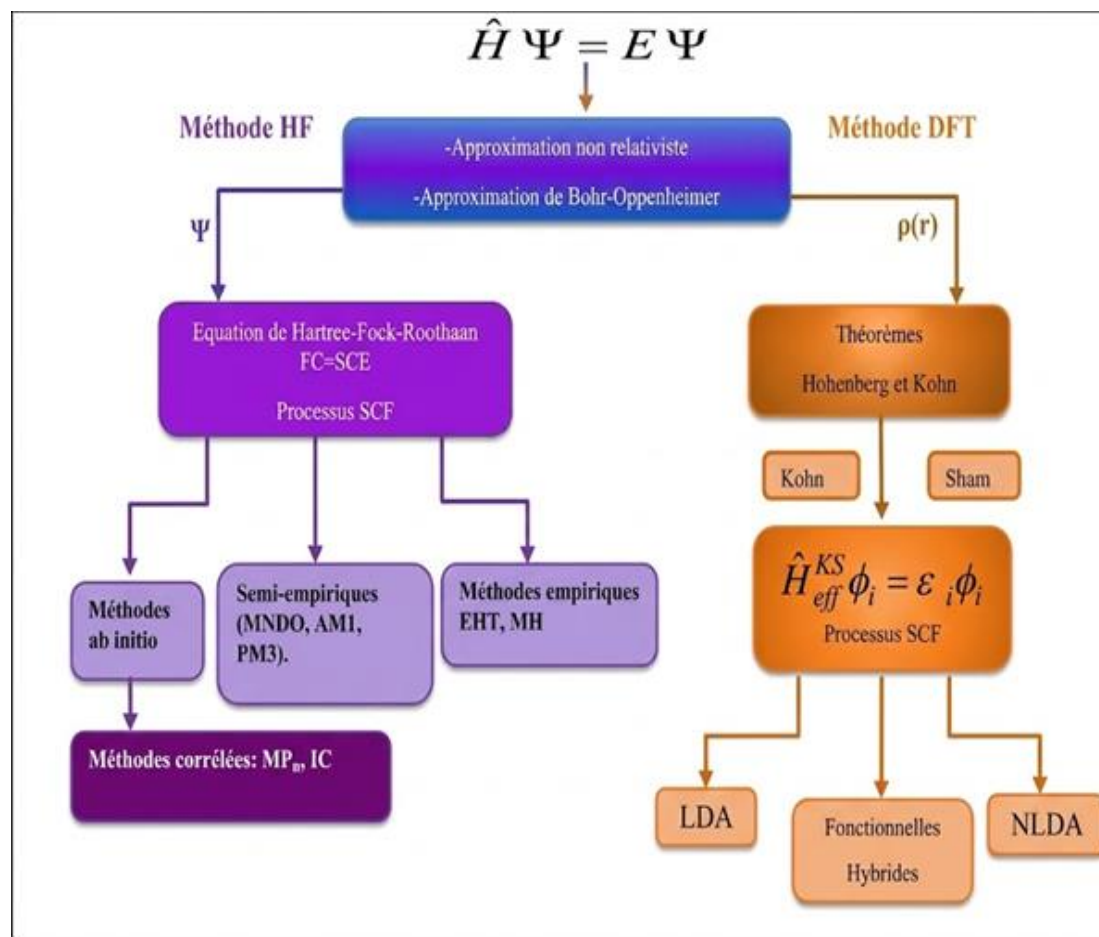


Figure III -1 : Organigramme des méthodes utilisées en chimie quantique.

III.2.2. La procédure de calcul dans la DFT

Les équations de Kohn et Sham sont résolues d'une manière itérative, en utilisant un cycle auto cohérent qui est illustré dans la figure III -2. En introduisant une densité de

départ ρ^{in} , l'équation séculaire $(H - \epsilon_i S)C_i = 0$ est diagonalisée en assurant que les orbitales sont orthonormales. Une nouvelle densité ρ^{out} est calculée en utilisant l'équation I-19, si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, cette densité est mélangée avec la densité d'entrée de la manière suivante:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 + \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i$$

i représente la $i^{ème}$ itération et α un paramètre de mixage. La procédure est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.[55]

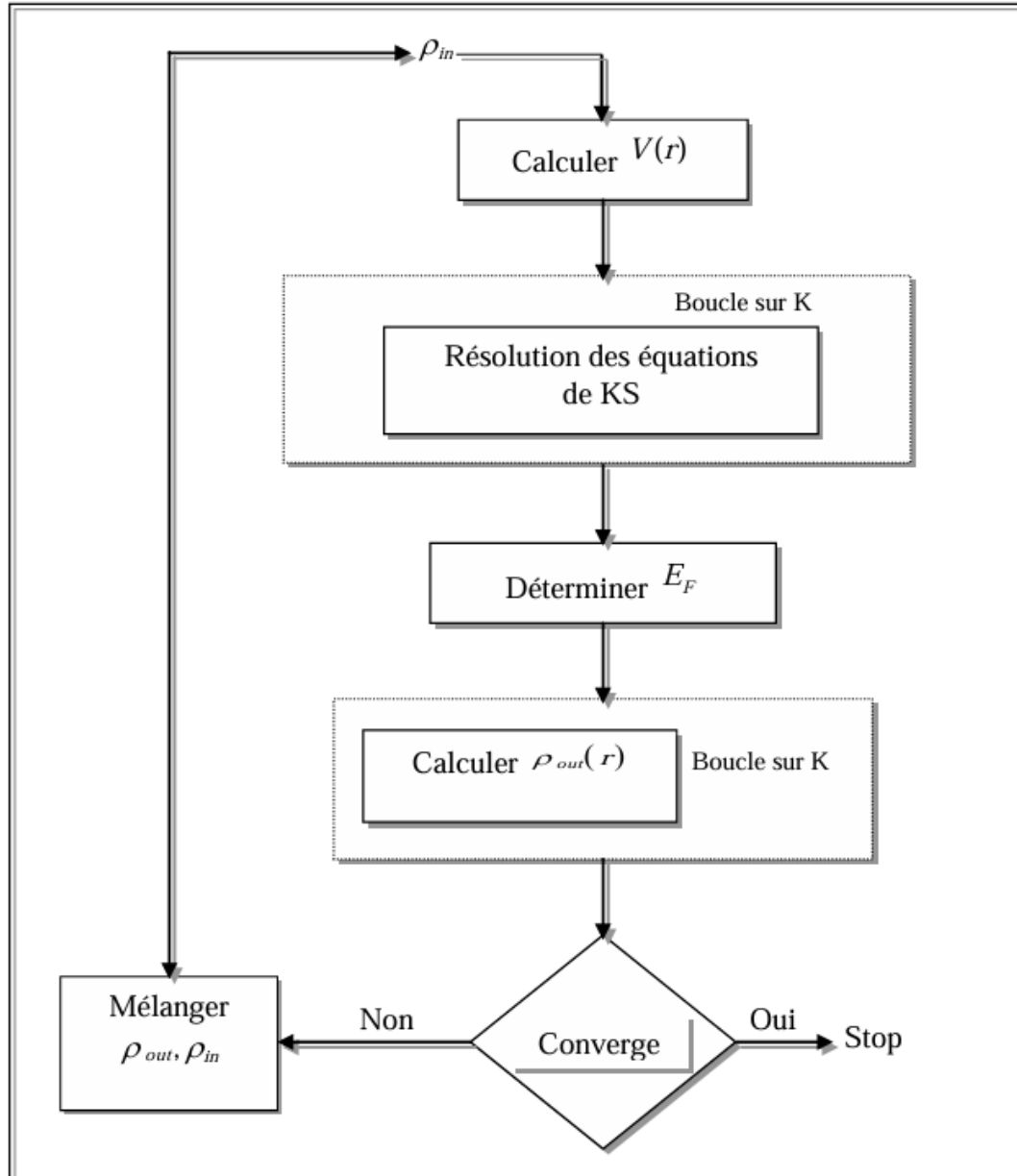


Figure III -2: Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité

III.3. Les types de fonctionnelles existent

- Les fonctionnelles locales (LDA) qui dépendent uniquement de la densité électronique en chaque point du système et négligent toute influence de l'inhomogénéité du système. Cette approximation est correcte lorsque la densité varie suffisamment lentement. Ces fonctionnelles (S [56], $X\alpha$ [56], VWN [57]) ne sont plus utilisées à présent de façon régulière.
- Les fonctionnelles à correction de gradient (GGA) qui introduisent dans leur expression le gradient de la densité permettent de tenir compte de l'inhomogénéité de la distribution électronique. Les fonctionnelles les plus employées sont : Becke88 [58], PW91 [55], P86 [55] et LYP [59].
- Les fonctionnelles hybrides HF-DFT, apparues récemment, qui incluent pour l'énergie d'échange un mélange Hartree-Fock et DFT tandis que l'énergie de corrélation reste purement DFT. Ces fonctionnelles apparaissent comme étant les plus fiables du moment.

III.3.1. La fonctionnelle B3LYP

B3LYP représente la fonctionnelle hybride la plus populaire de la chimie computationnelle. Elle a été introduite par l'équipe de Becke en 1993 [60]. La particularité de cette fonctionnelle est de présenter une combinaison linéaire entre des fonctionnelles d'échange-corrélation GGA et de l'échange Hartree-Fock. L'énergie d'échange calculée par cette méthode est composée de 80% de DFT et de 20% de HF. L'énergie totale d'échange corrélation peut être représentée par l'équation suivante :

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_x(E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + a_c(E_c^{GGA} - E_c^{LDA})$$

Les indices x et c désignent l'énergie d'échange et de corrélation respectivement. LDA et GGA désignent les termes énergétiques calculés par la DFT. HF désigne la contribution calculée par la théorie HF. a_0 , a_x et a_c sont des coefficients constants définis empiriquement fixant le poids de chaque terme (0.2 ; 0.72 et 0.81 respectivement).

Néanmoins, cette méthode présente quelques limitations telles que la sous-estimation des hauteurs de barrières énergétiques [61] et l'absence de prise en compte des interactions non covalentes : la B3LYP est incapable de décrire des liaisons de Van Der Waals pour les composés liés par des interactions de portée moyenne. Malgré ces problèmes, cette fonctionnelle reste la base de calculs pour la plupart des composés chimiques et l'outil le plus utilisé en modélisation moléculaire.

utiliser B3LYP (Domaines de force)

Calculs de molécules organiques stables : benzène, méthane, éthanol

Propriétés structurales : longueurs de liaisons, angles, fréquences de vibration

(erreurs $< 0.02 \text{ \AA}$ et $< 3^\circ$)

Chimie de l'état fondamental : énergies d'ionisation, affinités électroniques, chaleurs de formation

Matériaux semi-conducteurs organiques : résultats bons pour les matériaux homogènes

Systèmes à liaisons polaires : eau, ammoniac, alcools

B3LYP échoue-t-elle (Domaines de faiblesse)

États de transfert de charge (Charge-Transfer, CT) : Exemple molécule TCNE-TTF – erreur d'environ 1-2 eV

Grands systèmes π -conjugués : polymères conducteurs, nanotubes de carbone

États excités : tend à sous-estimer les énergies d'excitation

Métaux de transition et systèmes à électrons fortement corrélés : grande erreur dans les énergies de liaison.

