Institutional Repository - Research Portal
Dépôt Institutionnel - Portail de la Recherche
researchportal.unamur.be
University of Namur

THESIS / THÈSE

MASTER EN SCIENCES CHIMIQUES

Elaboration de procédés de chimie quantique pour évaluer les hyperpolarisabilités de polymères stéréoréguliers

Jacquemin, Denis

Award date:
1995

Awarding institution:
Universite de Namur

Link to publication

General rights
Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

Take down policy
If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Download date: 02. May. 2026

FACULTES UNIVERSITAIRES NOTRE-DAME DE LA PAIX

FACULTE DES SCIENCES

LABORATOIRE DE CHIMIE THEORIQUE APPLIQUEE

Elaboration de procédés de chimie quantique pour évaluer les hyperpolarisabilités de polymères stéréoréguliers

Mémoire présenté pour l'obtention du
grade de Licencié en Sciences Chimiques

Denis JACQUEMIN
Juin 1995

FACULTES
UNIVERSITAIRES
N.-D. DE LA PAIX
NAMUR

Bibliothèque
FM B2
1995/10

FM B2/1995/10

FACULTES UNIVERSITAIRES NOTRE-DAME DE LA PAIX

FACULTE DES SCIENCES

LABORATOIRE DE CHIMIE THEORIQUE APPLIQUEE

Elaboration de procédés de chimie quantique pour évaluer les hyperpolarisabilités de polymères stéréoréguliers

Mémoire présenté pour l'obtention du
grade de Licencié en Sciences Chimiques

Denis JACQUEMIN
Juin 1995

UBS 6091682
284608

Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix
FACULTE DES SCIENCES
Rue de Bruxelles 61 - 5000 NAMUR
Tél. 081/72.41.11 - Téléfax 081/23.03.91

Elaboration de procédés de chimie quantique pour évaluer les hyperpolarisabilités de polymères stéréoréguliers

JACQUEMIN Denis

Résumé

A l'aide de la méthode des perturbations indépendantes du temps, nous dérivons les formules UCHF (*Uncoupled Hartree-Fock*) oligomères et polymères de la polarisabilité et des première et deuxième hyperpolarisabilités. En particulier, pour les oligomères, quelques schémas d'approximations de la deuxième hyperpolarisabilité sont décrits et testés pour de grands systèmes. Enfin, quelques applications simples des techniques oligomères et polymères sont envisagées, ce qui nous permet d'une part, de montrer la cohérence de ces deux techniques et d'autre part, d'étudier les paramètres structuraux influençant les valeurs des (hyper)polarisabilités dans le cadre de la déduction de relations structures-propriétés.

Mémoire de licence en Sciences Chimiques
Juin 1995
Promoteur : Prof. J-M. André

Le nom de l'auteur figurant sur la couverture ne doit abuser personne. Seul, je n'aurais su mener ce travail à bien, il doit beaucoup aux responsables et aux collaborateurs du Laboratoire de Chimie Théorique Appliquée.

Promoteur de ce mémoire, le Professeur Jean-Marie André, dont les compétences scientifiques et relationnelles sont largement reconnues, m'a accueilli chaleureusement dans son laboratoire. Je le remercie sincèrement pour l'attention avec laquelle il a suivi ce travail et pour le soutien qu'il y a apporté.

Les conseils pertinents que le Professeur Joseph Delhalle m'a prodigués, ont clarifié mes écrits et m'ont aidé à préciser ma pensée.

La disponibilité et la gentillesse du Docteur Joseph Fripiat m'ont fait gagner un temps précieux.

Le Docteur Benoît Champagne a accompagné quotidiennement mes recherches, a guidé mes lectures et m'a aidé à dépasser rapidement mes hésitations. Ses interventions furent d'autant plus appréciables que toujours l'humour les accompagnait.

Le Professeur Van Hien Nguyen et le Docteur Daniel Goeleven de l'Unité d'Optimisation ainsi que le Docteur Philippe Lambin du Laboratoire de Physique du Solide, ont accueilli mes demandes et mes questions et ont pris le temps d'y apporter des réponses adaptées.

L'ambiance détendue du laboratoire et la serviabilité de Valérie, Isabelle, Marie-Paule, Marjan, David, Jean-Pierre, Marc, Pascal, Hervé, Olivier et bien entendu d'Eric, ont rendu cette année enrichissante et agréable.

Enfin, je tiens à remercier mes parents, pour la patience et la compréhension dont ils ont fait preuve au long de ces quatre années d'étude.

Tables des matières

Introduction 1

Chapitre 1 : Aspects de chimie quantique 4

1.1. La méthode SCF-LCAO-MO 4

1.1.1. L'équation de Schrödinger 4

1.1.2. L'approximation de Born-Oppenheimer 5

1.1.3. La méthode de Hartree-Fock 5

1.1.4. La technique LCAO 7

1.1.5. Evaluation de quelques propriétés électroniques 9

1.2. Théorème de Bloch 10

1.3. La méthode SCF-LCAO-CO 12

1.4. Les approximations π 13

1.4.1. L'approximation des électrons π 13

1.4.2. La méthode de Hückel 13

1.4.3. La méthode Pariser-Parr-Pople (PPP) 16

Chapitre 2 : Définitions de la polarisabilité et des hyperpolarisabilités 18

Chapitre 3 : Méthodes oligomères de calcul des (hyper)polarisabilités 21

3.1. Méthode des perturbations indépendantes du temps 21

3.2. Méthode UCHF pour le calcul de la polarisabilité et des hyperpolarisabilités 27

3.2.1. Moment dipolaire intrinsèque 28

3.2.2. Polarisabilité 28

3.2.3. Première hyperpolarisabilité 28

3.2.4. Deuxième hyperpolarisabilité 29

3.3. Approximations UCHF de la deuxième hyperpolarisabilité 30

3.3.1. L'approximation de Nakano 30

3.3.2. L'approximation de Pierce 32

3.3.3. L'approximation des 3-états 34

Chapitre 4 : Méthodes polymères de calcul des (hyper)polarisabilités 35

4.1. Forces de transition dipolaire 35

4.2. Evaluation de la polarisabilité 38

4.3. Evaluation de la première hyperpolarisabilité 39
4.3.1. Partie inter-bande 41
4.3.2. Partie intra-bande 42

4.4. Evaluation de la deuxième hyperpolarisabilité 44
4.4.1. Partie inter-bande 44
4.4.2. Partie intra-bande 45

Chapitre 5 : Applications 47

5.1. Résultats oligomères en méthode PPP 48

5.2. Résultats Hückel 50
5.2.1. Dérivation analytique de la forme de α_{zz}, β_{zzz}, γ_{zzzz} d'un polymère stéréorégulier simple 50
5.2.2. Résultats oligomères et polymères en méthode de Hückel 63

Conclusions et perspectives 68

Bibliographie 71

Appendice A 75

Appendice B 84

Appendice C 86

Appendice D 87

Appendice E 89

Introduction

C'est Hermann Staudinger (prix Nobel de chimie 1953) qui fut le premier à démontrer l'existence de molécules de très grandes masses moléculaires, appelées polymères. Aujourd'hui, elles sont d'une importance cruciale et leur production annuelle mondiale en volume dépasse celle de l'acier. Les polymères sont actuellement utilisés dans les domaines les plus divers (aéronautique, médecine, ...). La synthèse organique, quasi illimitée, permet en effet de créer des macromolécules aux propriétés très variées. Les propriétés mécaniques, optiques et électriques des polymères peuvent être modulées à l'aide de subtiles modifications chimiques. Ainsi les thermoplastiques, élastomères, thermodurcissables et autres fibres organiques envahissent notre univers, remplaçant petit à petit les matériaux classiques dans nombre d'applications d'intérêt quotidien (habillement, mobilier, ...). Le succès aidant, de nouvelles applications sont envisagées; nous développons ici le cas du transistor plastique.

Actuellement, l'électronique utilise des matériaux semi-conducteurs d'origine inorganique : silicium, arséniure de gallium, ... Leur inconvénient majeur réside dans leur faible résistance aux contraintes mécaniques. Il y a peu, ces matériaux apparaissaient indétrônables vu leurs qualités électriques supérieures. En effet la mobilité des porteurs de charges est la propriété essentielle d'un matériau, en micro-électronique. Elle décrit la vitesse à laquelle les charges électriques peuvent circuler dans le matériau. Pour le silicium monocristallin à la base de l'électronique rapide des ordinateurs, la mobilité des porteurs de charges est de 10^4 $cm^2V^{-1}s^{-1}$. Le silicium amorphe hydrogéné utilisé pour commander les affichages d'écrans à cristaux liquides possède une mobilité de $1\,cm^2V^{-1}s^{-1}$. Pour la plupart des polymères (semi-) conducteurs connus, cette mobilité n'atteint que 10^{-5} $cm^2V^{-1}s^{-1}$. Cependant, on a pu fabriquer un transistor entièrement "plastique"[0.1]. Un film mince parfaitement ordonné d'oligothiophènes (segments courts de polythiophène) est à la base de ce transistor. Ce film est caractérisé par une mobilité de $2\,10^{-2}cm^2V^{-1}s^{-1}$. Si des groupes alkyles sont greffés pour obtenir des couches parfaitement organisées, la mobilité plafonne alors à $8\,10^{-2}cm^2V^{-1}s^{-1}$. Un transistor entièrement composé de matériaux organiques a été obtenu. En pratique, il a été conçu comme suit : un film très mince de polyester comme isolant sur lequel sont déposées les électrodes fabriquées à l'aide d'encres conductrices à base de polymères chargés en graphite (électrodes grille, source et drain), puis un polymère adhésif et enfin le dihexylsexithiophène déposé par évaporation à 300°C. Les caractéristiques électriques de ce transistor ne sont pas affectées par des opérations mécaniques telles la flexion, la torsion à 90° ou encore l'enroulement. Flexibles, les composants électroniques organiques annoncent une nouvelle ère pour l'électronique : celle des ordinateurs pliables aux écrans enroulables.

Dans le domaine de la recherche d'application électronique pour les polymères, on citera aussi la découverte qu'un semi-conducteur organique, le polyphénylène-vinylène, peut servir de matériau actif dans une diode électroluminescente[0.2].

Des polymères à très hautes performances sont ainsi recherchés pour répondre aux exigences de la micro-électronique. La chimie quantique peut alors être considérée comme un maillon essentiel d'une recherche pluridisciplinaire de nouveaux matériaux. En effet, elle permet d'évaluer les propriétés de matériaux hypothétiques et d'établir, préalablement à leur synthèse, des relations structures-propriétés.