III.3.2. La fonctionnelle CAM-B3LYP

- **CAM-B3LYP = Coulomb-Attenuating Method - B3LYP**

La fonctionnelle CAM-B3LYP (Coulomb-Attenuating Method B3LYP) représente une avancée significative dans le domaine de la chimie computationnelle, particulièrement en théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Elle a été introduite par l'équipe de Takeshi Yanai, David P. Tew et Nicholas C. Handy en 2004 . Cette fonctionnelle hybride à séparation de portée a été développée pour pallier certaines limitations de la fonctionnelle B3LYP, notamment en ce qui concerne la description des interactions à longue portée.[62]

Idée fondamentale : un échange dépendant de la distance

Le problème original : B3LYP utilise un pourcentage fixe de 20% d'échange HF pour toutes les distances. Mais la nature nécessite :

- **Aux courtes distances ($< 1 \text{ \AA}$)** : un plus faible pourcentage d'échange HF (car les effets DFT locaux sont bons ici)
- **Aux longues distances ($> 5 \text{ \AA}$)** : un plus grand pourcentage allant jusqu'à 100% d'échange HF (pour corriger le comportement du potentiel à longue portée)

CAM-B3LYP résout ce problème en utilisant une fonction de partition :

$$\frac{1}{r_{12}} = \underbrace{\frac{\alpha + \beta \cdot \text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}}}_{\text{Partie longue portée}} + \underbrace{\frac{1 - [\alpha + \beta \cdot \text{erf}(\mu r_{12})]}{r_{12}}}_{\text{Partie courte portée}}$$

Paramètres typiques pour CAM-B3LYP :

- $\alpha = 0.19$ (pourcentage HF à distance nulle)
- $\beta = 0.65$ (pourcentage HF supplémentaire aux longues distances)
- $\mu = 0.33$ (paramètre contrôlant la vitesse de transition)[62]

III.3.3. La fonctionnelle ω B97X-D

La fonctionnelle ω B97X-D est une fonctionnelle hybride à séparation de portée, corrigée pour la dispersion, qui a été développée par Jeng-Da Chai et Martin Head-Gordon à l'Université de Californie, Berkeley, en 2008 . Elle représente une amélioration significative par rapport aux fonctionnelles DFT précédentes, notamment en intégrant de manière explicite les corrections de dispersion atomique-atomique amorties, ce qui la rend particulièrement performante pour la description des interactions non-covalentes.[63]

La fonctionnelle ω B97X-D combine plusieurs éléments clés pour atteindre sa précision:

- Séparation de portée (Range-Separation): Elle utilise le schéma de correction à longue portée (LC) pour diviser l'échange en une composante à courte portée (traitée par la DFT) et une composante à longue portée (traitée à 100% par l'échange de Hartree-Fock, HF) . Cette approche permet de réduire l'erreur d'auto-interaction inhérente aux fonctionnelles DFT standard.
- Paramètres: La fonctionnelle est caractérisée par une fraction d'échange de HF à courte portée d'environ 22.2% et un échange de HF à longue portée de 100%. Le paramètre de séparation de portée (ω).[63]

Tableau III .1 : Comparaison les fonctionnelles [64]

Caractéristique / Fonctionnelle	B3LYP	CAM-B3LYP	ω B97X	ω B97X-D
Type	Hybride globale	Hybride à séparation de portée	Hybride à séparation de portée	Hybride à séparation de portée avec correction de dispersion
Correction de dispersion	Non	Non	Non	Oui

Performance interactions non-covalentes	Faible	Moyenne	Moyenne	Excellente
Performance transfert de charge	Faible	Excellente	Excellente	Excellente
Performance thermochimie/cinétique	Bonne	Bonne	Bonne	Excellente
Erreur d'auto-interaction	Élevée	Réduite	Réduite	Réduite

III.4. Les descripteurs de réactivité globale

Les paramètres de la réactivité globale sont utilisés pour reconnaître le lien entre la structure, la stabilité et la réactivité chimique globale de toutes les molécules. Ces paramètres sont utilisés dans la progression des relations quantitatives structure – propriété, structure – activité et structure – toxicité. Et il est bien connu qu'il existe une relation entre aromaticité et dureté [65]. Dans les recherches actuelles, nous avons utilisé la DFT qui fournit des éclaircissements sur les perceptions universelles significatives de la stabilité et de la réactivité de la structure moléculaire [66]. Actuellement, les descripteurs de réactivité chimique globaux tels que la dureté (η), le potentiel chimique (μ), la douceur (S), l'électronégativité (χ) et l'indice d'électrophilicité (ω) du composé du titre ont été calculés à l'aide des valeurs *EHOMO* et *ELUMO* sous forme d'ionisation potentiel (I) et affinité électronique (A) respectivement. Ces paramètres du composé indiqué ont été calculés comme suit : En utilisant le théorème de Koopman [67] pour les molécules à enveloppe fermée, la dureté chimique de toute molécule peut être calculée par la relation suivante.

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

Le potentiel chimique calculé par :

$$\mu = -\left(\frac{I+A}{2}\right)$$

Le softness calculé par :

$$S = \frac{1}{2\eta}$$

L'électronégativité calculé par :

$$\chi = \left(\frac{I+A}{2}\right)$$

L'électrophilicité calculé par :

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta}$$

III.5. La surface du potentiel électrostatique moléculaire (MEP)

La surface du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) est une méthode de cartographie du potentiel électrostatique sur la surface de densité isoélectronique. MEP affiche simultanément la taille moléculaire, la forme et les régions de potentiel électrostatique en termes de gradation de couleur et constitue un outil très utile dans la recherche de corrélation entre la structure moléculaire et la relation de propriété physicochimique de molécules comprenant des biomolécules et des médicaments [68][69]. La palette de couleurs de la surface du MEP est la suivante : rouge pour une charge riche en électrons, partiellement négative ; bleu pour les charges partiellement positives déficientes en électrons ; bleu clair pour la région légèrement déficiente en électrons ; jaune pour les régions légèrement riches en électrons ; vert pour neutre (potentiel zéro) ; respectivement [70].

III.6. Calculs des propriétés α , β et μ

La connaissance des propriétés électriques des molécules est essentielle dans les domaines de la chimie, de la physique et de la science des matériaux où sont notamment développés des matériaux optiques non linéaires (NLO) et où se développe l'étude des interactions intermoléculaires. Ces propriétés traduisent la réponse d'une molécule à un champ électrique extérieur sous forme du moment dipolaire, de la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité.[71]

III.6.1. Moment Dipolaire (μ)

Le moment dipolaire électrique (μ) peut être défini comme la mesure de l'asymétrie de la distribution de charge dans une molécule. Il exprime le premier ordre de la réponse d'une molécule à un champ électrique. Un moment dipolaire non nul indique une séparation permanente des charges positives et négatives, influençant des propriétés telles que la solubilité, les points d'ébullition et les interactions de Van der Waals.

Le moment dipolaire a été calculé par :

$$\mu_{tot} = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2}$$

III.6.2. Polarisation (α)

La polarisabilité (α) constitue un indicateur mesurant la facilité de déformation du nuage électronique d'une molécule du fait d'un champ électrique externe. Il s'agit d'une propriété linéaire dont la nature est représentée par une réponse du second ordre de l'énergie c'est-à-dire à première dérivée du moment dipolaire du système par rapport au champ électrique. Une polarisabilité élevée signifie que la molécule est

facilement déformable, ce qui est important pour les phénomènes d'induction et de dispersion.[71]

La polarisabilité totale a été calculée par :

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

L'anisotropie de la polarisabilité a été calculée par :

$$\Delta\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6\alpha_{xz}^2]}$$

III.6.3. Hyperpolarisabilités (β et γ)

Les hyperpolarisabilités sont des propriétés optiques non linéaires (NLO) permettant de décrire la réponse non linéaire du nuage électronique à des champs électriques intenses, tels que ceux fournis par des lasers, et qui sont indispensables pour l'optique non linéaire, comme la génération de seconde harmonique (SHG) et la génération de troisième harmonique (THG).[71]

III.6.3.1. Première hyperpolarisabilité (β) : il s'agit d'une propriété NLO de second ordre, représentant la troisième dérivée de l'énergie ou la seconde dérivée du moment dipolaire.

III.6.3.2. Seconde hyperpolarisabilité (γ) : C'est une propriété NLO de troisième ordre, représentant la quatrième dérivée de l'énergie ou la troisième dérivée du moment dipolaire. [71]

Les composants de la première hyper polarisabilité peuvent être calculés par :

$$\beta_i = \beta_{iii} + \sum_{i \neq j} \left[\frac{(\beta_{ijj} + 2\beta_{jii})}{3} \right]$$

En utilisant les composantes x, y, z, la magnitude de la première hyperpolarisabilité (β_{tot}) peut être calculée comme suit :

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

Où β_x , β_y et β_z sont $\beta_x = (\beta_{xxx} + \beta_{xxy} + \beta_{xyy})$, $\beta_y = (\beta_{yyy} + \beta_{yyx} + \beta_{yxx})$, $\beta_z = (\beta_{zzz} + \beta_{zyz} + \beta_{zzx})$.

Par conséquent, l'équation finale pour la magnitude du premier calcul total de l'hyperpolarisabilité statique totale est donnée par :

$$\beta_{tot} = \left[(\beta_{xxx} + \beta_{xxy} + \beta_{xxz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yyz} + \beta_{yxx})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2 \right]^{1/2}$$

III.7. Logiciels utilisés : Gaussian, GaussView, Avogadro, Multiwfn

la chimie computationnelle s'appuie sur un écosystème de logiciels interconnectés qui mettent à la disposition des chercheurs des outils d'exploration de la structure électronique et de la réactivité moléculaire, avec une précision atomique.

III.7.1. Gaussian :

Le logiciel Gaussian est reconnu comme le logiciel standard international du calcul de structure électronique. Il se présente comme le « moteur » mathématique capable de résoudre des équations très complexes de mécanique quantique pour un peuplement varié de systèmes moléculaires.

Capacités scientifiques : Il permet de connaître les énergies moléculaires, d'optimiser les géométries (minima recherchés sur la surface d'énergie potentielle), de déterminer les fréquences vibratoires (spectres IR/Raman), les constantes de blindage RMN, ainsi que de déterminer les structures des états de transition.

Méthodologies : Gaussian propose donc une très large palette de méthodes d'échelles allant des méthodes Hartree-Fock (HF) et de la Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), au cas de fonctionnelles élaborées telles que CAM-B3LYP et ω B97X-D, jusqu'aux méthodes de corrélation électronique de haut niveau telles que MP2 et Coupled Cluster (CCSD(T)).[72]

III.7.2. GaussView : le Graphical User Interface

GaussView est le Graphical User Interface (GUI) officiel associé à Gaussian , qui permet ainsi de rendre l'interface homme/machine plus conviviale.[73]

Pré-traitement : il permet de construire des molécules de manière graphique, de réajuster les paramètres géométriques (distances, angles, dièdres), et de produire sans erreurs les fichiers d'entrée (.gjf ou .com) destinés à Gaussian.

Post-traitement : après le calcul, GaussView sert à visualiser les résultats obtenus sous forme de structure optimisée, d'orbitales moléculaires, de densités électroniques, et à animer les modes de vibrations normaux.

III.7.3. Avogadro

Avogadro est un éditeur et un visualiseur moléculaire open source et gratuit, qui est particulièrement flexible et puissant.

- Polyvalent : il sait générer, à la différence de GaussView, des fichiers d'entrée pour des codes divers et va permettre de construire facilement des systèmes complexes tels que des cristaux, des polymères ou des biomolécules. [74]

- Optimisation rapide : des moteurs de mécanique moléculaire (champs de force) intégrés sont susceptibles d'effectuer un pré-nettoyage rapide de la géométrie avant des calculs quantiques plus coûteux.

III.7.4. Multiwfn

Multiwfn est un outil d'analyse extrêmement puissant spécialisé dans l'étude approfondie de la fonction d'onde électronique. Il permet d'extraire des informations physiques fines que les visualiseurs standards ne peuvent pas fournir directement.

- Analyse de Population : Méthodes de Bader (AIM), Hirshfeld, et Becke pour quantifier les charges atomiques.
- Caractérisation de la Liaison : Calcul des ordres de liaison et analyse de la localisation électronique (ELF/LOL).
- Propriétés de Surface : Cartographie du Potentiel Électrostatique (ESP) et analyse des interactions non-covalentes (NCI).
- Analyse Quantitative : Étude des "sigma-holes" pour comprendre les liaisons halogènes et autres interactions directionnelles.[75]

III.8. Choix des méthodes de calcul :

Les calculs de la modélisation moléculaire ont été effectués au moyen du logiciel GAUSSIAN 09 [76]. Avec le même ensemble de bases 6-311 + g (d, p), les calculs ont été effectués au niveau DFT en utilisant trois fonctionnelles d'échange : la fonctionnelle hybride (fonctionnelle B3LYP de corrélation Lee – Yang – Parr) [59]), et leurs versions de dispersion Grimme : CAMB3LYP et ω B97X_D respectivement. Les orbitales des frontières moléculaires HOMO (orbitale moléculaire la plus occupée), LUMO (orbitale moléculaire la plus basse inoccupée) et les structures optimisées ont été visualisées avec GaussView [16].

III.9. Conclusion

Ce chapitre a établi les bases méthodologiques de notre étude ; il propose en effet une présentation détaillée de l'approche théorique et des outils informatiques qui ont guidé nos investigations. il a introduit la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), méthode aujourd'hui reconnue pour sa robustesse, sa grande flexibilité et sa place quasi systématique dans les investigations menées au sein de ce champ spécifique de la chimie computationnelle. En effet, la méthode DFT présente le double avantage d'une bonne fiabilité et d'un coût inférieur à d'autres méthodes de calcul exact, ce qui explique son emploi systématique pour décrire tous types de situations inter-atomiques. En particulier, plus nous avons développé les choix en

termes de fonctionnelles adaptées comme la B3LYP, que l'on pourrait qualifier de classique pour sa réputation établie, la CAM-B3LYP qui s'avère efficace pour traiter les transferts de charge et les états de Rydberg car sa méthode isole les contributions de portée courte des autres contributions du système considéré, et la ω B97X-D pour son application précise des interactions de dispersion.

Nous avons mis en exergue les propriétés électriques clés qui forment le socle de notre analyse, dont la bonne compréhension est centrale pour décrire la façon dont les molécules s'orientent sous l'action d'un champ électrique et à partir des informations concernant leur non-linéarité d'optique, mais aussi d'interactions.

En dernière instance, la rigueur de notre démarche repose sur l'alliance de plusieurs logiciels performants. Le moteur de calcul principal est représenté par Gaussian, qui exécute les simulations quantiques les plus complexes. Sa mise en œuvre s'appuie sur une interface graphique, GaussView notamment, qui s'avère indispensable pour la construction des modèles moléculaires et l'analyse rapide des résultats.

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV. 1. INTRODUCTION :

Ce chapitre constitue le cœur de notre travail, où les efforts méthodologiques décrits précédemment se concrétisent en données tangibles et en interprétations significatives. Nous y présentons les résultats détaillés de nos simulations de chimie computationnelle, visant à élucider les propriétés structurales et électroniques des dérivés étudiés, ainsi que leur potentiel en optique non linéaire (NLO). Loin d'une simple énumération, cette section s'attache à une analyse critique et à une discussion approfondie de chaque observation, en les reliant aux principes fondamentaux de la chimie et de la physique.

Nous débuterons par l'optimisation géométrique des dérivés étudiés, une étape cruciale pour déterminer les conformations les plus stables et les plus pertinentes pour nos analyses. Ensuite, l'analyse des gaps HOMO-LUMO nous offrira des informations précieuses sur la réactivité électronique et la stabilité des molécules, des indicateurs clés pour leur comportement optique. Le chapitre se poursuivra avec la présentation des calculs des moments dipolaires et des polarisabilités (α), des propriétés fondamentales qui caractérisent la réponse linéaire des molécules aux champs électriques. Une attention particulière sera portée aux calculs des hyperpolarisabilités (β), des paramètres essentiels pour évaluer le potentiel NLO de nos composés. Enfin, nous établirons une corrélation entre la structure moléculaire et l'activité NLO, cherchant à identifier les motifs structuraux favorables à des performances optiques non linéaires élevées. Une comparaison rigoureuse avec des composés de référence permettra de situer nos résultats dans le contexte de la littérature scientifique, validant ainsi nos découvertes et soulignant leur originalité. L'ensemble de ces analyses vise à fournir une compréhension holistique des propriétés des dérivés étudiés et à ouvrir des perspectives pour la conception de nouveaux matériaux fonctionnels.

V. 2. Optimisation géométrique des dérivés étudiés

La géométrie des composées a été optimisée à l'aide de la fonctionnelle B3LYP [77] avec la base 6-311+G(d,p) implémentée dans Gaussian 09 [78]. La géométrie moléculaire optimisée sont présentées dans la Figure La suite de programmes Gaussian 09 [78] a été utilisée pour tous les calculs de propriétés électriques statiques. Le programme GaussView 5.1 [79] a servi à visualiser la structure ainsi que les orbitales HOMO et LUMO. Nous nous intéressons au calcul et à l'étude théorique du moment dipolaire μ , de la polarisabilité statique α et de la première hyperpolarisabilité statique β de la **N-(3,4-dichlorophenyl)-1-phenylmethanimine**

oxide et N-(3,4-dichlorophenyl)-1-(p-tolyl) methanimine oxide et N-(3,4-dichlorophenyl)-1-(2-nitrophenyl) methanimine oxide. Pour α , nous avons calculé la polarisabilité moyenne α et l'anisotropie de polarisabilité α . Pour la première hyperpolarisabilité statique β , nous nous intéressons aux valeurs du $\beta_{//}$ EFISHG et du phénomène HRS β_{HRS} . La fonctionnelle B3LYP est généralement considérée comme un choix de référence pour prédire les propriétés NLO des petites molécules [80]. Le calcul de ces propriétés électriques statiques a été effectué à l'aide de plusieurs fonctionnelles DFT (B3LYP [77], CAM-B3LYP [62], ω b97XD). Plusieurs études théoriques ont montré que les fonctionnelles de corrélation-échange corrigées sont plus fiables que les fonctionnelles traditionnelles pour prédire la polarisabilité et la première hyperpolarisabilité [66][82]. Pour la méthode EFISHG, $\beta_{//}$ est la grandeur centrale, correspondant à la composante vectorielle de β projetée le long de l'axe du moment dipolaire (multipliée par un facteur de 3/5).

μ est défini comme

$$\mu = \sqrt{(\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)} \quad (1)$$

$\langle \alpha \rangle$ a été calculé à partir de [56]:

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3} \sum_{i=x,y,z} \alpha_{ii} \quad (2)$$

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

Et le $\Delta\alpha$ comme:

$$\Delta\alpha = \sqrt{\frac{1}{2} \left((\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{xx} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 \right)} \quad (4)$$

Le $\beta_{//}$ est la quantité centrale du vecteur β projetée le long de l'axe μ et calculée comme suit:

$$\beta_{//}(-2\omega, \omega, \omega) = \beta_{//} = \frac{1}{5} \sum_i \frac{\mu_i}{|\vec{\mu}|} \sum_j (\beta_{ijj} + \beta_{jij} + \beta_{jji}) \quad (5)$$

Dans les limites statiques ($\beta_{ijj} = \beta_{jij} = \beta_{jji}$), $\beta_{//}$ devenir

$$\beta_{//} = \frac{3}{5} \sum_{i=x,y,z} \frac{\mu_i \beta_i}{|\vec{\mu}|} \quad (6)$$

Le β_{HRS} a été calculé comme

$$\beta_{HRS} = \langle \beta_{HRS}^2 \rangle = \langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle + \langle \beta_{ZXX}^2 \rangle \quad (7)$$

$$DR = \frac{I_{VV}^2 \omega}{I_{HV}^2 \omega} = \frac{\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle}{\langle \beta_{ZXX}^2 \rangle} \quad (8)$$

$\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle$ et $\langle \beta_{ZXX}^2 \rangle$ [57] sont présentés dans le SI.

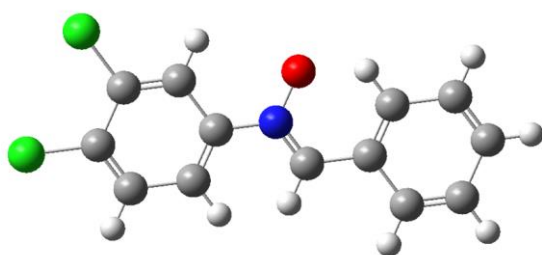
$$\begin{aligned}
 \langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle = & \frac{1}{7} \sum_{\zeta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta}^2 + \frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta}^2 + \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\eta\eta} \\
 & + \frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\eta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\zeta\eta} \\
 & + \frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\eta\eta\zeta} + \frac{1}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta}^2 + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\eta\varepsilon\varepsilon} \\
 & + \frac{1}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\eta\zeta\zeta} \beta_{\eta\varepsilon\varepsilon} \\
 & + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\varepsilon\varepsilon\eta} + \frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\varepsilon}^2 + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\varepsilon} \beta_{\eta\zeta\varepsilon} \quad (9)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle \beta_{XZZ}^2 \rangle = & \frac{1}{35} \sum_{\zeta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta}^2 + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\eta\eta} - \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\eta\eta\zeta} \\
 & + \frac{8}{105} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta}^2 \\
 & + \frac{3}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\eta}^2 - \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\eta\zeta\zeta} + \frac{1}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\eta} \beta_{\zeta\varepsilon\varepsilon} \\
 & - \frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\eta\varepsilon\varepsilon} + \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\varepsilon}^2 - \frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\varepsilon} \beta_{\eta\zeta\varepsilon} \quad (10)
 \end{aligned}$$

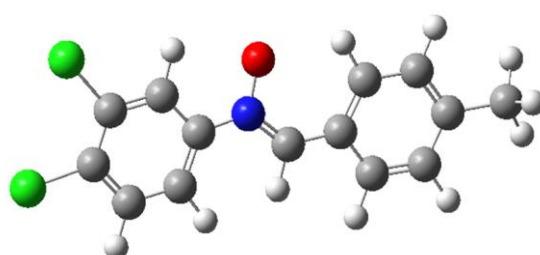
N-(3,4-dichlorophenyl)-1-phenylmethanimine oxide : (Nit@1)

N-(3,4-dichlorophenyl)-1-(p-tolyl) methanimine oxide : (Nit@2)

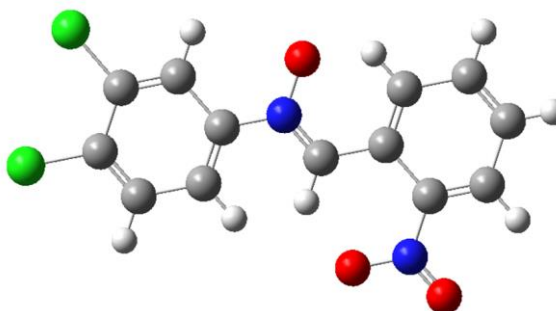
N-(3,4-dichlorophenyl)-1-(2-nitrophenyl) methanimine oxide : (Nit@3)



N-(3,4-dichlorophenyl)-1-phenylmethanimine oxide



N-(3,4-dichlorophenyl)-1-(p-tolyl) methanimine oxide



N-(3,4-dichlorophenyl)-1-(2-nitrophenyl) methanimine oxide

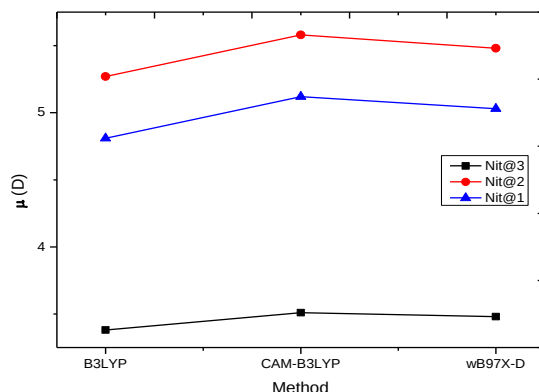
Figures IV.1 : les structures étudiées (Nit@1 , Nit@2 et Nit@ 3)

Tableau IV.1: Moment dipolaire μ , polarizabilité moyenne $\langle\alpha\rangle$, polarizabilité anisotrope $|\alpha|$, EFISHG $\beta_{//}$ en phase gazeuse, première hyperpolarizabilité HRS β_{HRS} et les rapports de dépolarisation DR obtenus en utilisant huit fonctionnels DFT avec la base 6-311+G(d,p).