Dans ce mémoire, nous nous intéressons aux propriétés optiques linéaires et non linéaires des polymères. Les paragraphes suivants détaillent l'importance pratique de ces propriétés.

Les propriétés optiques linéaires sont les propriétés optiques "classiques", comme la réfraction. L'intérêt pratique de ces propriétés semble évident si l'on songe par exemple à la mise au point de fibres optiques (basée sur une différence d'indice de réfraction entre deux milieux). Au contraire des phénomènes du deuxième ordre, les phénomènes optiques linéaires et non linéaires du troisième ordre apparaissent dans tous les matériaux. Ces phénomènes sont particulièrement importants dans les matériaux organiques conjugués, tels le polyacétylène. Ce polymère est sujet à une importante réponse du troisième ordre, responsable par exemple du phénomène de génération de troisième harmonique. L'évaluation des (hyper)polarisabilités des polymères présente donc un intérêt pratique.

D'un autre côté, un matériau possédant une importante première hyperpolarisabilité, peut présenter le phénomène de génération de deuxième harmonique. Ce phénomène permet de générer un rayonnement de fréquence double à la fréquence incidente. Ainsi un rayon incident de couleur rouge est converti en un rayon de couleur bleue. Physiquement, on a absorption simultanée de deux photons de fréquence ω et génération d'un photon de fréquence double. La mise au point de doubleurs de fréquence est une application envisageable. Malheureusement, le doublement de fréquence n'est efficace que si l'on utilise une source puissante de type laser, et si le matériau présente un bon accord de phase. Ce dernier point est crucial. En effet, si l'onde de fréquence double interfère de manière destructive avec l'onde incidente, on n'observe pas l'onde de fréquence double. Si le système possède une importante première hyperpolarisabilité, le rendement du processus de génération de seconde harmonique est élevé. Comme la première hyperpolarisabilité est nulle pour un système centro-symétrique, une molécule organique doit être asymétrique pour présenter le phénomène de génération de deuxième harmonique. Souvent ces molécules possèdent un groupement attracteur d'électrons et un groupement donneur d'électrons disposés aux extrémités d'un segment conjugué. Un cas typique est la

paranitroaniline. Ainsi les évaluations de la première hyperpolarisabilité, grâce à la chimie quantique, se révèlent intéressantes en vue d'applications pratiques.

Comme les polymères conjugués sont souvent sujets à d'importantes réponses optiques non linéaires, parfois supérieures aux réponses des matériaux inorganiques, on comprend l'intérêt de la mise au point de techniques spécifiques pour calculer les caractéristiques d'optiques non linéaires des polymères. Ce mémoire se place dans ce cadre.

Dans ce travail, nous commençons par exposer quelques aspects de chimie quantique utilisés tout au long de ce mémoire. Ainsi, nous décrivons les équations de Hartree-Fock, nous développons le théorème de Bloch, utilisé pour décrire les polymères, et présentons les approximations Hückel et Pariser-Parr-Pople qui ne prennent en compte que les électrons π.

Le deuxième chapitre introduit de manière générale les notions de polarisabilité et d'hyperpolarisabilités. Pour évaluer les réponses optiques linéaires et non linéaires d'un polymère, deux techniques sont possibles : la technique des oligomères de grandes tailles, qui consiste à évaluer les caractéristiques d'un polymère à partir des caractéristiques de très grandes molécules construites à l'aide de la répétition d'un même motif, et la technique polymère où l'on recherche directement les propriétés asymptotiques du système infini.

Le troisième chapitre s'attache à exposer la dérivation complète des formules des (hyper)polarisabilités d'oligomères en méthode Hartree-Fock non couplée; nous décrivons aussi dans ce chapitre quelques approximations souvent présentées pour le calcul de la deuxième hyperpolarisabilité.

Le quatrième chapitre décrit la technique polymère; nous y avons déduit les équations des (hyper)polarisabilités de systèmes unidimensionnels infinis.

Le dernier chapitre présente les applications numériques de l'ensemble des expressions algébriques des chapitres précédents. Nous y testons les approximations proposées pour l'évaluation de la deuxième hyperpolarisabilité , nous y montrons la concordance entre les résultats oligomères et polymères et nous y ébauchons une étude de l'influence de quelques paramètres structuraux sur les valeurs des (hyper)polarisabilités.

Enfin, nous tirons les conclusions de ce travail. Les dérivations mathématiques étant fastidieuses, nous avons placé la majeure partie d'entre elles en appendices pour ne pas trop alourdir le corps de ce travail.

Grandeur Physique	unité atomique (u.a.)	Valeur d'une u.a. en SI
Longueur	a_0	$5.2918\ 10^{-11}$ m
Masse	m_e	$9.1095\ 10^{-31}$ kg
Charge	e	$1.6022\ 10^{-19}$ C
Energie	hartree	$4.3598\ 10^{-18}$ J
Moment dipolaire	$e.a_0$	$8.4784\ 10^{-30}$ Cm
Polarisabilité	$e^2.a_0^2.hartree^{-1}$	$1.6448\ 10^{-41}\ C^2m^2J^{-1}$
1ère hyperpolarisabilité	$e^3.a_0^3.hartree^{-2}$	$3.2063\ 10^{-53}\ C^3m^3J^{-2}$
2ème hyperpolarisabilité	$e^4.a_0^4.hartree^{-3}$	$6.2352\ 10^{-65}\ C^4m^4J^{-3}$

Table I-1 : Correspondance entre le système d'unités internationales et le système d'unités atomiques pour quelques grandeurs physiques.

Chapitre 1 : Aspects de chimie quantique

Dans ce premier chapitre, nous nous attachons à décrire les méthodes générales de chimie quantique utilisées dans ce travail. Partant de l'équation de Schrödinger et tirant parti de l'approximation de Born-Oppenheimer, nous présentons d'abord la technique SCF-LCAO-MO[I.1] appliquée à des systèmes finis : les molécules. Ensuite se servant du théorème de Bloch qui tire avantage de la symétrie de translation présente dans les polymères stéréoréguliers, nous étendons la technique SCF-LCAO-MO[I.2] aux polymères (systèmes infinis). Enfin nous exposons les deux méthodes qualitatives simples que nous employons lors de nos évaluations numériques : la technique de Hückel et la technique Pariser-Parr-Pople (PPP)[I.3].

1.1. La méthode SCF-LCAO-MO

1.1.1. L'équation de Schrödinger

Dans ce travail, nous cherchons à évaluer certaines propriétés de systèmes stationnaires. De plus, comme nous négligeons les corrections relativistes, l'équation de mécanique quantique que nous utilisons pour décrire les systèmes chimiques est l'équation de Schrödinger non relativiste, indépendante du temps. Cette équation aux valeurs propres s'écrit[I.4] :

$$H\Psi = E\Psi \qquad (1.1)$$

où H est un opérateur appelé hamiltonien du système, Ψ la fonction d'onde dont le carré du module représente la densité de probabilité de trouver le système dans une configuration donnée et E l'énergie qui lui est associée. Dans le système d'unités atomiques (cfr. Table I-1) qui simplifie l'écriture, l'hamiltonien s'écrit :

$$H = -\sum_{i=1}^{\text{élec}} \frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{\text{noyaux}} \frac{1}{2M_A}\nabla_A^2 - \sum_{i=1}^{\text{élec}}\sum_{A=1}^{\text{noyaux}} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{\text{élec}}\sum_{j>i}^{\text{élec}} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^{\text{noyaux}}\sum_{B>A}^{\text{noyaux}} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \qquad (1.2)$$

où Z_A est la charge du noyau A et M_A sa masse en u.a., r_{iA} est la distance entre l'électron i et le noyau A. r_{AB} et r_{ij} sont définis de manière similaire. (1.1) n'étant malheureusement soluble que pour l'atome d'hydrogène et les atomes hydrogénoïdes, des approximations sont ainsi nécessaires.

1.1.2. L'approximation de Born-Oppenheimer

Pour simplifier la forme de l'hamiltonien, l'approximation couramment utilisée est l'approximation de Born-Oppenheimer[I.5]. Elle consiste à considérer que les électrons se meuvent dans un champ provenant des noyaux fixes. Qualitativement, elle se justifie par la masse beaucoup plus importante des noyaux; ceux-ci bougent lentement et peuvent être considérés comme fixes par rapport aux électrons plus légers et plus rapides. Ces derniers s'adaptent instantanément à tout nouveau potentiel nucléaire. Selon ces considérations, l'équation (1.2) devient alors un hamiltonien électronique qui s'écrit :

$$H^{élec} = -\sum_{i=1}^{élec} \frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{élec}\sum_{A=1}^{noyaux} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{élec}\sum_{j>i}^{élec} \frac{1}{r_{ij}} \qquad (1.3)$$

et l'équation de Schrödinger, sous sa forme électronique, est :

$$H^{élec}\Psi^{élec} = E^{élec}\Psi^{élec} \qquad (1.4)$$

où $E^{elec} = E - \sum_{A=1}^{noyaux}\sum_{B>1}^{noyaux} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}$. Malheureusement, si un système possède plus d'un électron, le terme de répulsion entre électrons est non nul et rend l'équation (1.4) non résoluble. D'autres approximations sont requises pour approcher les solutions de (1.4).

1.1.3. La méthode de Hartree-Fock

1.1.3.1. Représentation de la fonction d'onde par un déterminant de Slater

Selon le théorème des variations l'énergie moyenne de l'état fondamental trouvée avec une fonction d'onde approchée et un hamiltonien exact est toujours supérieure à l'énergie obtenue avec une fonction d'onde exacte de ce même hamiltonien.

$$E^{app} = \left\langle \Psi^{app} \middle| H^{élec} \middle| \Psi^{app} \right\rangle \geq \left\langle \Psi^{élec} \middle| H^{élec} \middle| \Psi^{élec} \right\rangle = E^{élec} \qquad (1.5)$$

La méthode de Hartree-Fock optimise la fonction d'onde approchée à l'aide du critère d'énergie minimale : à la meilleure fonction d'onde approchée de l'état fondamental correspond une énergie minimale. La forme générale de la fonction d'onde approchée, choisie par Fock, est un déterminant de Slater[I.6] qui est un produit antisymétrisé de spin-orbitales. Nous l'écrivons sous la forme :

$$\Psi^{app} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1,\omega_1) & \varphi_2(\vec{r}_1,\omega_1) & \dots & \varphi_N(\vec{r}_1,\omega_1) \\ \varphi_1(\vec{r}_2,\omega_2) & \varphi_2(\vec{r}_2,\omega_2) & \dots & \varphi_N(\vec{r}_2,\omega_2) \\ . & & & . \\ . & & & . \\ . & & & . \\ \varphi_1(\vec{r}_N,\omega_N) & \varphi_2(\vec{r}_N,\omega_N) & \dots & \varphi_N(\vec{r}_N,\omega_N) \end{vmatrix} \qquad (1.6)$$

où N est le nombre d'électrons du système, $\varphi_i(\vec{r}_j,\omega_j)$ est la i^{ème} spin-orbitale moléculaire contenant le j^{ème} électron. Une spin-orbitale est le produit d'une fonction spatiale et d'une fonction de spin :

$$\varphi_i(\vec{r}_j,\omega_j) = \phi_i(\vec{r}_j)\sigma_i(\omega_j) \qquad (1.7)$$

où $\phi_i(\vec{r}_j)$ est la partie spatiale de la spin-orbitale et $\sigma_i(\omega_j)$ est la fonction de spin de cette spin-orbitale. $\sigma_i(\omega_j)$ peut être soit $\alpha_i(\omega_j)$ (*spin up*) soit $\beta_i(\omega_j)$ (*spin down*). La définition de la fonction d'onde en terme de spin-orbitales moléculaires constitue la première caractéristique de cette méthode dite MO (*Molecular Orbital*).