		μ	$\langle\alpha\rangle$	$\Delta\alpha$	$\beta_{//}$	β_{tot}	β_{HRS}	DR
Nit@1	B3LYP	4.81	220.80	259.10	275.60	780.16	317.29	5.28
	CAM-B3LYP	5.12	211.87	238.31	128.98	288.92	146.45	3.00
	ω B97X-D	5.03	210.88	235.63	101.63	222.28	133.29	2.40
Nit@2	B3LYP	5.27	242.06	289.58	-145.80	439.39	261.70	2.48
	CAM-B3LYP	5.58	231.84	265.08	-266.03	768.84	381.18	3.21
	ω B97X-D	5.48	230.81	262.00	-274.84	775.47	380.63	3.24
Nit@3	B3LYP	3.38	261.70	310.21	1405.58	7974.47	3197.55	5.61
	CAM-B3LYP	3.51	249.49	282.65	1468.14	6227.75	2474.14	5.82
	ω B97X-D	3.48	247.39	277.91	1345.10	5734.10	2275.46	5.85

IV. 3. Calcul des moments dipolaires

Les résultats valeurs du moment dipolaire obtenues avec le niveau B3LYP/6-311+G(d,p) agissent en parallèle avec les d'hyperpolarizabilité (Tableau 1). Nous pouvons voir que les valeurs du moment dipolaire obtenues avec la fonctionnelle B3LYP sont systématiquement plus petites que celles obtenues avec d'autres fonctionnelles. Les résultats montrent qu'en utilisant les fonctionnelles hybrides B3LYP, CAM B3LYP et ω B97X-D , les valeurs du μ sont variées de 3,38 à 5,58 D. En fait, la fonctionnelle CAM-B3LYP donne des valeurs du moment dipolaire les plus élevée. Les variations du moment dipolaire en fonction des fonctionnels d'échange-corrélation (B3LYP, CAM-B3LYP et ω B97X-D) atteignent, 15.5 % pour Nit@1, 15.5 % pour Nit@2 et 6.5 % pour Nit@3.



Figures IV.2 : μ de Nit@1 , Nit@2 et Nit@3 calculé en utilisant cinq fonctionnels avec la base 6-311+G(d,p).

IV. 4. polarisabilités (α)

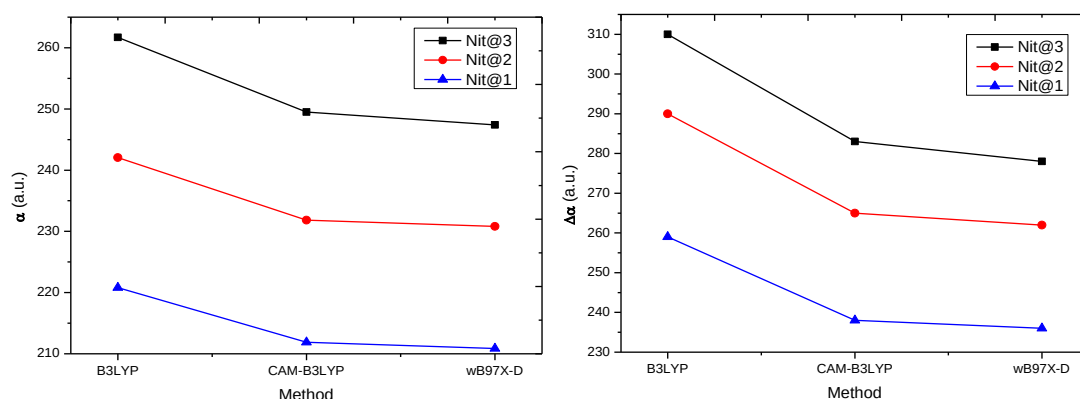
La polarizabilité moyenne a été calculée à l'aide des composants de la polarizabilité selon la formule :

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

et l'anisotropie de la polarizabilité a été par la formule :

$$\Delta\alpha = \sqrt{\frac{1}{2}((\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{xx} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2)}$$

En utilisant plusieurs fonctionnels DFT avec le même de bases d'orbitale atomique 6–311+G(d,p), les valeurs moyennes de la polarizabilité α pour le **Nit@1**, **Nit@2** et **Nit@3** sont présentées dans le Tableau 1. L'analyse des résultats dans le Tableau 1 montre que, de manière similaire aux moments dipolaires, les valeurs de la polarizabilité α dépendent de la méthode utilisée. En utilisant les fonctionnels B3LYP, CAM-B3LYP et ω B97X–D, les valeurs de α se situent dans l'intervale de 210 à 261 a.u. nous avons observées que les plus grandes valeurs obtenue avec la fonction **B3LYP** dans les trois molécules. . Les études théoriques récentes [45,46] montrent l'efficacité de la fonctionnelle B3LYP pour prédire la polarizabilité moyenne $\langle \alpha \rangle$ et la polarizabilité anisotrope α . Le calculs est plus approprié selon le travail d'Adamo et leurs collaborateurs [45]. De plus, Sabirov et al. [46] ont montré que pour toutes les nanostructures multi-cages étudiées, la fonctionnelle B3LYP donne une polarizabilité avec une grande précision et est en parfait accord avec les valeurs mesurées. Nos résultats montrent que, lors du passage de la fonctionnel B3LYP, aux fonctionnels à longue portée CAM-B3LYP et ω B97X–D, de petits changements sont observés.



Figures IV. 3 : α et $\Delta\alpha$ de **Nit@1**, **Nit@2** et **Nit@3** calculé en utilisant cinq niveaux avec la base 6–311+G(d,p).

IV. 5. Calculs des hyperpolarisabilités (β)

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats des hyperpolarisabilités ($\beta_{\parallel}$, β_{tot} , β_{HRS} et DR) des molécules étudiées aux niveaux théoriques, B3LYP, CAM-B3LYP et ω B97X-D. La base 6-31+G(d,p) a été employée pour tous les calculs de β . Les résultats sont résumés dans les Tableaux 1 et 2 ainsi que dans les Fig IV.4 et IV.5. Une analyse précise des résultats montre que les contributions obtenues pour β indiquent que les composantes de β selon les axes x et y sont majoritaires. La Figure 3 montre que les géométries des Nit@1, Nit@2 et Nit@3 se situent dans le plan xy. Les valeurs de β_{tot} se varient de 439.39 à 7974.47 u.a. au niveau B3LYP. Cette approche, qui combine l'énergie d'échange Hartree-Fock (HF) avec les fonctionnelles d'échange-corrélation de Becke et Lee-Yang-Parr (B3LYP), donne les valeurs de β_{tot} les plus élevées parmi toutes les molécules étudiées sélectionnées, par rapport aux méthodes ω B97X-D et CAM-B3LYP utilisées dans cette étude. ...de cette étude (Tableau 1). La fonctionnelle ω B97X-D donne les valeurs les plus faibles pour Nit@1 et Nit@3, tandis que la fonctionnelle B3LYP, qui contient 20 % d'échange HF, fournit la valeur la plus faible de β_{tot} (439.39 u.a.) pour Nit@2. La variation de β_{tot} en fonction des fonctionnelles DFT atteint un maximum d'environ 71.51 % pour Nit@1, 43.34 % pour Nit@2 et 28.09 % pour Nit@3. Pour $\beta_{\parallel}$, les valeurs la plus élevée et la plus faible sont respectivement 101.63 et environ 1468.14 u.a., obtenues avec les fonctionnelles ω B97X-D et CAM-B3LYP. Comme on peut le constater, l'utilisation de fonctionnelles DFT hybrides avec une faible proportion d'échange HF produit des valeurs de β_{HRS} plus élevées pour ces molécules étudiées. Ces résultats conduisent aux classements suivants :

Nit@1 β_{tot} ω B97X-D < β_{tot} CAM-B3LYP < β_{tot} B3LYP

Nit@2 β_{tot} B3LYP < β_{tot} CAM-B3LYP < β_{tot} ω B97X-D

Nit@3 β_{tot} ω B97X-D < β_{tot} CAM-B3LYP < β_{tot} B3LYP

β_{tot} Nit@3 < Nit@2 < Nit@1

D'autre part, les valeurs de β_{HRS} obtenues par les fonctionnelles CAM-B3LYP et ω B97X-D, sont les plus faibles en Nit@1 et Nit@3. Les valeurs des approches ω B97X-D et CAM-B3LYP sont similaires et inférieures à celles de B3LYP, qui ont respectivement 57.99 % et 28.84 % d'échange HF. La fonctionnelle ω B97X-D avec 133.29 u.a d'échange HF donne les valeurs β_{HRS} les plus faibles. pour Nit@1, Nit@2 et Nit@3 respectivement. Pendant ce temps, la fonctionnelle B3LYP donne les valeurs

β_{HRS} les plus élevées, égales à 317.29 ; 3197.55 u.a. pour Nit@1 et Nit@3, à une exception notable près pour Nit@2, pour laquelle la fonctionnelle CAM-B3LYP produit la valeur β_{HRS} la plus élevée (381.18 u.a.). En jetant un coup d'œil rapide à la Fig. IV.4 , nous constatons des variations opposées entre β_{HRS} et $\beta_{//}$ en Nit@2, ainsi que la présence d'une corrélation directe entre β_{HRS} et β_{tot} . Plusieurs études théoriques montrent le même constat. Nos calculs nous amènent à proposer une classification croissante/décroissante respectivement pour β_{HRS} et $\beta_{//}$. L'ordre établi est le suivant :

Nit@1: $\beta_{HRS} \omega B97X-D < \beta_{HRS} CAM-B3LYP < \beta_{HRS} B3LYP$

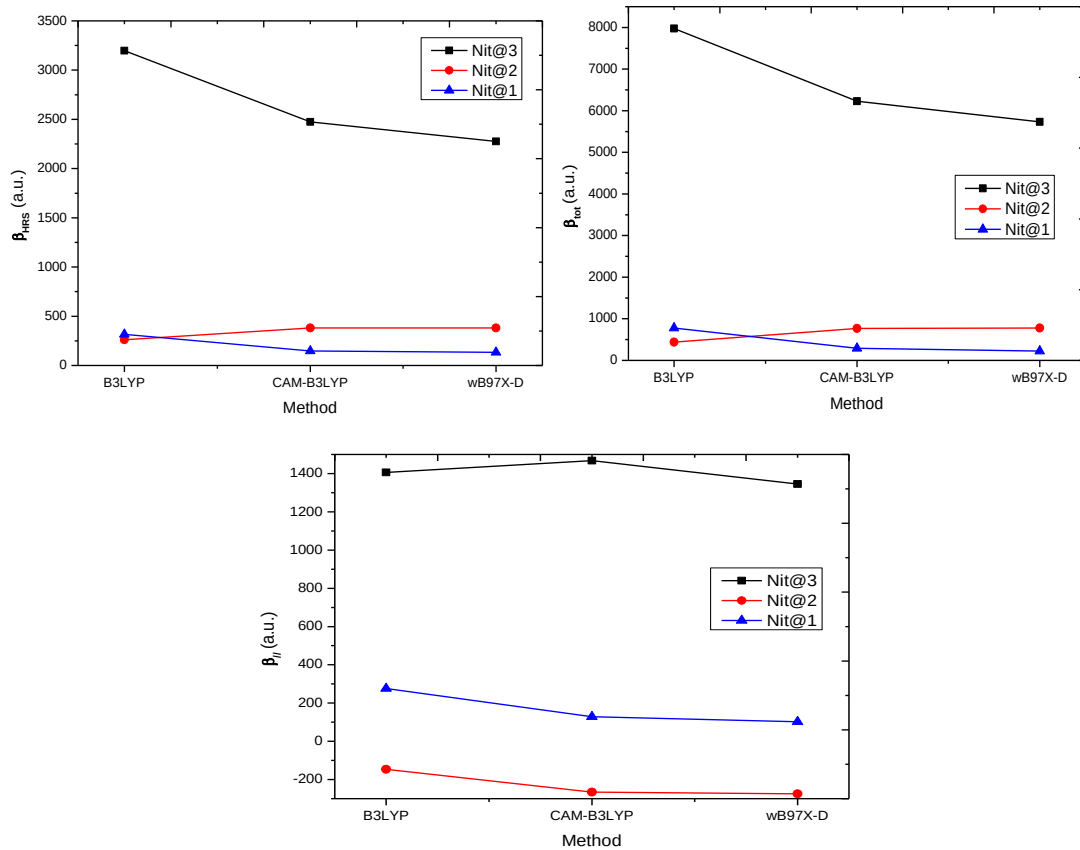
Nit@2: $\beta_{HRS} B3LYP < \beta_{HRS} \omega B97X-D < \beta_{HRS} CAM-B3LYP$

Nit@3: $\beta_{HRS} \omega B97X-D < \beta_{HRS} CAM-B3LYP < \beta_{HRS} B3LYP$

Nit@1: $\beta_{//} \omega B97X-D < \beta_{//} CAM-B3LYP < \beta_{//} B3LYP$

Nit@2: $\beta_{//} B3LYP < \beta_{//} CAM-B3LYP < \beta_{//} \omega B97X-D$

Nit@3: $\beta_{//} \omega B97X-D < \beta_{//} B3LYP < \beta_{//} CAM-B3LYP$.

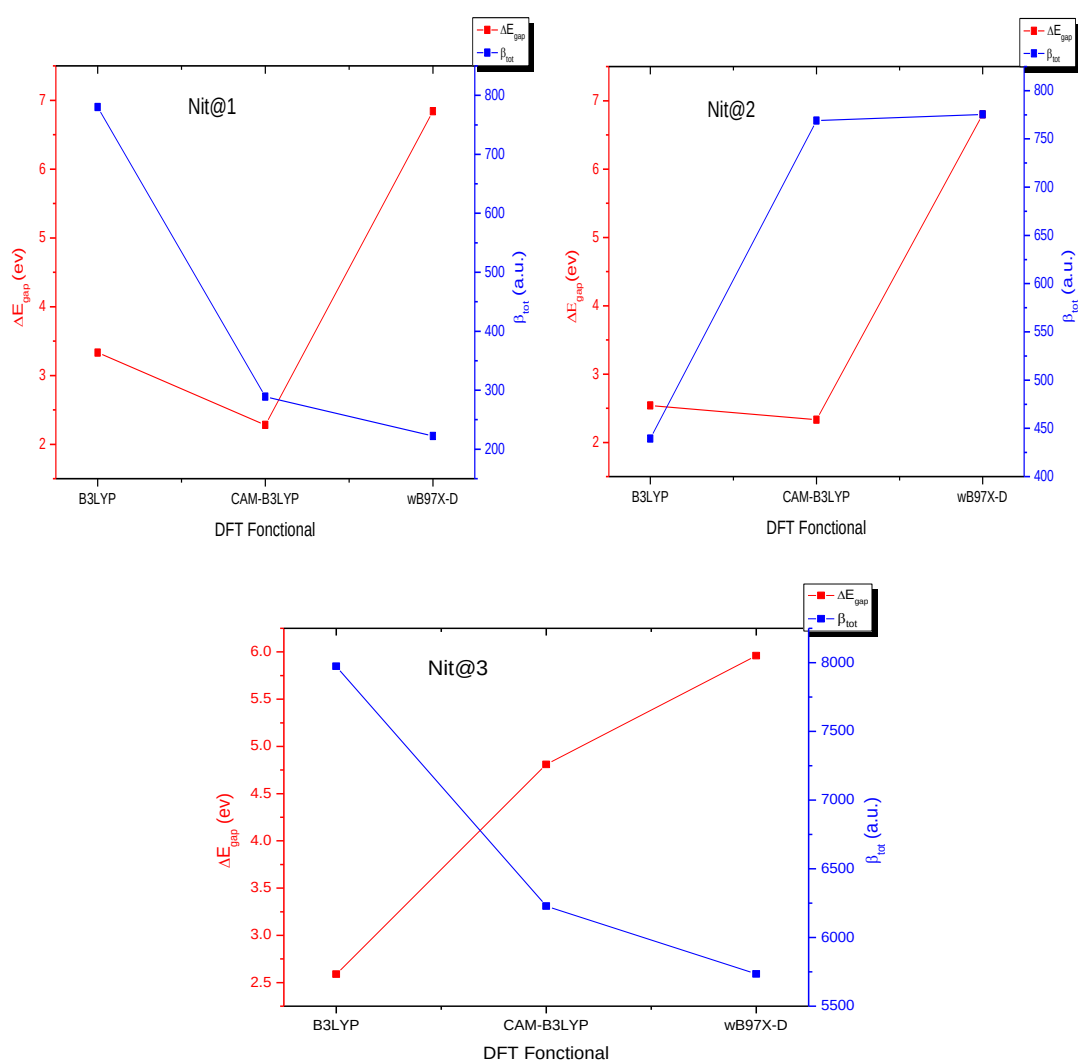


Figures IV.4 : β_{tot} , $\beta_{//}$ et β_{HRS} de Nit@1 , Nit@2 et Nit@3 calculés en utilisant cinq niveaux à la base 6-311+G(d,p).

Chapitre IV : Résultats et discussion

Tableau IV.2 : E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE_{GAP} et le β_{tot} obtenus en utilisant huit niveaux DFT avec la base 6-311+G(d,p).

		E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE_{GAP}	β_{tot}
Nit@1	B3LYP	-6.08	-2.75	3.33	780.16
	CAM-B3LYP	-8.03	-5.75	2.28	288.92
	ω B97X-D	-7.92	-1.08	6.84	222.28
Nit@2	B3LYP	-7.68	-5.14	2.54	439.39
	CAM-B3LYP	-8.02	-5.69	2.33	768.84
	ω B97X-D	-7.79	-0.99	6.80	775.47
Nit@3	B3LYP	-6.84	-4.25	2.59	7974.47
	CAM-B3LYP	-8.12	-3.31	4.81	6227.75
	ω B97X-D	-8.63	-2.67	5.96	5734.10



Figures IV.5 : β_{tot} et ΔE_g (en eV) de Nit@1, Nit@2 et Nit@3 estimés par trois fonctionnelles DFT.

L'urée (Urea) est une molécule de référence largement utilisée comme étalon dans les études sur les propriétés optiques non linéaires (ONL), servant à évaluer l'efficacité des nouveaux composés synthétisés. Dans cette analyse, nous comparons les valeurs de la première hyperpolarisabilité totale (β_{tot}) des composés Nit avec la valeur de référence de l'urée, calculée au même niveau théorique (B3LYP).

Tableau IV.3 : Les résultats démontrent une supériorité significative des composés Nit par rapport à l'étalon :

Composé	Valeur de β_{tot} (u.a.)	Ratio de Supériorité par rapport à l'Urée
Urée (Urea)	90.30	1.0
Nit@1	780.16	8.6 fois
Nit@2	439.39	4.9 fois
Nit@3	7974.47	88.3 fois

IV. 6. Les descriptions de la réactivité chimique globale

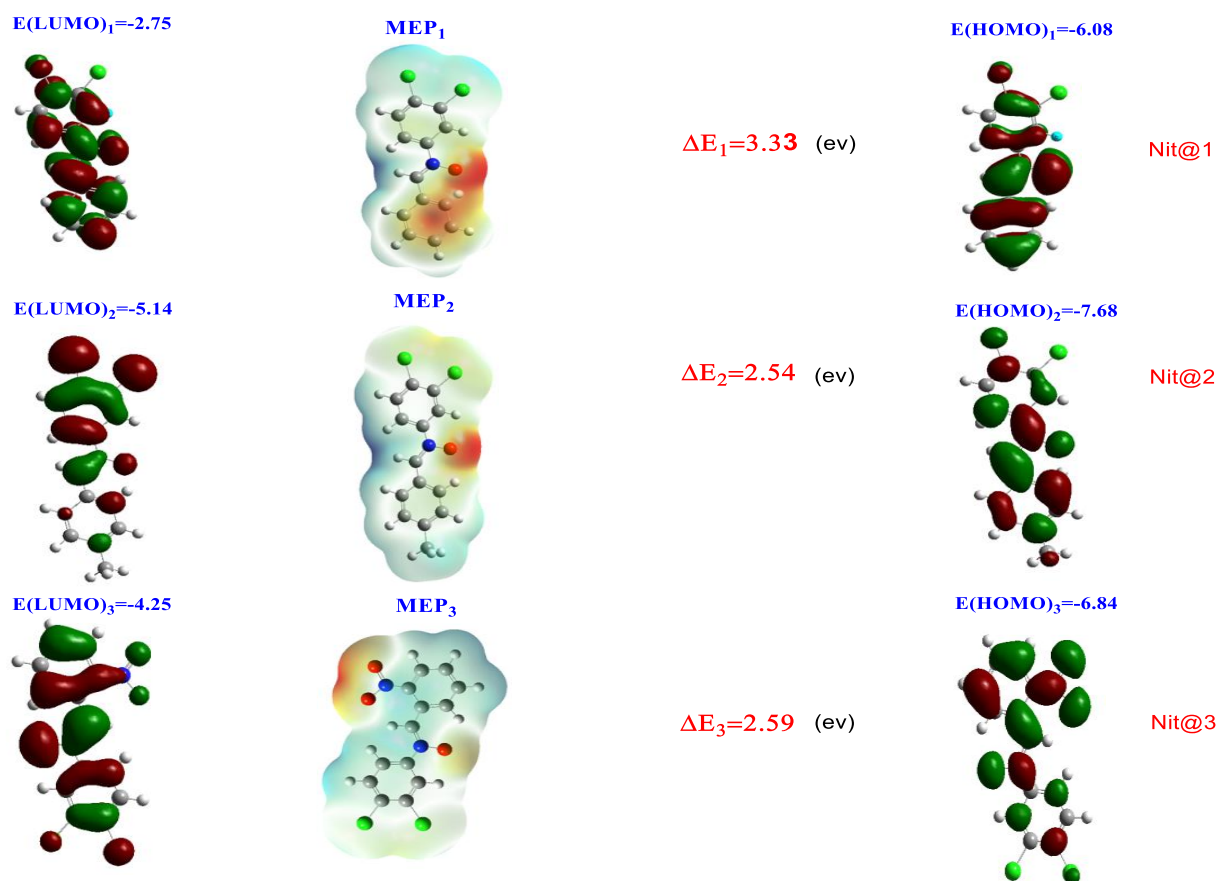
Les paramètres de réactivité moléculaire des trois molécules étudiées composés nitrons sont évalués à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) via la fonctionnelle B3LYP, CAM-B3LYP et ω B97X-D de La base 6-311+G(d,p) . Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 1.