Le principe d'exclusion de Pauli[I.7], sous sa forme restreinte, stipule que deux électrons ne peuvent être caractérisés simultanément par quatre nombres quantiques identiques. La représentation de la fonction d'onde à l'aide d'un déterminant de Slater est cohérente avec ce principe. En effet, si deux électrons ont leurs quatre nombres quantiques égaux, deux colonnes du déterminant de Slater sont égales et la fonction d'onde (et donc son carré) sont strictement nuls. La probabilité que deux électrons de même spin soient en un point spatial identique est ainsi inexistante. Toutefois cette représentation n'empêche pas deux électrons de spins opposés d'occuper un endroit identique : il n'y a pas de corrélation entre électrons de spins opposés.

1.1.3.2. L'équation de Hartree-Fock restreinte

Pour atteindre l'énergie moyenne minimale, on optimise les spin-orbitales, que l'on prendra soin de maintenir orthonormales. Ce processus mène à l'équation aux valeurs propres de Hartree-Fock[I.8-I.9] qui, pour un système à couches fermées, s'écrit :

$$h^{SCF}(\vec{r}_i)\phi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r}_i) \qquad (1.8)$$

où $h^{SCF}(\vec{r}_i)$ est un opérateur monoélectronique dit opérateur de Fock :

$$h^{SCF}(\vec{r}_i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{noyaux}\frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{j=1}^{N/2}\left(2J_j(\vec{r}_i) - K_j(\vec{r}_i)\right) \qquad (1.9)$$

Le troisième terme représente le potentiel moyen que subit le $i^{ème}$ électron. Ce potentiel est dû à la présence des autres électrons. Ce terme est constitué de deux parties, d'une part l'opérateur local de Coulomb qui représente un potentiel de répulsion coulombienne créé en $\vec{r}_i$ par la densité électronique associée à l'orbitale spatiale ϕ_j,

$$J_j(\vec{r}_i)\phi_i(\vec{r}_i) = \int \frac{\phi_j^*(\vec{r}_j)\phi_j(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_j \phi_i(\vec{r}_i) \tag{1.10}$$

d'autre part, l'opérateur non local d'échange qui provient de l'interaction entre les électrons de spins parallèles des orbitales spatiales ϕ_j et ϕ_i.

$$K_j(\vec{r}_i)\phi_i(\vec{r}_i) = \int \frac{\phi_j^*(\vec{r}_j)\phi_i(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_j \phi_j(\vec{r}_i) \tag{1.11}$$

Grâce à la technique de Hartree-Fock, nous avons obtenu une équation monoélectronique où le terme de répulsion électronique qui rendait difficile la résolution de l'équation de Schrödinger (1.4) a été remplacé par les opérateurs de Coulomb et d'échange. L'équation de Hartree-Fock dépend, via ces deux opérateurs, de ses solutions et doit donc être résolue de manière itérative. Ainsi on part d'un jeu d'orbitales et on résout l'équation (1.8), on obtient de nouvelles orbitales, on construit le nouvel opérateur de Fock et on recommence la procédure jusqu'à obtenir des solutions équivalentes d'une itération à l'autre. Le champ est alors autocohérent, c'est la raison pour laquelle on dénomme cette technique SCF (*Self Consistent Field*).

La solution de l'équation de Hartree-Fock fournit un jeu d'orbitales orthonormales et les énergies associées. Dans l'état fondamental, les N/2 orbitales de plus basses énergies sont doublement occupées, les autres sont inoccupées. Le déterminant de Slater basé sur les orbitales occupées est la fonction d'onde de l'état fondamental et fournit la meilleure approximation "variationnelle" de l'énergie de l'état fondamental de la molécule. En principe, il existe une infinité de solutions à l'équation de Hartree-Fock, mais en pratique on résout l'équation pour un jeu fini d'orbitales en employant la méthode LCAO.

1.1.4. La technique LCAO

L'équation de Hartree-Fock (1.8) n'est en pratique résoluble numériquement que pour les atomes et quelques molécules simples. Roothaan[I.10] et Hall[I.11] proposèrent d'approcher les orbitales moléculaires via une combinaison linéaire basée sur un ensemble de fonctions spatiales connues (les orbitales atomiques), ce qui permet de transformer l'équation intégro-différentielle de Hartree-Fock en un ensemble d'équations algébriques résolubles à

l'aide de l'algèbre matricielle. Cette technique est appelée LCAO (*Linear Combinaition of Atomic Orbitals*). Nous avons :

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{\nu=1}^{\omega} C_{\nu i}\chi_\nu(\vec{r}) \tag{1.12}$$

où χ_ν est une orbitale atomique, $C_{\nu i}$ sont les coefficients LCAO et ω est la taille de la base. Si la base utilisée était complète, cette méthode n'engendrerait aucune approximation. Pratiquement, ce n'est pas le cas et cette technique provoque l'apparition d'une approximation additionnelle lors de la résolution de l'équation de Schrödinger. En injectant (1.12) dans (1.8), en multipliant à gauche par $\chi_\mu^*(\vec{r}_i)$ puis en intégrant sur $\vec{r}_i$, nous arrivons à une équation de Roothaan qui s'écrit :

$$\sum_{\mu=1}^{\omega} C_{\mu i}\left(F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}\right) = 0 \quad \text{avec} \quad 1 \le i \le \omega \tag{1.13}$$

où nous avons posé :

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle \tag{1.14}$$

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu} &= \langle \chi_\mu | h^{SCF} | \chi_\nu \rangle \\ &= H_{\mu\nu} + \sum_{\rho=1}^{\omega}\sum_{\sigma=1}^{\omega} D_{\sigma\rho}\left[2(\mu\nu|\rho\sigma) - (\mu\sigma|\rho\nu)\right] \end{aligned} \tag{1.15}$$

$S_{\mu\nu}$ est un élément de la matrice de recouvrement et $F_{\mu\nu}$ un élément de la matrice de Fock. Les différentes composantes de $F_{\mu\nu}$ sont :

$$H_{\mu\nu} = \left\langle \chi_\mu \left| -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{\text{noyaux}} \frac{Z_A}{r_{iA}} \right| \chi_\nu \right\rangle \tag{1.16}$$

$$D_{\rho\sigma} = \sum_{i=1}^{N/2} C_{\rho i} C_{\sigma i}^* \tag{1.17}$$

$$(\mu\nu|\rho\sigma) = \int\int d\vec{r}_i d\vec{r}_j \chi_\mu^*(\vec{r}_i)\chi_\nu(\vec{r}_i)\frac{1}{r_{ij}}\chi_\rho^*(\vec{r}_j)\chi_\sigma(\vec{r}_j) \tag{1.18}$$

où $H_{\mu\nu}$ est donc une intégrale monoélectronique des opérateurs d'énergie cinétique et d'attraction nucléaire, $D_{\rho\sigma}$ est un élément de la matrice densité et $(\mu\nu|\rho\sigma)$ une intégrale biélectronique. Les ω équations linéaires et homogènes de Roothaan (1.13) donnent sous forme matricielle :

$$\mathbb{FC}=\mathbb{SCE} \tag{1.19}$$

où $\mathbb{F}$ est la matrice de Fock, $\mathbb{S}$ la matrice de recouvrement, $\mathbb{E}$ la matrice diagonale des énergies orbitalaires et $\mathbb{C}$ une matrice contenant les coefficients LCAO.

1.1.5. Evaluation de quelques propriétés électroniques

1.1.5.1. L'énergie

L'énergie électronique SCF, s'écrit selon l'approximation LCAO comme :

$$E^{elec-SCF} = 2\sum_{\mu=1}^{\omega}\sum_{\nu=1}^{\omega} H_{\mu\nu}D_{\nu\mu} + \sum_{\mu=1}^{\omega}\sum_{\nu=1}^{\omega}\sum_{\rho=1}^{\omega}\sum_{\sigma=1}^{\omega} D_{\nu\mu}D_{\sigma\rho}\left[2(\mu\nu|\rho\sigma) - (\mu\sigma|\rho\nu)\right] \qquad (1.20)$$

L'obtention de l'énergie totale nécessite bien entendu l'ajout à cette énergie électronique de l'énergie de répulsion nucléaire.