Le Tableau 1 contient les énergies de l'orbitale moléculaire haute occupée (HOMO) et de l'orbitale moléculaire basse vacante (LUMO), et présente les paramètres de réactivité globale prédits à partir des énergies HOMO et LUMO en utilisant le théorème de Koopmans. L'approximation de Koopmans suppose que les valeurs d'énergie HOMO et LUMO calculées (en électron-volts), et que l'enlèvement ou l'ajout d'un électron à une molécule n'affecte pas significativement la structure électronique du système restant. Elle considère chaque électron comme une particule indépendante, en négligeant les effets de corrélation électronique. Par conséquent, la précision de l'approximation de Koopmans fait toujours l'objet de discussions rigoureuses au sein de la communauté chimique. Cependant, il est bien établi que les orbitales de Kohn-Sham peuvent différer en forme et en énergie des orbitales de Hartree-Fock (HF), mais la combinaison de ces constructions produit des paramètres de réactivité chimique comparables à ceux obtenus par les calculs HF [20, 40].

Afin de comparer les performances du théorème de Koopmans dans le contexte des calculs DFT, il est utile de calculer les descripteurs de réactivité via les deux méthodes, à savoir l'approximation de Koopmans et la DFT.

Les résultats estimés sont résumés ci-dessous :

- Énergie HOMO-LUMO : Les orbitales frontières, HOMO et LUMO, sont essentielles pour déterminer la réactivité chimique de la molécule. Un écart d'énergie HOMO-LUMO élevé indique que la structure moléculaire possède une stabilité cinétique élevée et une réactivité chimique plus faible. Dans les molécules à large gap, l'absorption fréquente d'électrons de l'orbitale HOMO vers l'orbitale LUMO est extrêmement difficile par rapport aux molécules ayant des écarts d'énergie plus faibles. Les caractéristiques de l'énergie HOMO reflètent la capacité à donner des électrons, tandis que l'énergie LUMO détermine la capacité d'une molécule à accepter des électrons. Sur la base de ces observations, on peut avancer que le Nit@3, avec un écart d'énergie HOMO-LUMO de 6,84 eV, est moins susceptible de transférer des électrons de HOMO vers LUMO, donc moins réactif et plus stable parmi les autres composés. En revanche, le Nit@2 ayant un écart d'énergie de 2,28 eV est plus réactif et moins stable en raison du transfert aisé des électrons de HOMO vers LUMO.



Figures IV.6 : HOMO, LUMO, et ΔE_g en eV et MEP de nos Nit@1, Nit@2 et Nit@3 estimés par cinq fonctionnels DFT

• **Potentiel chimique** : Le potentiel chimique indique l'affinité d'un électron à s'échapper et est défini comme la dérivée première de l'énergie totale par rapport au nombre d'électrons dans un système moléculaire à potentiel externe fixe, voir l'équation (1). Pour un système à couche fermée, le potentiel chimique peut être donné par l'équation suivante :

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})} \quad 1$$

De plus, μ peut être exprimé en fonction du potentiel d'ionisation (IP) et de l'affinité électronique (EA) comme suit :

$$\mu = -\frac{1}{2}(IP + EA) \quad 2$$

Le potentiel d'ionisation vertical représente l'énergie requise pour arracher un électron du système, tandis que l'affinité électronique représente le changement d'énergie lorsqu'un électron est ajouté au système. Le potentiel d'ionisation est calculé comme la différence d'énergie entre l'état ionique et l'état neutre, $IP = E(N - 1) - E(N)$, tandis que l'affinité électronique est calculée comme la différence d'énergie entre l'état

neutre et l'état ionique de la molécule, $EA = E(N) - E(N + 1)$. En appliquant l'approximation de Koopmans, IP et EA ne sont rien d'autre que ε_{HOMO} et ε_{LUMO} , respectivement. Par conséquent, μ devient :

$$\mu = \frac{\varepsilon_{HOMO} + \varepsilon_{LUMO}}{2}$$

D'après le Tableau 1, on peut remarquer que le Nit@2 en methode B3LYP le potentiel chimique le plus élevé avec $\mu = 6,41$ eV, et le Nit@1 a le μ le plus bas égal à 4,42 eV. Plus μ devient négatif, plus l'arrachement de l'électron devient difficile. le Nit@2 est le moins stable et le plus réactif parmi tous les composés en raison de la faible valeur de μ .

• **Dureté chimique :** La dureté chimique (η) est un descripteur de réactivité qui quantifie la résistance d'un système au transfert d'électrons. C'est la dérivée seconde de l'énergie totale par rapport au nombre d'électrons :

$$\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(\vec{r})} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})} \quad (4)$$

Elle peut être exprimée en fonction du potentiel d'ionisation et de l'affinité électronique à l'aide de l'équation suivante :

$$\eta = \frac{1}{2} (IP - EA) \quad (5)$$

La dureté chimique est définie comme la moitié de la différence entre le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique. Dans le cadre de l'énergie HOMO-LUMO, la dureté chimique s'écrit comme suit :

$$\eta = \frac{1}{2} (\varepsilon_{LUMO} - \varepsilon_{HOMO}) \quad (6)$$

η est directement liée à la stabilité et à la réactivité des systèmes chimiques. Une valeur positive de la dureté indique un système relativement stable et moins réactif, car l'énergie requise pour le transfert d'électrons est plus élevée. À l'inverse, une valeur négative de la dureté suggère un système plus réactif avec une barrière énergétique plus faible pour le transfert d'électrons. Le Nit@1 a la valeur de dureté la plus élevée de -4,71 eV et le Nit@3 a la valeur la plus faible élevée de -5,11 eV en

methode B3LYP. Ces chiffres indiquent que le Nit@1 est une molécule stable et la moins active, tandis que le Nit@3 est le moins stable et le plus réactif parmi les autres composés. Les Nit@1, Nit@2 et le Nit@3, font partie des composés plus réactif et l'énergie requise pour le transfert d'électrons est plus élevée.

• **Indice d'électrophilie** : L'indice d'électrophilie (ω) est un descripteur de réactivité qui mesure le caractère électrophile d'une molécule ou d'un site au sein d'une molécule. Il est relié au potentiel chimique (μ) et à la dureté chimique (η) par l'équation suivante :

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (8)$$

Et donnée par : $\omega = \mu^2/(2\eta)$

Il fournit une mesure de la réactivité de la molécule vis-à-vis des espèces acceptrices d'électrons. Une valeur plus élevée de l'indice d'électrophilie indique un caractère électrophile plus fort et une plus grande tendance à accepter des électrons. À l'inverse, une valeur plus faible suggère un caractère électrophile plus faible et une capacité réduite à accepter des électrons. Les résultats montrent que le Nit@1 agira comme un bon électrophile avec $\omega = -45,86$ eV, tandis que le Nit@2 avec $\omega = -96,66$ eV sera un nucléophile fort. Il mesure également l'abaissement d'énergie dans une substance lorsque les électrons circulent du donneur vers l'accepteur.

• **Électronégativité** : L'électronégativité (χ) est une mesure de la capacité d'un atome dans une molécule à attirer les électrons vers lui. En d'autres termes, les composés ayant des valeurs d'électronégativité élevées possèdent une très forte tendance à attirer les électrons, et par conséquent, ces composés sont énergétiquement favorisés pour une attaque nucléophile. Bien qu'il n'y ait pas d'équation directe exprimant l'électronégativité uniquement en fonction du potentiel chimique (μ), il existe une relation générale entre l'électronégativité et le potentiel chimique basée sur le concept de la dureté chimique (η) où $\chi = -\mu$. Le Tableau 2 montre que le benzothiazole possède l'électronégativité la plus élevée $\chi = 4,0658$ eV parmi tous les composés, en raison du fait que le benzothiazole contient à la fois des atomes d'azote et de soufre qui sont hautement électronégatifs. De même, des molécules telles que le méthylthioacétate, le trans et cis-3,6-diméthyl-1,2,4,5-tétra-thiane, et le sulfure d'hydrogène ont des tendances plus élevées à attirer les électrons par rapport aux autres molécules. Le sulfure de diméthyle est le moins électronégatif avec $\chi = 3,1567$ eV et est plus résistant à l'attraction des électrons.

Tableau IV.4 : réactivité chimique globale

	Compounds	E_{HOMO}	E_{LUMO}	I	A	χ	μ	η	S	ω	ΔE_{gap}
B3LYP	Nit@1	-6.08	-2.75	- 6.08	- 2.75	-7.46	4.42	-4.71	-2.35	-45.86	3.33
	Nit@2	-7.68	-5.14	- 7.68	- 5.14	- 10.25	6.41	-4.71	-2.35	-96.66	2.55
	Nit@3	-6.84	-4.25	- 6.84	- 4.25	-8.97	5.55	-5.11	-2.56	-78.56	2.59
CAM-B3LYP	Nit@1	-8.03	-5.75	- 8.03	- 5.75	- 10.91	6.89	-5.16	-2.58	- 122.36	2.28
	Nit@2	-8.02	-5.69	- 8.02	- 5.69	- 10.87	6.86	-5.18	-2.59	- 121.59	2.33
	Nit@3	-8.12	-3.31	- 8.12	- 3.31	-9.78	5.72	-6.47	-3.23	- 105.58	4.81
ωB97X_D	Nit@1	-7.92	-1.08	- 7.92	- 1.08	-8.46	4.5	-7.38	-3.69	-74.72	6.84
	Nit@2	-7.79	-0.99	- 7.79	- 0.99	-8.29	4.39	-7.30	-3.65	-70.29	6.79
	Nit@3	-8.63	-2.67	- 8.63	- 2.67	-9.97	5.65	-7.30	-3.65	- 116.44	5.95

L'optimisation géométrique des dérivés de nitrones a fourni les structures stables nécessaires à l'étude de leurs propriétés électroniques et optiques. L'analyse des gaps HOMO-LUMO a révélé des informations cruciales sur la réactivité et la stabilité de ces composés, soulignant leur potentiel.

Les calculs des moments dipolaires (μ) et des polarisabilités (α) ont mis en évidence la dépendance de ces propriétés fondamentales vis-à-vis du choix des fonctionnelles DFT, avec des variations notables entre B3LYP, CAM-B3LYP et ω B97X-D. Plus particulièrement, l'étude des hyperpolarisabilités (β) a démontré le potentiel optique non linéaire significatif de ces dérivés. Il a été clairement établi que des composés comme Nit@3 présentent des valeurs de β_{tot} exceptionnellement élevées, surpassant largement celles des composés de référence tels que l'urée. Cette corrélation entre la structure et l'activité NLO ouvre des perspectives prometteuses pour la conception

rationnelle de nouveaux matériaux aux performances optiques non linéaires améliorées. En somme, les résultats présentés enrichissent notre compréhension des propriétés électroniques et optiques de ces dérivés, confirmant leur intérêt pour des applications technologiques avancées.

Conclusion

Conclusion

Ce chapitre a permis de concrétiser notre démarche computationnelle en une série de résultats tangibles et d'analyses approfondies. L'optimisation géométrique des dérivés de nitrones a fourni les structures stables nécessaires à l'étude de leurs propriétés électroniques et optiques. L'analyse des gaps HOMO-LUMO a révélé des informations cruciales sur la réactivité et la stabilité de ces composés, soulignant leur potentiel.

Les calculs des moments dipolaires (μ) et des polarisabilités (α) ont mis en évidence la dépendance de ces propriétés fondamentales vis-à-vis du choix des fonctionnelles DFT, avec des variations notables entre B3LYP, CAM-B3LYP et ω B97X-D. Plus particulièrement, l'étude des hyperpolarisabilités (β) a démontré le potentiel optique non linéaire significatif de ces dérivés. Il a été clairement établi que des composés comme Nit@3 présentent des valeurs de β_{tot} exceptionnellement élevées, surpassant largement celles des composés de référence tels que l'urée. Cette corrélation entre la structure et l'activité NLO ouvre des perspectives prometteuses pour la conception rationnelle de nouveaux matériaux aux performances optiques non linéaires améliorées. En somme, les résultats présentés dans ce chapitre enrichissent notre compréhension des propriétés électroniques et optiques de ces dérivés, confirmant leur intérêt pour des applications technologiques avancées.

References

- [1] X. Zhao, C. Lin, H. Tian, C. Wang, N. Ye, and M. Luo, “Nitrides: a promising class of nonlinear optical material candidates,” *Mater. Chem. Front.*, vol. 7, no. 22, pp. 5744–5759, 2023, doi: 10.1039/d3qm00657c.
- [2] D. Prasad Sinha and R. Prasad, “On the synthetic preparation and lattice structure of thorite,” *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 35, no. 7, pp. 2612–2614, Jul. 1973, doi: 10.1016/0022-1902(73)80343-4.
- [3] N. Bloembergen, “Nonlinear Optics,” 1965.
- [4] P. N. Butcher and D. Cotter, *The elements of nonlinear optics*. Cambridge university press, 1990.
- [5] and E. W. M. Born, “Principles of optics,” *Pergamon Press*, vol. 6, no. 188, pp. 36–111, 1986.
- [6] and P. Y. A. Yariv, *Optical waves in crystals*, Wiley. New York: Academic press, 2003.
- [7] B. Boulanger and J. Zyss, “Nonlinear optical properties,” in *International Tables for Crystallography*, vol. D, Chester, England: International Union of Crystallography, 2003, pp. 178–219. doi: 10.1107/97809553602060000634.
- [8] C. C. Davis, “Introduction to nonlinear processes,” in *Lasers and Electro-optics*, Cambridge University Press, 2014, pp. 622–639. doi: 10.1017/CBO9781139016629.020.
- [9] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*. Elsevier, 2020. doi: 10.1016/C2015-0-05510-1.
- [10] R. W. Boyd, “Nonlinear optics Academic press,” *San Diego*, vol. 155, 1992.
- [11] A. Ullah, M. Ibrahim, A. Yousuf, M. A. Ali, H.-L. Xu, and M. Arshad, “Crafting optical wonders: The interplay of electron push–pull dynamics and π -conjugation in non-linear optics,” *Next Mater.*, vol. 9, p. 101239, Oct. 2025, doi: 10.1016/j.nxmater.2025.101239.
- [12] P. Franceschini *et al.*, “Tailoring Optical Properties in Organic Polymers: from Ion-Injected GRIN Materials to Nonlinear Optical Tuning,” in *2025 Nineteenth International Congress on Artificial Materials for Novel Wave Phenomena (Metamaterials)*, IEEE, Sep. 2025, pp. X-348–X-349. doi: 10.1109/Metamaterials65622.2025.11174255.
- [13] M. Bouachrine and S. Ayachi, “Organic electronics: pioneering the future of sustainable and flexible technology,” *RSC Adv.*, vol. 15, no. 53, pp. 45177–45195, 2025, doi: 10.1039/D5RA04656D.

- [14] A. U. Hassan *et al.*, “Novel pull–push organic switches with D– π –A structural designs: computational design of star shape organic materials,” *Struct. Chem.*, vol. 34, no. 2, pp. 399–412, Apr. 2023, doi: 10.1007/s11224-022-01983-3.
- [15] A. Chougale, A. Rezk, S. U. Bin Afzal, A. K. Mohammed, D. Shetty, and A. Nayfeh, “Evolving Role of Conjugated Polymers in Nanoelectronics and Photonics,” *Nano-Micro Lett.*, vol. 17, no. 1, pp. 1–30, 2025, doi: 10.1007/s40820-025-01748-7.
- [16] M. A. K. Khan, A. M. Asaduzzaman, G. Schreckenbach, and F. Wang, “Synthesis, characterization and structures of methylmercury complexes with selenoamino acids,” *Dalt. Trans.*, no. 29, p. 5766, 2009, doi: 10.1039/b903863a.
- [17] P. Agarwal and A. Kumar, “Application of Density Functional Theory for the Calculation of the Non-Linear Optical Properties of Materials: A Comprehensive Review,” *Macromol. Symp.*, vol. 415, no. 2, p. e70282, Apr. 2026, doi: 10.1002/masy.70282.
- [18] A. K. Howard, “Structural Studies of a Series of Organic Non-Linear Optical Materials,” pp. 812–821, 1997, doi: 10.1107/S010876819601525X.
- [19] F. A. Santos, C. E. R. Cardoso, J. J. Rodrigues, L. De Boni, and L. M. G. Abegão, “Nonlinear Optical Materials: Predicting the First-Order Molecular Hyperpolarizability of Organic Molecular Structures,” *Photonics*, vol. 10, no. 5, p. 545, May 2023, doi: 10.3390/photonics10050545.
- [20] A. Datta and S. Pal, “Effects of conjugation length and donor–acceptor functionalization on the non-linear optical properties of organic push–pull molecules using density functional theory,” *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, vol. 715, no. 1–3, pp. 59–64, Feb. 2005, doi: 10.1016/j.theochem.2004.10.054.
- [21] V. S. Chithra, S. Prabu, P. P. S. Archana, and N. Palanisami, “Exploring the impact of substituents and π -conjugation on structural, optical and nonlinear optical studies in ferrocene-appended D– π –A and D–D’– π –A chromophores,” *Sci. Rep.*, vol. 16, no. 1, p. 9524, Feb. 2026, doi: 10.1038/s41598-026-37577-w.
- [22] A. Marini, S. Macchi, S. Jurinovich, D. Catalano, and B. Mennucci, “Integrated NMR and Computational Study of Push–Pull NLO Probes: Interplay of Solvent and Structural Effects,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 115, no. 35, pp. 10035–10044, Sep. 2011, doi: 10.1021/jp203864a.

- [23] P. N. Prasad and D. J. Williams, "Nonlinear Optical Effects in Molecules and," 1991.
- [24] L. A. P. Cedillo, L. A. Páez-Riberos, S. M. Afanador-Delgado, and R. Chiu, "Nonlinear optical properties of DNA in rhodamine using Z-scan," 2025, p. 040004. doi: 10.1063/5.0308434.
- [25] P. Chandola, D. C. Chandola, and J. Dwivedi, "A review of non-linear optical (NLO) activity of organic compounds," in *AIP Conference Proceedings*, 2025, p. 020003. doi: 10.1063/5.0227780.
- [26] "יִהְיוּ חֲזָרָה דְּמִי רִשְׁיוֹן_0", doi: <https://doi.org/10.1002/cber.189002302295>Digital Object Identifier (DOI).
- [27] J. H. Mohammed and N. A. Mohammad Salih, "Synthesis and Characterization of Some New Nitrones Derivatives and Screening their Biological Activities," *Sci. J. Univ. Zakho*, vol. 10, no. 4, pp. 268–273, Dec. 2022, doi: 10.25271/sjuoz.2022.10.4.1096.
- [28] L. I. Smith, "Aliphatic Diazo Compounds, Nitrones, and Structurally Analogous Compounds. Systems Capable of Undergoing 1,3-Additions.," *Chem. Rev.*, vol. 23, no. 2, pp. 193–285, Oct. 1938, doi: 10.1021/cr60075a001.
- [29] M. B. Smith, *Organic Synthesis*. 2016. doi: 10.1016/B978-0-12-800720-4.09991-8.
- [30] and W. K. "Organic functional group preparations. . (2013). . Sandler, Stanley R., "scholar." [Online]. Available: Stanley R. sandler , wolf karo ; « organic functional group preparation »; academic press, new York, san Francisco,24/28 oral road London NW1; (1972) ; volume III ; p302; printed in the united states of America
- [31] J. Y. Pfeiffer and A. M. Beauchemin, "Simple reaction conditions for the formation of ketonitrones from ketones and hydroxylamines," *J. Org. Chem.*, vol. 74, no. 21, pp. 8381–8383, 2009, doi: 10.1021/jo901653d.
- [32] 2013. Clayden, Jonathan, Nick Greeves, and Stuart Warren. *Chimie organique: une approche orbitale*. De Boeck Supérieur, *Scholar*.
- [33] J. Moran, J. Y. Pfeiffer, S. I. Gorelsky, and A. M. Beauchemin, "Ketonitrones via Cope-Type Hydroamination of Allenes," *Org. Lett.*, vol. 11, no. 9, pp. 1895–1898, May 2009, doi: 10.1021/ol900292r.
- [34] T. Liu, Z. Liu, Z. Liu, D. Hu, and Y. Wang, "Coupling of N-Nosylhydrazones with Nitrosoarenes: Transition-Metal-Free Approach to (Z)-N-Arylnitrones,"

- Synthesis (Stuttg.)*, vol. 50, no. 08, pp. 1728–1736, Apr. 2018, doi: 10.1055/s-0036-1591757.
- [35] I. Nakamura, T. Onuma, R. Kanazawa, Y. Nishigai, and M. Terada, “Efficient Synthesis of N- Alkylated α,β -Unsaturated Ketonitrones via Cu-Catalyzed Rearrangement,” *Org. Lett.*, vol. 16, no. 16, pp. 4198–4200, Aug. 2014, doi: 10.1021/ol501889g.
- [36] C. GUERNAH, “Evaluation de l’activité antimicrobienne d’une série de nitrones C-phénoliques,” 2009, *Ecole normale supérieure de Kouba-Mohamed Bachir El Ibrahimi-*.
- [37] J. Hamer and A. Macaluso, “Nitrones,” *Chem. Rev.*, vol. 64, no. 4, pp. 473–495, Aug. 1964, doi: 10.1021/cr60230a006.
- [38] B. Hafsa *et al.*, “Combined experimental and DFT investigation of structural and electronic effects on the synthesis and stability of aromatic nitrones,” *Chem. Rev. Lett.*, vol. 8, no. 5, pp. 1080–1092, 2025, doi: 10.22034/crl.2025.536499.1660.
- [39] K. N. Houk, J. Sims, R. E. Duke, R. W. Strozier, and J. K. George, “Frontier molecular orbitals of 1,3 dipoles and dipolarophiles,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 95, no. 22, pp. 7287–7301, Oct. 1973, doi: 10.1021/ja00803a017.
- [40] J. Lasri, N. E. Eltayeb, M. Haukka, and Y. Alghamdi, “Crystal and molecular structure studies of (Z)-N-methyl-C-4-substituted phenyl nitrones by XRD, DFT, FTIR and NMR methods,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1128, pp. 70–78, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.molstruc.2016.08.058.
- [41] N. Acharjee, A. Banerji, M. Banerjee, and T. K. Das, “1,3-Dipolar cycloadditions. Part XVII: Experimental and theoretical spectroscopic investigations of C-aryl-N-methyl nitrones,” *Indian J. Chem. - Sect. A Inorganic, Phys. Theor. Anal. Chem.*, vol. 48, no. 12, pp. 1627–1637, 2009.
- [42] N. Gruber *et al.*, “Amidinoquinoxaline-Based Nitrones as Lipophilic Antioxidants,” *Antioxidants*, vol. 10, no. 8, p. 1185, Jul. 2021, doi: 10.3390/antiox10081185.
- [43] E. Martínez-Alonso *et al.*, “Characterization of a cholesteronitrone (ISQ-201), a novel drug candidate for the treatment of ischemic stroke,” *Antioxidants*, vol. 9, no. 4, pp. 1–21, 2020, doi: 10.3390/antiox9040291.
- [44] R. Sustmann, “A simple model for substituent effects in cycloaddition reactions. I. 1,3-dipolar cycloadditions,” *Tetrahedron Lett.*, vol. 12, no. 29, pp.