1.1.5.2. Les charges atomiques

La densité électronique SCF sous forme d'orbitales moléculaires se formule :

$$\rho(\vec{r}) = 2\sum_{i=1}^{N/2}\left|\phi_i(\vec{r})\right|^2 \qquad (1.21)$$

Grâce au développement LCAO, on transforme (1.21) en :

$$\rho(\vec{r}) = 2\sum_{\mu=1}^{\omega}\sum_{\nu=1}^{\omega} D_{\nu\mu}\chi_\mu^*(\vec{r})\chi_\nu(\vec{r}) \qquad (1.22)$$

L'intégration de (1.22) sur tout le volume doit fournir le nombre d'électrons total du système. Dans l'analyse de Mulliken[I.12], on associe arbitrairement la moitié du nuage électronique d'une liaison à chaque centre atomique, on obtient ainsi la charge associée à chaque orbitale atomique (q_μ est la charge associée à l'orbitale χ_μ) et la charge associée à chaque noyau (q_A est le nombre d'électrons attribué au noyau A).

$$N = 2\sum_{\mu=1}^{\omega}\sum_{\nu=1}^{\omega} S_{\mu\nu}D_{\nu\mu} = 2\sum_{\mu=1}^{\omega}(SD)_{\mu\mu} = \sum_{\mu=1}^{\omega} q_\mu = \sum_{A=1}^{\text{noyaux}}\sum_{\substack{\mu=1\\ \mu\in A}}^{\omega} q_\mu = \sum_{A=1}^{\text{noyaux}} q_A \qquad (1.23)$$

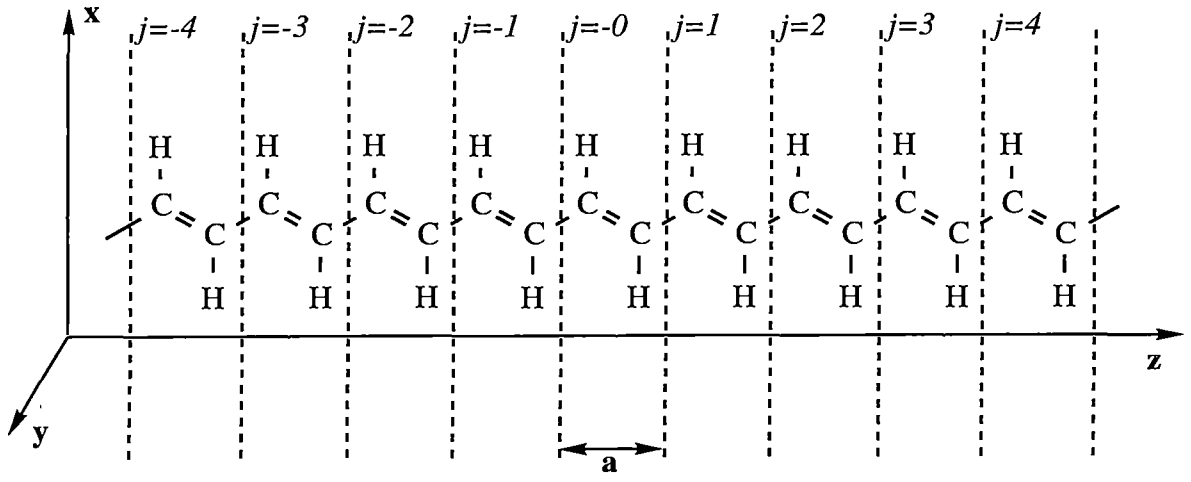


Figure I-1 : Représentation du polyacetylène .

1.2. Théorème de Bloch

Le but de ce travail est d'évaluer certaines des propriétés électroniques des polymères. Les polymères sont généralement définis comme étant des macromolécules, c'est-à-dire des molécules de grande masse moléculaire. Dans le cadre de ce travail, nous définissons les polymères comme des molécules tridimensionnelles mais à périodicité unidimensionnelle, infinies et parfaitement stéréorégulières. Cette dernière supposition est à la fois la moins plausible et la plus intéressante, car elle nous permet de tirer parti de la symétrie de translation de ces macromolécules. En effet, le polyacétylène (PA) représenté à la figure I-1 peut être considéré comme construit à partir d'une juxtaposition, répétée à l'infini, d'un même motif appelé maille. Dans le cas du PA, la direction de périodicité coïncide avec l'axe z, les noyaux de carbone et d'hydrogène étant situés dans le plan xz. Un polymère stéréorégulier peut donc être considéré comme un solide cristallin où la périodicité n'existe que dans une seule direction.

Le théorème de Bloch[I.13] tire parti de la symétrie de translation qui rend la densité électronique périodique suivant l'axe z :

$$\rho(x,y,z) = \rho(x,y,z+ja) \tag{1.24}$$

où a est la longueur de la maille dans le réseau direct. Le théorème de Bloch donne la relation entre les fonctions d'onde monoélectroniques du polymère, appelées fonctions de Bloch (Φ) en un point, et ces mêmes fonctions à une distance "périodique" de ce point, c'est-à-dire à un nombre entier de fois la longueur de la maille. Nous avons :

$$\Phi_p(k,x,y,z+ja) = e^{ikja}\Phi_p(k,x,y,z) \tag{1.25}$$

où j (entier) est l'indice de maille et k qui est un indice continu, est le vecteur d'onde associé à l'électron décrit par cette fonction. Il existe une autre forme du théorème de Bloch qui définit les fonctions de Bloch comme des produits entre des ondes planes et des fonctions (υ) présentant la même périodicité que le réseau.

$$\Phi_p(k,x,y,z) = e^{ikz}\upsilon_p(k,x,y,z) \tag{1.26}$$

Si nous ne considérons qu'une seule orbitale atomique par maille, la forme LCAO du théorème de Bloch s'écrit :

$$\Phi(k,\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2N+1}} \sum_{j=-N\to-\infty}^{N\to\infty} e^{ikja}\chi\left(\vec{r} - \vec{R} - ja\vec{e}_z\right) \tag{1.27}$$

où $\chi\left(\vec{r}-\vec{R}-ja\vec{e}_z\right)$ que nous écrivons $\chi^j(\vec{r})$ par la suite, est l'orbitale atomique χ centrée en $\vec{R}$ dans la $j^{ème}$ maille, $\vec{e}_z$ est le vecteur unité dans la direction z et $\frac{1}{\sqrt{2N+1}}$ est le facteur de normalisation d'un polymère contenant $2N+1$ mailles (N tend vers l'infini). Nous pouvons restreindre nos investigations à l'intervalle de vecteur d'onde $[-\pi/a,+\pi/a]$ dénommé première zone de Brillouin, puisque $\Phi(k,\vec{r})$ prendra une même valeur, que l'on considère le vecteur d'onde k ou k+nπ/a. Les conditions cycliques de Born-Kármán qui imposent aux fonctions de Bloch d'être identiques dans les cellules 0 et 2N+1 (N tendant vers l'infini) sont utilisées pour traiter l'équation (1.27). Nous écrivons :

$$\Phi_p\left(k,x,y,z+(2N+1)a\vec{e}_z\right)=\Phi_p(k,x,y,z) \tag{1.28}$$

qui en utilisant (1.26) donnera :

$$\begin{aligned}\Phi_p\left(k,x,y,z+(2N+1)a\vec{e}_z\right)&=e^{ikz}e^{ik(2N+1)a}\upsilon_p(k,x,y,z)\\&=\Phi_p(k,x,y,z)e^{ik(2N+1)a}\\&=\Phi_p(k,x,y,z)\end{aligned} \tag{1.29}$$

k est donc réduit à un ensemble de valeurs (2N+1 valeurs) donné par :

$$k=\frac{2\pi}{a(2N+1)}\kappa \quad \text{où} \quad \kappa\in\mathbf{Z},\ \kappa\in[-N,N] \tag{1.30}$$

La sommation définissant les fonctions de Bloch (1.27) devient ainsi une sommation allant de -N à +N. Les fonctions de Bloch correspondent, en fait, pour un polymère, aux orbitales atomiques pour une molécule. Les orbitales cristallines (*CO : Crystalline Orbitals*), qui correspondent aux orbitales moléculaires des systèmes finis, s'écrivent comme une combinaison linéaire des fonctions de Bloch :

$$\begin{aligned}\phi_n(k,\vec{r})&=\frac{1}{\sqrt{2N+1}}\sum_{\nu=1}^{\omega}C_{\nu n}(k)\sum_{j=-N}^{+N}e^{ikja}\chi_\nu^j(\vec{r})\\&=e^{ikz}u_n(k,\vec{r})\end{aligned} \tag{1.31}$$

où n est l'indice de bande, ω est le nombre d'orbitales atomiques par maille. $u_n(k,\vec{r})$ est périodique et provient de la combinaison linéaire des $\upsilon_n(k,\vec{r})$. Les coefficients LCAO $C_{n\nu}(k)$ et les orbitales cristallines sont des fonctions du vecteur d'onde. Les énergies, associées à ces orbitales, sont ainsi , pour un polymère, des fonctions du vecteur d'onde k. La relation qui lie l'énergie d'une orbitale au nombre k est appelée relation de dispersion et sa représentation, bande d'énergie. Si nous représentons les bandes d'énergie liées à chacune des orbitales cristallines d'un polymère en fonction du vecteur d'onde, nous obtenons la structure de bande du polymère. Cette dernière caractérise les niveaux énergétiques du polymère.

1.3. La méthode SCF-LCAO-CO

Si, au lieu des orbitales moléculaires, nous utilisons les orbitales cristallines nous pouvons réécrire l'opérateur de Fock comme[I.2] :

$$h^{SCF-POLY}(\vec{r}_i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{j=-N}^{N}\sum_{A=1}^{NN}\frac{Z_A}{r_{iA}^j} + \sum_{n'=1}^{NBO}\int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} dk'\left[2J_{n'}(k',\vec{r}_i) - K_{n'}(k',\vec{r}_i)\right] \qquad (1.32)$$

où N est le nombre de mailles ($N \to \infty$), NN le nombre de noyaux par maille, NBO le nombre de bandes occupées et r_{iA}^j est définit comme : $r_{iA}^j = |\vec{r} - \vec{r}_A - ja\vec{e}_z|$. Les opérateurs de Coulomb et d'échange sont décrits de manière similaire au cas moléculaire. Suite à quelques manipulations de l'équation de Hartree-Fock écrite avec l'opérateur (1.32) et les orbitales cristallines (1.31), nous obtenons une équation similaire à l'équation (1.19) :

$$\mathbb{F}(k)\mathbb{C}(k)=\mathbb{S}(k)\mathbb{C}(k)\mathbb{E}(k) \qquad (1.33)$$

où les définitions suivantes sont utilisées pour les éléments des matrices de Fock et de recouvrement :

$$S_{\mu\nu}(k) = \sum_{j=-N}^{+N} e^{ikja} S_{\mu\nu}^{0j} \qquad (1.34)$$

$$F_{\mu\nu}(k) = \sum_{j=-N}^{+N} e^{ikja} F_{\mu\nu}^{0j} \qquad (1.35)$$

avec :

$$F_{\mu\nu}^{0j} = \left\langle \chi_\mu^0 \middle| h^{SCF-POLY} \middle| \chi_\nu^j \right\rangle \qquad (1.36)$$

$$S_{\mu\nu}^{0j} = \left\langle \chi_\mu^0 \middle| \chi_\nu^j \right\rangle \qquad (1.37)$$

La fonction d'onde est composée d'un ensemble de fonctions d'onde monoélectroniques (CO), évaluées à l'aide de la technique LCAO grâce à la procédure SCF. L'équation (1.33) peut-être considérée comme une généralisation de l'équation (1.19).

1.4. Les approximations π

Lors de nos études chiffrées au chapitre 5, nous utilisons des techniques dont la simplicité permet de rapides analyses qualitatives des propriétés de polymères modèles. Les deux techniques employées dans ce travail ne considèrent que les électrons π des systèmes étudiés.

Dans ce paragraphe, nous discutons d'abord la justification de l'approximation π, puis nous présentons les modèles de Hückel et PPP comme des simplifications des équations décrites dans les paragraphes 1.1 et 1.3.

1.4.1. L'approximation des électrons π

Avant que les chimistes théoriciens ne disposent de puissants ordinateurs, ils devaient baser leurs évaluations sur des techniques analytiques qui ne pouvaient prendre en compte qu'un nombre restreint d'électrons. Les hydrocarbures insaturés conjugués étaient particulièrement adaptés au traitement manuel. En effet les propriétés chimiques de tels composés sont principalement dues aux électrons les plus réactifs, c'est-à-dire aux électrons des orbitales de haute énergie : les électrons π.

La séparation entre électrons π et σ est permise mathématiquement sous les conditions formulées par Lykos et Parr[I.14]. Pour des composés insaturés parfaitement bidimensionnels, cette séparation est autorisée car les éléments de matrice de Fock associés aux électrons π et σ se factorisent exactement vu l'orthogonalité des fonctions d'onde décrivant ces deux types d'électrons. Les théories basées sur le calcul des propriétés à l'aide des seuls électrons π gèlent les électrons σ et leur accordent un potentiel de répulsion moyen, ou encore plus simplement attribuent à chaque centre nucléaire une charge effective (le plus souvent de +1).

1.4.2. La méthode de Hückel

La méthode dite de Hückel[I.15] fut introduite, indépendamment, par Hückel en chimie quantique et par Bloch en physique du solide sous le nom de *tight binding approximation*. C'est le modèle empirique le plus simple que l'on utilise couramment en chimie quantique. Chaque centre atomique est considéré comme possédant une charge effective de +1 (pour les carbones hybridés sp^2) et les orbitales moléculaires sont une combinaison linéaire des orbitales atomiques $2p_\pi$.

En fait, la forme exacte des orbitales atomiques de Hückel n'est pas donnée, mais on suppose que l'ensemble des fonctions de base forme un jeu orthonormal, ce qui est la conséquence de l'utilisation de l'approximation *ZDO* (*Zero Differential Overlap*). Nous écrivons les expressions de Hückel sous la forme d'approximations des équations du paragraphe 1.1.4.. Pour un système fini, nous avons :

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle = \delta_{\mu\nu} \tag{1.38}$$

et l'équation (1.19) se transforme :

$$\mathbb{F}\mathbb{C}=\mathbb{C}\mathbb{E} \tag{1.39}$$

De façon comparable, la forme de l'hamiltonien monoélectronique de Hückel, h, n'est pas précisée; mais les éléments de matrice correspondants sont symbolisés par deux paramètres α et β. Ainsi, pour les intégrales à un centre, nous avons :

$$F_{\mu\mu} = \langle \chi_\mu | h | \chi_\mu \rangle = \alpha_\mu \tag{1.40}$$

Les intégrales monocentriques, α_μ sont souvent incorrectement dénommées intégrale de Coulomb. Elles dépendent du type d'atome sur lequel l'orbitale $2p_\pi$ est centrée.

$$F_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | h | \chi_\nu \rangle = \beta_{\mu\nu} \quad \chi_\mu \text{ et } \chi_\nu \text{ liés} \tag{1.41}$$

$$F_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | h | \chi_\nu \rangle = 0 \quad \chi_\mu \text{ et } \chi_\nu \text{ non liés} \tag{1.42}$$

Les intégrales bicentriques (les éléments non diagonaux de la matrice de Fock) sont toujours nulles sauf si les deux atomes sont associés via une liaison chimique. L'élément de matrice est alors paramétrisé par $\beta_{\mu\nu}$ souvent dénommée intégrale de résonance. $\beta_{\mu\nu}$ est fonction de la nature de la liaison entre les atomes μ et ν.

Hameka[I.16] fut l'un des premiers à calculer la polarisabilité et la deuxième hyperpolarisabilité d'oligomères du polyacétylène. Une forme analytique des orbitales moléculaires et des énergies correspondantes existe pour des chaînes finies non alternantes de polyène (polyacétylène) contenant N atomes de carbone.

$$\varepsilon_n = \alpha + 2\beta\cos\left(\frac{n\pi}{N+1}\right) \tag{1.42}$$

$$\phi_n(\vec{r}) = \sum_{p=1}^{N} \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin\left(\frac{np\pi}{N+1}\right) \chi_p(\vec{r}) \tag{1.43}$$

où n est l'indice de l'orbitale moléculaire. Appliquer un champ électrique sur la molécule provoque l'apparition de nouveaux termes caractérisant l'interaction de la molécule avec le

champ électrique $(\vec{E})$. Hameka a proposé la paramétrisation suivante, cohérente avec l'approximation ZDO :

$$\langle \chi_p | eE_z z | \chi_q \rangle = eE_z z_p \delta_{pq} = \lambda \beta p \left(\frac{a}{2}\right) \delta_{pq} \tag{1.44}$$

où z_p est la position selon z de l'atome considéré, p est un entier allant de 1 à N selon l'atome considéré, a est la longueur de la maille, λ caractérise l'influence du champ électrique et permet de paramétriser ces éléments de matrice par rapport à β. Cette paramétrisation des éléments de la matrice dipolaire proportionnellement à la position absolue des orbitales atomiques considérées est celle que nous utilisons lors de nos évaluations numériques. Le caractère diagonal des éléments se justifie dans le cadre de l'approximation ZDO.

Pour un polymère, on généralise directement les expressions de Hückel à la forme :

$$S_{\mu\nu}^{0j} = \langle \chi_\mu^0 | \chi_\nu^j \rangle = \delta_{\mu\nu} \delta_{0j} \tag{1.45}$$

L'équation (1.32) s'écrit donc grâce à l'approximation ZDO :

$$\mathbb{F}(k)\mathbb{C}(k)=\mathbb{C}(k)\mathbb{E}(k) \tag{1.46}$$

De façon similaire au cas moléculaire, nous avons :

$$F_{\mu\mu}^{jj} = \langle \chi_\mu^j | h | \chi_\mu^j \rangle = \alpha_\mu \tag{1.47}$$

$$F_{\mu\nu}^{0j} = \langle \chi_\mu^0 | h | \chi_\nu^j \rangle = \beta_{\mu\nu} \quad \chi_\mu^0 \text{ et } \chi_\nu^j \text{ liés} \tag{1.48}$$

$$F_{\mu\nu}^{0j} = \langle \chi_\mu^0 | h | \chi_\nu^j \rangle = 0 \quad \chi_\mu^0 \text{ et } \chi_\nu^j \text{ non liés} \tag{1.49}$$

Dans un polymère, les liaisons ne peuvent exister qu'à l'intérieur même d'une maille ou avec une maille voisine, ainsi $F_{\mu\nu}^{0j}$ sera automatiquement nul sauf si j=0 ou j=+/-1. La méthode de Hückel se place ainsi naturellement dans l'approximation des "plus proches voisins" (*Nearest neighbours approximation*).

Cette théorie très simple présente souvent l'avantage de permettre l'obtention rapide d'une relation analytique pour les coefficients LCAO et les énergies des orbitales. Elle est la seule a pouvoir fournir rapidement des données qualitatives concernant les polymères.

1.4.3. La méthode Pariser-Parr-Pople (PPP)

En méthode de Hückel, la répulsion coulombienne n'est incluse que via des paramétrisations globales et non pas explicitement; ainsi, les états excités triplet et singulet ont la même énergie. De plus cette technique pose problème pour les liaisons hétéroatomiques polaires. La nécessité de dépasser les approximations de Hückel, amena Pariser et Parr[I.17-I.18] d'une part, et Pople[I.19] d'autre part, à créer une technique plus performante : l'approximation PPP[I.20] qui, comme la méthode de Hückel, ne considère que les électrons π. Comme dans le cadre de ce travail nous n'utilisons cette méthode que pour des systèmes moléculaires, nous ne décrivons pas l'extension de cette technique aux systèmes polymères.

Le succès de cette technique repose également sur l'approximation ZDO : $\chi_\mu\chi_\nu = \delta_{\mu\nu}$ ainsi les éléments de la matrice de recouvrement (1.14) s'écrivent, comme dans le cas de l'approximation de Hückel :

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle = \delta_{\mu\nu} \tag{1.50}$$

La matrice de recouvrement est donc une matrice unité. Les intégrales de répulsion électronique (1.18) deviennent selon l'approche ZDO :

$$(\mu\nu|\rho\sigma) = (\mu\mu|\rho\rho)\delta_{\mu\nu}\delta_{\rho\sigma} \tag{1.51}$$

Les éléments diagonaux et non diagonaux de la matrice de Fock sont écrits sous la forme :

$$F_{\mu\mu} = W_\mu + \frac{1}{2}P_{\mu\mu}(\mu\mu|\mu\mu) + \sum_{\nu\neq\mu}(P_{\nu\nu} - 1)(\nu\nu|\mu\mu) \tag{1.52}$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} - \frac{1}{2}P_{\mu\nu}(\mu\mu|\nu\nu) \tag{1.53}$$

où W_μ est l'énergie d'un électron dans l'orbitale $2p\pi$ et est tabulée à -11.28eV pour le carbone. $\beta_{\mu\nu}$ est l'intégrale de résonance, $P_{\mu\mu}$ est la charge associée à l'atome μ, $P_{\mu\nu} = 2D_{\mu\nu}$ est l'indice de liaison entre les atomes μ et ν. De nombreuses paramétrisations existent pour les intégrales de résonance et les intégrales de répulsion électronique. Nous décrivons ci-dessous celles que nous utilisons au chapitre 5.