- 2717–2720, Jan. 1971, doi: 10.1016/S0040-4039(01)96961-8.
- [45] F. A. Villamena, C. M. Hadad, and J. L. Zweier, “Theoretical Study of the Spin Trapping of Hydroxyl Radical by Cyclic Nitrones: A Density Functional Theory Approach,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 6, pp. 1816–1829, Feb. 2004, doi: 10.1021/ja038838k.
- [46] I. Rozpara, J. Marco-Contelles, D. G. Piotrowska, and I. E. Głowacka, “Phosphorylated Nitrones—Synthesis and Applications,” *Molecules*, vol. 30, no. 6, p. 1333, Mar. 2025, doi: 10.3390/molecules30061333.
- [47] “New Challenge in Octupolar Architectures for Nonlinear Optic (NLO),” Lyon, École normale supérieure, 2012. doi: 10.70675/8ea8cd4fz208cz4ed9zbec1za7eadb678c24.
- [48] J. Lasri, A. I. Ismail, M. Haukka, and S. M. Soliman, “Synthesis, molecular structure, spectroscopic properties and stability of (Z)-N-methyl-C-2,4,6-trimethylphenylnitrone,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 136, no. PC, pp. 1857–1868, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.saa.2014.10.096.
- [49] P. Gangopadhyay, N. K. M. N. Srinivas, D. N. Rao, and T. . Radhakrishnan, “Control of supramolecular organization by molecular structure and symmetry leading to the induction and enhancement of solid state SHG,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 21, no. 1–3, pp. 55–59, Jan. 2003, doi: 10.1016/S0925-3467(02)00112-X.
- [50] M. Brhelová, “Syntéza konjugovaných systémů s nitronovým synthonem,” 2015.
- [51] J.-X. Dong and H.-L. Zhang, “Azulene-based organic functional molecules for optoelectronics,” *Chinese Chem. Lett.*, vol. 27, no. 8, pp. 1097–1104, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.cclet.2016.05.005.
- [52] D. Roca-López, T. Tejero, and P. Merino, “DFT Investigation of the Mechanism of E / Z Isomerization of Nitrones,” *J. Org. Chem.*, vol. 79, no. 17, pp. 8358–8365, Sep. 2014, doi: 10.1021/jo501698y.
- [53] P. J. G. Mendes, A. J. P. Carvalho, and J. P. P. Ramalho, “A DFT STUDY ON THE SONLO PROPERTIES OF OLIGO-THIOPHENE ACETYLIDE Ru COMPLEXES,” 2009, [Online]. Available: http://www.demat.ist.utl.pt/materiais2009/congress_main.shtml%0Ahttp://hdl.handle.net/10174/5067
- [54] M. Ernzerhof and G. E. Scuseria, “Perspective on ‘Inhomogeneous electron

- gas,”” *Theor. Chem. Accounts Theory, Comput. Model. (Theoretica Chim. Acta)*, vol. 103, no. 3–4, pp. 259–262, Feb. 2000, doi: 10.1007/s002149900030.
- [55] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, “Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 64, no. 4, pp. 1045–1097, Oct. 1992, doi: 10.1103/RevModPhys.64.1045.
- [56] 1900-1976 Slater, John C. (John Clarke), “Quantum theory of molecules and solids [by] John C. Slater. McGraw-Hill.,” 1963, *McGraw-Hill, New York*. [Online]. Available: <https://lccn.loc.gov/62017647>
- [57] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, “Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis,” *Can. J. Phys.*, vol. 58, no. 8, pp. 1200–1211, Aug. 1980, doi: 10.1139/p80-159.
- [58] A. D. Becke and M. R. Roussel, “Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model,” *Phys. Rev. A*, vol. 39, no. 8, pp. 3761–3767, Apr. 1989, doi: 10.1103/PhysRevA.39.3761.
- [59] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, “Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density,” *Phys. Rev. B*, vol. 37, no. 2, pp. 785–789, Jan. 1988, doi: 10.1103/PhysRevB.37.785.
- [60] A. D. Becke, “A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories,” *J. Chem. Phys.*, vol. 98, no. 2, pp. 1372–1377, Jan. 1993, doi: 10.1063/1.464304.
- [61] Y. Zhao, N. González-García, and D. G. Truhlar, “Benchmark Database of Barrier Heights for Heavy Atom Transfer, Nucleophilic Substitution, Association, and Unimolecular Reactions and Its Use to Test Theoretical Methods,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 109, no. 9, pp. 2012–2018, Mar. 2005, doi: 10.1021/jp045141s.
- [62] T. Yanai, D. P. Tew, and N. C. Handy, “A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP),” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 393, no. 1–3, pp. 51–57, Jul. 2004, doi: 10.1016/j.cplett.2004.06.011.
- [63] J.-D. Chai and M. Head-Gordon, “Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 10, no. 44, p. 6615, 2008, doi: 10.1039/b810189b.
- [64] N. Mardirossian and M. Head-Gordon, “Thirty years of density functional

- theory in computational chemistry: an overview and extensive assessment of 200 density functionals,” *Mol. Phys.*, vol. 115, no. 19, pp. 2315–2372, Oct. 2017, doi: 10.1080/00268976.2017.1333644.
- [65] A. Vektariene, G. Vektaris, and J. Svoboda, “A theoretical approach to the nucleophilic behavior of benzofused thieno [3 2-b] furans using DFT and HF based reactivity descriptors to the nucleophilic behavior of benzofused thieno[3,2-b]furans using DFT and HF based reactivity descriptors,” *Arkivoc*, vol. 2009, no. 7, pp. 311–329, May 2009, doi: 10.3998/ark.5550190.0010.730.
- [66] R. G. Pearson, “Recent advances in the concept of hard and soft acids and bases,” *J. Chem. Educ.*, vol. 64, no. 7, p. 561, Jul. 1987, doi: 10.1021/ed064p561.
- [67] T. KOOPMANS, “Ordering of wave functions and eigenenergies to the individual electrons of an atom,” *Physica*, vol. 1, pp. 104–113, 1933, Accessed: Jun. 21, 2026. [Online]. Available: <https://cir.nii.ac.jp/crid/1573105974633508352.bib?lang=ja>
- [68] J. Šponer, J. Leszczynski, and P. Hobza, “Hydrogen Bonding and Stacking of DNA Bases: A Review of Quantum-chemical ab initio Studies,” *J. Biomol. Struct. Dyn.*, vol. 14, no. 1, pp. 117–135, Aug. 1996, doi: 10.1080/07391102.1996.10508935.
- [69] S. R. Marder and E. editor, John E. Sohn, editor, Galen D. Stucky, “Materials for Nonlinear Optics Chemical Perspectives,” *Am. Chem. Soc.*, pp. 455:331–42, 1991, doi: 10.2115/fiber.45.P68.
- [70] J. H. Nelson, “A review of: “METAL IONS IN BIOLOGICAL SYSTEMS. Vol. 16: Methods Involving Metal Ions and Complexes in Clinical Chemistry. H. Sigel, Ed., Marcel Dekker, New York, 1983,” *Synth. React. Inorg. Met. Chem.*, vol. 16, no. 3, pp. 425–426, Jan. 1986, doi: 10.1080/00945718608071351.
- [71] B. Champagne, “Polarizabilities and hyperpolarizabilities,” in *Chemical Modelling*, Royal Society of Chemistry, 2009, pp. 17–62. doi: 10.1039/b812904p.
- [72] M. TAKEUCHI, M. YOSHIDA, and U. NAGASHIMA, “Differences between Gaussian and GAMESS Basis Sets (II) —6-31G and 6-31G*—,” *J. Comput. Chem. Japan -International Ed.*, vol. 7, no. 0, pp. 2020–0010, 2021, doi: 10.2477/jccjie.2020-0010.

- [73] D. K. Mishra, N. Paul, N. K. Das, N. Kumar, and T. Banerjee, *Quantum Chemical and Molecular Dynamics Simulations for Beginners*, no. June. Boca Raton: CRC Press, 2025. doi: 10.1201/9781032694733.
- [74] M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, and G. R. Hutchison, "Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform | Journal of Cheminformatics | Full Text," *J. Cheminform.*, vol. 4, pp. 1–17, 2018, [Online]. Available: <https://jcheminf.springeropen.com/articles/10.1186/1758-2946-4-17%0Ahttp://files/1718/1758-2946-4-17.html>
- [75] T. Lu and F. Chen, "Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer," *J. Comput. Chem.*, vol. 33, no. 5, pp. 580–592, Feb. 2012, doi: 10.1002/jcc.22885.
- [76] N. Sieffert *et al.*, "M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, G. A. Robb, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima," no. November, pp. 1–15, 2014.
- [77] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior," *Phys. Rev. A*, vol. 38, no. 6, pp. 3098–3100, Sep. 1988, doi: 10.1103/PhysRevA.38.3098.
- [78] M. J. Frisch *et al.*, "Gaussian 09 Revision D. 01, 2009," *Gaussian Inc. Wallingford CT*, vol. 51, 2009.
- [79] R. Dennington, T. Keith, J. Millam, and V. GaussView, "Gaussviewversion5.ShawneeMission(KS):Semichem- Inc.," *Shawnee Mission KS, GaussView, Version*, vol. 5, no. 8, 2009.
- [80] M. Shkir *et al.*, "A comparative study of key properties of glycine glycinium picrate (GGP) and glycinium picrate (GP): A combined experimental and quantum chemical approach," *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 22, no. 3, pp. 352–362, 2018, doi: 10.1016/j.jscs.2016.05.003.
- [81] S. Muhammad, A. R. Chaudhry, and A. G. Al-Sehemi, "A comparative analysis of the optical and nonlinear optical properties of cross-shaped chromophores: Quantum chemical approach," *Optik (Stuttg.)*, vol. 147, pp. 439–445, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.ijleo.2017.08.104.
- [82] D. Hadji and A. Rahmouni, "Molecular structure, linear and nonlinear optical properties of some cyclic phosphazenes: A theoretical investigation," *J. Mol.*

Struct., vol. 1106, pp. 343–351, Feb. 2016, doi:
10.1016/j.molstruc.2015.10.033.