Nous avons choisi d'utiliser la paramétrisation de Ohno [I.21] pour décrire les intégrales de répulsion électronique de Coulomb.

$$(\mu\mu|\nu\nu) = 14.397\left(1.63481 + R_{\mu\nu}^2\right)^{-1/2}\text{eV} \tag{1.54}$$

Dans cette dernière expression, $R_{\mu\nu}$ est la distance entre les atomes μ et ν et est donnée en Å. Pour de grandes valeurs de $R_{\mu\nu}$, l'expression (1.50) devient proportionnelle à $1/R_{\mu\nu}$, ce que nous attendons pour un terme représentant une interaction entre deux densités électroniques éloignées. Pour les intégrales de résonance (β), nous avons utilisé deux paramétrisations différentes. La première a été optimisée par Pariser et Parr [I.18] pour reproduire les premiers états simplement excités de l'éthylène et du benzène,

$$\beta_{\mu\nu} = -6442e^{-5.6864R_{\mu\nu}}eV \qquad (1.55)$$

La seconde a été obtenue par Tavan et Schulten [I.22] pour obtenir un bon accord entre les valeurs expérimentales et théoriques des spectres d'excitation électronique de chaînes de polyènes,

$$\beta_{\mu\nu} = -2.6 + 3.21(R_{\mu\nu} - 1.397)eV \qquad (1.56)$$

Cette expression de Tavan est seulement utilisée pour des atomes voisins; dans les autres cas, β est considéré nul. Ces deux paramétrisations influencent l'alternance de la densité électronique : la formule de Pariser et Parr conduit à une alternance plus forte que celle de Tavan et Schulten. Considérons l'oligomère $C_{30}H_{32}$, caractérisé par les paramètres standards du polyacétylène : les doubles liaisons ont une longueur de 1.36Å et les simples liaisons une longueur de 1.44Å. Les angles CCC sont fixés à 124°. Pour cet oligomère, l'indice de liaison (π) pour une simple (double) liaison est 0.241 (0.943) et 0.345 (0.884), si on utilise respectivement la paramétrisation de Pariser et Parr ou celle de Tavan et Schulten.

Chapitre 2 : Définitions de la polarisabilité et des hyperpolarisabilités

Lorsqu'une molécule subit l'influence d'un champ électrique, on ajoute à l'hamiltonien de la molécule isolée, un hamiltonien caractérisant l'interaction entre cette molécule et le champ électrique $\left(\vec{E}(t)\right)$.

$$H = H^0 + H^{int}(t) \tag{2.1}$$

L'hamiltonien de perturbation caractérise l'effet du champ électrique, celui-ci conduit à une réorganisation des distributions électroniques et nucléaires de la molécule. Si nous considérons un champ électrique statique, l'hamiltonien d'interaction devient indépendant du temps et s'écrit sous la forme [II.1] :

$$H^{int} = -\sum_{A=1}^{noyaux} Z_A \vec{r}_A . \vec{E} + \sum_{x=1}^{elec} \vec{r}_x . \vec{E} \tag{2.2}$$

où la somme A porte sur tous les noyaux et la somme x sur tous les électrons du système. L'application d'un champ électrique sur une molécule provoque ainsi l'addition d'un opérateur monoélectronique à l'hamiltonien de Schrödinger. Comme les noyaux possèdent une réponse plus lente que celle des électrons vis-à-vis du champ extérieur, l'interaction entre champ et noyaux se traduit par l'apparition d'une constante pour le moment dipolaire ($\vec{r}_A$ est constant). Sans l'oublier, nous la soustrayons de nos développements futurs. Les formules UCHF des (hyper)polarisabilités que nous dérivons par la suite, sont identiques que l'on soustraie cette constante ou pas. Nous limitons donc notre hamiltonien d'interaction à :

$$H^{int} = \sum_{x=1}^{elec} \vec{r}_x . \vec{E} \tag{2.3}$$

L'énergie d'une molécule ressentant l'effet du champ électrique s'écrit :

$$E\left(\vec{E}\right) = E_{\vec{E}=0} - \vec{\mu}.\vec{E} \tag{2.4}$$

En général, le moment dipolaire se formule à l'aide d'un développement en puissance de $\vec{E}$ [II.2] :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \vec{\alpha}.\vec{E} + \vec{\vec{\beta}}:\vec{E}\vec{E} + \vec{\vec{\vec{\gamma}}}:\vec{E}\vec{E}\vec{E} + \ldots \tag{2.5}$$

où $\vec{\mu}_0$ est le moment dipolaire intrinsèque de la molécule, $\ddot{\alpha}$ est le tenseur de polarisabilité électrique et représente la réponse linéaire du moment dipolaire par rapport au champ électrique. $\dddot{\beta}$ et $\ddddot{\gamma}$ représentent les réponses non linéaires et sont appelées respectivement tenseur de première hyperpolarisabilité et tenseur de deuxième hyperpolarisabilité. Pour une composante du moment dipolaire l'équation (2.5) se transforme :

$$\mu_i = \mu_{i0} + \sum_{j=1}^{3} \alpha_{ij} E_j + \sum_{j=1}^{3}\sum_{k=1}^{3} \beta_{ijk} E_j E_k + \sum_{j=1}^{3}\sum_{k=1}^{3}\sum_{l=1}^{3} \gamma_{ijkl} E_j E_k E_l + \ldots \tag{2.6}$$

Si nous considérons l'influence du champ électrique sur l'énergie du système soumis à ce champ électrique, l'utilisation d'un développement en série de Taylor nous donne comme forme pour l'énergie :

$$\begin{aligned} E(\vec{E}) = E_{\vec{E}=0} + \left(\frac{\partial E}{\partial \vec{E}}\right)_{\vec{E}=0} .\vec{E} + \frac{1}{2!}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial \vec{E}\partial \vec{E}}\right)_{\vec{E}=0} :\vec{E}\vec{E} \\ + \frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 E}{\partial \vec{E}\partial \vec{E}\partial \vec{E}}\right)_{\vec{E}=0} :\vec{E}\vec{E}\vec{E} + \frac{1}{4!}\left(\frac{\partial^4 E}{\partial \vec{E}\partial \vec{E}\partial \vec{E}\partial \vec{E}}\right)_{\vec{E}=0} \vdots\vec{E}\vec{E}\vec{E}\vec{E} + \ldots \end{aligned} \tag{2.7}$$

L'équation (2.4) peut se reformuler :

$$\frac{\partial E(\vec{E})}{\partial \vec{E}} = -\vec{\mu} \tag{2.8}$$

L'utilisation de (2.5) et (2.8) et la comparaison du résultat obtenu avec (2.7) mènent alors aux relations suivantes :

$$\vec{\mu}_0 = -\left(\frac{\partial E}{\partial \vec{E}}\right)_{\vec{E}=0} \tag{2.9}$$

$$\ddot{\alpha} = -\left(\frac{\partial^2 E}{\partial \vec{E}\partial \vec{E}}\right)_{\vec{E}=0} = \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial \vec{E}}\right)_{\vec{E}=0} \tag{2.10}$$

$$\dddot{\beta} = -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^3 E}{\partial \vec{E}\partial \vec{E}\partial \vec{E}}\right)_{\vec{E}=0} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial \vec{E}\partial \vec{E}}\right)_{\vec{E}=0} \tag{2.11}$$

$$\ddddot{\gamma} = -\frac{1}{6}\left(\frac{\partial^4 E}{\partial \vec{E}\partial \vec{E}\partial \vec{E}\partial \vec{E}}\right)_{\vec{E}=0} = \frac{1}{6}\left(\frac{\partial^3 \vec{\mu}}{\partial \vec{E}\partial \vec{E}\partial \vec{E}}\right)_{\vec{E}=0} \tag{2.12}$$

Nous constatons que si, par exemple, la deuxième hyperpolarisabilité correspond à une réponse d'ordre trois par rapport au moment dipolaire électrique, elle est une réponse d'ordre quatre par rapport à l'énergie. Par l'injection des équations (2.9) à (2.12) dans (2.7), nous aboutissons à :

$$E(\vec{E}) = E_{\vec{E}=0} - \vec{\mu}_0.\vec{E} - \frac{1}{2}\tilde{\alpha}:\vec{E}\vec{E} - \frac{1}{3}\tilde{\tilde{\beta}}:\vec{E}\vec{E}\vec{E} - \frac{1}{4}\tilde{\tilde{\tilde{\gamma}}}:\vec{E}\vec{E}\vec{E}\vec{E} + \ldots \qquad (2.13)$$

Un système centro-symétrique a une énergie identique quand on lui applique un champ électrique donné, ou un champ électrique exactement opposé, (2.13) montre ainsi qu'un tel système possède un moment dipolaire intrinsèque et une première hyperpolarisabilité nuls.

Pour les chaînes de polymères, notre intérêt se porte sur la composante longitudinale qui, pour cette étude, est la composante selon l'axe z (axe de la chaîne du polymère). Pour un polymère, c'est en effet le long du squelette carboné que les réponses linéaires et non linéaires sont les plus importantes puisque c'est dans cette direction que la délocalisation électronique est maximale.

(2.10)
$$\alpha_{zz} = -\left(\frac{\partial^2 E}{\partial E_z^2}\right)_{\vec{E}=0} \qquad (2.14)$$

(2.11)
$$\beta_{zzz} = -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^3 E}{\partial E_z^3}\right)_{\vec{E}=0} \qquad (2.15)$$

(2.12)
$$\gamma_{zzzz} = -\frac{1}{6}\left(\frac{\partial^4 E}{\partial E_z^4}\right)_{\vec{E}=0} \qquad (2.16)$$

On dénomme γ_{zzzz} deuxième hyperpolarisabilité longitudinale

Les deux prochains chapitres s'attachent à la recherche d'expressions calculables de la polarisabilité et des hyperpolarisabilités, pour des systèmes moléculaires (Chapitre 3) et polymères (Chapitre 4).

Chapitre 3 : Méthodes oligomères de calcul des (hyper)polarisabilités

Nous décrivons ici des techniques de calcul de la polarisabilité et des hyperpolarisabilités électriques de molécules. Dans le chapitre 5, nous utilisons ces méthodes pour de grands systèmes oligomères. Dans ce chapitre, nous exposons d'abord la théorie des perturbations indépendantes du temps, et nous l'appliquons ensuite au calcul de la polarisabilité et des hyperpolarisabilités en méthode Hartree-Fock non couplée (*Uncoupled Hartree-Fock* ou *UCHF*). La forme exacte de la deuxième hyperpolarisabilité évaluée à l'aide du procédé UCHF est relativement complexe, aussi avons-nous dérivé les expressions UCHF de certaines approximations proposées dans la littérature pour estimer $\ddot{\ddot{\gamma}}$. Comme nous voulons évaluer les (hyper)polarisabilités d'un système polymère, nous voulons éprouver la validité de ces approximations lorsque la chaîne s'agrandit et tend vers un système infini. Numériquement, ces approximations sont testées au chapitre 5.

3.1. Méthode des perturbations indépendantes du temps

Bien qu'il existe aujourd'hui des techniques basées sur une approche non perturbative[III.1], la méthode des perturbations indépendantes du temps introduite par Orr et Ward[III.2] reste une des plus utilisées pour résoudre un problème aux valeurs propres d'un système perturbé et est décrite dans de nombreux ouvrages[III.3]. Elle nous permet de dériver une forme de la polarisabilité et des première et deuxième hyperpolarisabilités en fonction uniquement des paramètres (fonctions d'onde et énergies) du système non perturbé. Les résultats de la résolution de l'équation de Schrödinger non perturbée suffisent donc à l'estimation des propriétés d'un système subissant l'influence d'une perturbation. Dans notre cas la perturbation proviendra bien entendu d'un champ électrique extérieur appliqué à la molécule.

En l'absence de champ électrique, l'équation de Schrödinger s'écrit sous la forme :

$$H^0\left|\Psi_i^0\right\rangle = E_i^0\left|\Psi_i^0\right\rangle \qquad (3.1)$$

où les indices supérieurs (^{0}) dénotent des énergies, des fonctions d'ondes et un hamiltonien non perturbés. Si une perturbation est appliquée sur la molécule, un terme est additionné à l'hamiltonien (*cfr.* (2.1)) :

$$H|\Psi_i\rangle = H^0 + H^1|\Psi_i\rangle = H^0 + \lambda W|\Psi_i\rangle = E_i|\Psi_i\rangle \tag{3.2}$$

où λW qui caractérise la perturbation indépendante du temps, est faible par rapport à l'hamiltonien non perturbé; λ est petit par rapport à un. En méthode des perturbations nous admettons qu'il est possible d'effectuer des développements en série convergents pour les fonctions d'onde et les énergies du système perturbé :

$$|\Psi_i(\lambda)\rangle = |\Psi_i^0\rangle + \lambda|\Psi_i^1\rangle + \lambda^2|\Psi_i^2\rangle + \lambda^3|\Psi_i^3\rangle + \lambda^4|\Psi_i^4\rangle + \cdots \tag{3.3}$$

$$E_i(\lambda) = E_i^0 + \lambda E_i^1 + \lambda^2 E_i^2 + \lambda^3 E_i^3 + \lambda^4 E_i^4 + \cdots \tag{3.4}$$

Les exposants caractérisent l'ordre de perturbation; ainsi $|\Psi_i^n\rangle$ est dénommée fonction d'onde (perturbée) du n^{ième} ordre, E_i^n est appelée énergie (perturbée) du n^{ième} ordre. Choisissons des $|\Psi_i^0\rangle$ normalisées $(\langle\Psi_i^0|\Psi_i^0\rangle = 1)$. Comme les $|\Psi_i(\lambda)\rangle$ sont définies à un facteur de phase près, nous pouvons imposer la condition dite de normalisation intermédiaire : $\langle\Psi_i^0|\Psi_i(\lambda)\rangle = 1$, qui est réalisable sauf si $|\Psi_i^0\rangle$ et $|\Psi_i(\lambda)\rangle$ sont orthogonales. En tenant compte de ces deux conditions, la projection de (3.3) sur $|\Psi_i^0\rangle$ nous donne :

$$\langle\Psi_i^0|\Psi_i^n\rangle = \langle\Psi_i^n|\Psi_i^0\rangle = 0 \quad \text{pour n=1,2,3,4,...} \tag{3.5}$$

L'injection des équations (3.3) et (3.4) dans l'équation de Schrödinger perturbée (3.2), nous conduit à :

$$\left[H^0 + \lambda W\right]\left[\sum_{q=0}^{\infty}\lambda^q|\Psi_i^q\rangle\right] = \left[\sum_{q=0}^{\infty}\lambda^q E_i^q\right]\left[\sum_{q=0}^{\infty}\lambda^q|\Psi_i^q\rangle\right] \tag{3.6}$$

Pour tout λ petit, cette équation doit être vérifiée. Nous identifions donc les termes ayant la même puissance en λ de part et d'autre du signe d'égalité de l'équation (3.6). Cela nous mène directement aux formules suivantes :

λ^0 $$H^0|\Psi_i^0\rangle = E_i^0|\Psi_i^0\rangle \tag{3.7}$$

λ^1 $$H^0|\Psi_i^1\rangle + W|\Psi_i^0\rangle = E_i^0|\Psi_i^1\rangle + E_i^1|\Psi_i^0\rangle \tag{3.8}$$

λ^2 $$H^0|\Psi_i^2\rangle + W|\Psi_i^1\rangle = E_i^0|\Psi_i^2\rangle + E_i^1|\Psi_i^1\rangle + E_i^2|\Psi_i^0\rangle \tag{3.9}$$

λ^3 $$H^0|\Psi_i^3\rangle + W|\Psi_i^2\rangle = E_i^0|\Psi_i^3\rangle + E_i^1|\Psi_i^2\rangle + E_i^2|\Psi_i^1\rangle + E_i^3|\Psi_i^0\rangle \tag{3.10}$$

λ^4 $$H^0|\Psi_i^4\rangle + W|\Psi_i^3\rangle = E_i^0|\Psi_i^4\rangle + E_i^1|\Psi_i^3\rangle + E_i^2|\Psi_i^2\rangle + E_i^3|\Psi_i^1\rangle + E_i^4|\Psi_i^0\rangle \tag{3.11}$$

Nous retrouvons l'équation de Schrödinger non perturbée (3.7). Nous projetons alors les équations (3.8) à (3.11) sur $|\Psi_i^0\rangle$ en tenant compte de (3.5) :

(3.8) $$E_i^1 = \langle \Psi_i^0 | W | \Psi_i^0 \rangle \quad (3.12)$$

(3.9) $$E_i^2 = \langle \Psi_i^0 | W | \Psi_i^1 \rangle \quad (3.13)$$

(3.10) $$E_i^3 = \langle \Psi_i^0 | W | \Psi_i^2 \rangle \quad (3.14)$$

(3.11) $$E_i^4 = \langle \Psi_i^0 | W | \Psi_i^3 \rangle \quad (3.15)$$

La connaissance des fonctions d'onde de la molécule non perturbée et de la forme de l'opérateur de perturbation (W) suffit alors pour évaluer la correction du premier ordre pour l'énergie; la connaissance des fonctions d'onde perturbées des ordres $n \geq 1$ est la condition *sine qua non* à l'obtention des énergies perturbées d'ordre $n \geq 2$. L'ensemble des fonctions d'onde non perturbées formant une base complète, nous définissons les fonctions d'onde perturbées comme une combinaison linéaire des fonctions d'onde non perturbées :

$$|\Psi_i^n\rangle = \sum_j C_{ij}^n |\Psi_j^0\rangle \quad (3.16)$$

et nous déterminons les coefficients C_{ij}^n à l'aide d'une projection de l'équation précédente sur $\Psi_{k\neq i}^0$ qui, en utilisant la propriété d'orthonormalité des fonctions d'onde, nous donne :

$$\langle \Psi_{k\neq i}^0 | \Psi_i^n \rangle = \sum_j C_{ij}^n \langle \Psi_k^0 | \Psi_j^0 \rangle = C_{ik}^n \quad (3.17)$$

L'équation (3.5) montre que C_{ii}^n est nul. En injectant (3.17) dans (3.16) nous réécrivons $|\Psi_i^n\rangle$ où la sommation peut exclure j=i,

$$|\Psi_i^n\rangle = \sum_{j\neq i} |\Psi_j^0\rangle \langle \Psi_j^0 | \Psi_i^n \rangle \quad (3.18)$$

Le calcul des fonctions d'onde perturbées ne nécessite que l'obtention des $\langle \Psi_j^0 | \Psi_i^n \rangle$ aisément accessibles. La projection des équations (3.8) à (3.10) sur $\Psi_{j\neq i}^0$ nous mène en effet à :

$$\langle \Psi_j^0 | \Psi_i^1 \rangle = \frac{\langle \Psi_j^0 | W | \Psi_i^0 \rangle}{(E_i^0 - E_j^0)} \quad (3.19)$$

$$\langle \Psi_j^0 | \Psi_i^2 \rangle = \frac{\langle \Psi_j^0 | W | \Psi_i^1 \rangle - E_i^1 \langle \Psi_j^0 | \Psi_i^1 \rangle}{(E_i^0 - E_j^0)} \quad (3.20)$$

$$\langle \Psi_j^0 | \Psi_i^3 \rangle = \frac{\langle \Psi_j^0 | W | \Psi_i^2 \rangle - E_i^1 \langle \Psi_j^0 | \Psi_i^2 \rangle - E_i^2 \langle \Psi_j^0 | \Psi_i^1 \rangle}{(E_i^0 - E_j^0)} \quad (3.21)$$

Nous pouvons maintenant, grâce à ces différents développements, décrire les fonctions d'onde et les énergies perturbées en terme de fonctions d'onde et d'énergies non perturbées. (3.12) nous fournit directement l'énergie perturbée du premier ordre. Pour les autres termes, il nous suffit de réécrire (3.18) pour n=1, 2, 3, ..., de remplacer les $\langle \Psi_j^0 | \Psi_i^n \rangle$ correspondants et de calculer les énergies par les équations (3.13) à (3.15). Comme les $\langle \Psi_j^0 | \Psi_i^n \rangle$ sont des fonctions des E_i^{n-1}, E_i^{n-2}, ... E_i^0, une technique alternante est nécessaire. Nous travaillons comme suit :

-ordre 1 : la substitution de (3.19) dans (3.18) nous fournit la forme de la fonction d'onde perturbée du premier ordre:

$$|\Psi_i^1\rangle = \sum_{j \neq i} \frac{\langle \Psi_j^0 | W | \Psi_i^0 \rangle}{E_i^0 - E_j^0} |\Psi_j^0\rangle \tag{3.22}$$

-ordre 2 : l'énergie s'obtient en injectant (3.22) dans (3.13)

$$E_i^2 = \sum_{j \neq i} \frac{|\langle \Psi_j^0 | W | \Psi_i^0 \rangle|^2}{E_i^0 - E_j^0} \tag{3.23}$$

En procédant de façon similaire à l'ordre 1, c'est-à-dire en substituant (3.22) et (3.12) dans (3.20) et en remplaçant le résultat dans (3.18), nous aboutissons à la fonction d'onde perturbée du deuxième ordre.

$$|\Psi_i^2\rangle = \sum_{k \neq i} \sum_{j \neq i} \frac{\langle \Psi_j^0 | W | \Psi_k^0 \rangle \langle \Psi_k^0 | W | \Psi_i^0 \rangle}{(E_i^0 - E_j^0)(E_i^0 - E_k^0)} |\Psi_j^0\rangle - E_i^1 \sum_{j \neq i} \frac{\langle \Psi_j^0 | W | \Psi_i^0 \rangle}{(E_i^0 - E_j^0)^2} |\Psi_j^0\rangle \tag{3.24}$$

- ordre 3 : des manipulations semblables à celles effectuées pour les ordres inférieurs nous conduisent à :

$$E_i^3 = \sum_{k \neq i} \sum_{j \neq i} \frac{\langle \Psi_j^0 | W | \Psi_k^0 \rangle \langle \Psi_k^0 | W | \Psi_i^0 \rangle \langle \Psi_i^0 | W | \Psi_j^0 \rangle}{(E_i^0 - E_j^0)(E_i^0 - E_k^0)} - E_i^1 \sum_{j \neq i} \frac{\langle \Psi_j^0 | W | \Psi_i^0 \rangle}{(E_i^0 - E_j^0)^2} \langle \Psi_i^0 | W | \Psi_j^0 \rangle \tag{3.25}$$

$$\begin{aligned} |\Psi_i^3\rangle = & \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i} \sum_{l \neq i} \frac{\langle \Psi_j^0 | W | \Psi_k^0 \rangle \langle \Psi_k^0 | W | \Psi_l^0 \rangle \langle \Psi_l^0 | W | \Psi_i^0 \rangle}{(E_i^0 - E_j^0)(E_i^0 - E_k^0)(E_i^0 - E_l^0)} |\Psi_j^0\rangle \\ & - E_i^1 \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i} \frac{\langle \Psi_j^0 | W | \Psi_k^0 \rangle \langle \Psi_k^0 | W | \Psi_i^0 \rangle}{(E_i^0 - E_j^0)(E_i^0 - E_k^0)^2} |\Psi_j^0\rangle - E_i^1 \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i} \frac{\langle \Psi_j^0 | W | \Psi_k^0 \rangle \langle \Psi_k^0 | W | \Psi_i^0 \rangle}{(E_i^0 - E_j^0)^2 (E_i^0 - E_k^0)} |\Psi_j^0\rangle \\ & + (E_i^1)^2 \sum_{j \neq i} \frac{\langle \Psi_j^0 | W | \Psi_i^0 \rangle}{(E_i^0 - E_j^0)^3} |\Psi_j^0\rangle - E_i^2 \sum_{j \neq i} \frac{\langle \Psi_j^0 | W | \Psi_i^0 \rangle}{(E_i^0 - E_j^0)^2} |\Psi_j^0\rangle \end{aligned} \tag{3.26}$$

-ordre 4 : nous n'avons dérivé que la forme de l'énergie car elle seule est nécessaire pour évaluer la deuxième hyperpolarisabilité.

$$
\begin{aligned}
E_i^4 = & \sum_{j\neq i}\sum_{k\neq i}\sum_{l\neq i} \frac{\langle\Psi_i^0|W|\Psi_j^0\rangle\langle\Psi_j^0|W|\Psi_k^0\rangle\langle\Psi_k^0|W|\Psi_l^0\rangle\langle\Psi_l^0|W|\Psi_i^0\rangle}{(E_i^0-E_j^0)(E_i^0-E_k^0)(E_i^0-E_l^0)} \\
& -E_i^1\sum_{j\neq i}\sum_{k\neq i} \frac{\langle\Psi_i^0|W|\Psi_j^0\rangle\langle\Psi_j^0|W|\Psi_k^0\rangle\langle\Psi_k^0|W|\Psi_i^0\rangle}{(E_i^0-E_j^0)(E_i^0-E_k^0)^2} \\
& -E_i^1\sum_{j\neq i}\sum_{k\neq i} \frac{\langle\Psi_i^0|W|\Psi_j^0\rangle\langle\Psi_j^0|W|\Psi_k^0\rangle\langle\Psi_k^0|W|\Psi_i^0\rangle}{(E_i^0-E_j^0)^2(E_i^0-E_k^0)} \\
& +(E_i^1)^2\sum_{j\neq i} \frac{\langle\Psi_i^0|W|\Psi_j^0\rangle\langle\Psi_j^0|W|\Psi_i^0\rangle}{(E_i^0-E_j^0)^3} - E_i^2\sum_{j\neq i} \frac{\langle\Psi_i^0|W|\Psi_j^0\rangle\langle\Psi_j^0|W|\Psi_i^0\rangle}{(E_i^0-E_j^0)^2}
\end{aligned}
\tag{3.27}
$$

Comme ces différentes solutions pour les énergies et les fonctions d'onde perturbées ne dépendent que des résultats non perturbés, nous ne notons désormais plus les exposants (^{0}) qui marquaient la "non perturbation". Dans le cadre de l'approximation de Born Oppenheimer, l'influence du champ électrique est limitée aux électrons. L'opérateur de perturbation λW est donné par (2.3) :

$$\lambda W = \sum_x^{elec} \vec{r}_x . \vec{E} \tag{3.28}$$

Si nous reprenons le développement en série de l'énergie (3.4) et que nous substituons les équations (3.12), (3.23), (3.25) et (3.27) en tenant compte de (3.28) et si nous choisissons comme base des fonctions l'ensemble des fonctions d'onde, l'énergie totale électronique de l'état fondamental en fonction du champ électrique s'exprime :

$$E(\vec{E}) = E_{\vec{E}=0} + \langle\Psi_0|\sum_x^{elec}\vec{r}_x|\Psi_0\rangle.\vec{E} + \sum_{j\neq 0}\frac{\langle\Psi_0|\sum_x^{elec}\vec{r}_x|\Psi_j\rangle\langle\Psi_j|\sum_x^{elec}\vec{r}_x|\Psi_0\rangle}{(E_0-E_j)}\vec{E}\vec{E}+\cdots \tag{3.29}$$

la fonction d'onde $|\Psi_i\rangle$ des équations (3.12), (3.23), (3.24), (3.27) a été choisie comme la fonction d'onde de l'état fondamental, notée $|\Psi_0\rangle$ à laquelle est associée une énergie E_0. $|\Psi_j\rangle$ est la fonction d'onde représentant l'état excité j d'énergie E_j. Nous n'avons écrit que les premiers termes de ce développement, les suivants s'écrivant de manière similaire. La comparaison de (3.29) avec le développement en série (2.13) nous fournit des expressions pour $\vec{\mu}_0$, $\vec{\vec{\alpha}}$, $\vec{\vec{\vec{\beta}}}$, et $\vec{\vec{\vec{\vec{\gamma}}}}$.

$$\vec{\mu}_0 = -\langle\Psi_0|\sum_x^{elec}\vec{r}_x|\Psi_0\rangle \tag{3.30}$$

$$\frac{\ddot{\alpha}}{-2} = \sum_{j\neq 0} \frac{\langle \Psi_0 | \sum_x^{elec} \vec{r}_x | \Psi_j \rangle \langle \Psi_j | \sum_x^{elec} \vec{r}_x | \Psi_0 \rangle}{(E_0 - E_j)} \tag{3.31}$$

$$\frac{\dddot{\beta}}{-3} = \sum_{j\neq 0}\sum_{k\neq 0} \frac{\langle \Psi_0 | \sum_x^{elec} \vec{r}_x | \Psi_j \rangle \langle \Psi_j | \sum_x^{elec} \vec{r}_x | \Psi_k \rangle \langle \Psi_k | \sum_x^{elec} \vec{r}_x | \Psi_0 \rangle}{(E_0 - E_j)(E_0 - E_k)} \tag{3.32a}$$

$$-\langle \Psi_0 | \sum_x^{elec} \vec{r}_x | \Psi_0 \rangle \sum_{j\neq 0} \frac{\langle \Psi_0 | \sum_x^{elec} \vec{r}_x | \Psi_j \rangle \langle \Psi_j | \sum_x^{elec} \vec{r}_x | \Psi_0 \rangle}{(E_0 - E_j)^2} \tag{3.32b}$$

$$\frac{\ddddot{\gamma}}{-4} = \sum_{\substack{j\neq 0 \\ k\neq 0 \\ l\neq 0}} \frac{\langle \Psi_0 | \sum_x^{elec} \vec{r}_x | \Psi_j \rangle \langle \Psi_j | \sum_x^{elec} \vec{r}_x | \Psi_k \rangle \langle \Psi_k | \sum_x^{elec} \vec{r}_x | \Psi_l \rangle \langle \Psi_l | \sum_x^{elec} \vec{r}_x | \Psi_0 \rangle}{(E_0 - E_j)(E_0 - E_k)(E_0 - E_l)} \tag{3.33a}$$

$$-\langle \Psi_0 | \sum_x^{elec} \vec{r}_x | \Psi_0 \rangle \sum_{\substack{j\neq 0 \\ k\neq 0}} \frac{\langle \Psi_0 | \sum_x^{elec} \vec{r}_x | \Psi_j \rangle \langle \Psi_j | \sum_x^{elec} \vec{r}_x | \Psi_k \rangle \langle \Psi_k | \sum_x^{elec} \vec{r}_x | \Psi_0 \rangle}{(E_0 - E_j)(E_0 - E_k)^2} \tag{3.33b}$$

$$-\langle \Psi_0 | \sum_x^{elec} \vec{r}_x | \Psi_0 \rangle \sum_{\substack{j\neq 0 \\ k\neq 0}} \frac{\langle \Psi_0 | \sum_x^{elec} \vec{r}_x | \Psi_j \rangle \langle \Psi_j | \sum_x^{elec} \vec{r}_x | \Psi_k \rangle \langle \Psi_k | \sum_x^{elec} \vec{r}_x | \Psi_0 \rangle}{(E_0 - E_j)^2 (E_0 - E_k)} \tag{3.33c}$$

$$+\left(\langle \Psi_0 | \sum_x^{elec} \vec{r}_x | \Psi_0 \rangle \right)^2 \sum_{j\neq 0} \frac{\langle \Psi_0 | \sum_x^{elec} \vec{r}_x | \Psi_j \rangle \langle \Psi_j | \sum_x^{elec} \vec{r}_x | \Psi_0 \rangle}{(E_0 - E_j)^3} \tag{3.33d}$$

$$-\sum_{k\neq 0} \frac{\langle \Psi_0 | \sum_x^{elec} \vec{r}_x | \Psi_k \rangle \langle \Psi_k | \sum_x^{elec} \vec{r}_x | \Psi_0 \rangle}{(E_0 - E_k)} \sum_{j\neq 0} \frac{\langle \Psi_0 | \sum_x^{elec} \vec{r}_x | \Psi_j \rangle \langle \Psi_j | \sum_x^{elec} \vec{r}_x | \Psi_0 \rangle}{(E_0 - E_j)^2} \tag{3.33e}$$

Notons que la forme du moment dipolaire intrinsèque de la molécule ne contient que la partie électronique, il faut donc ajouter la composante nucléaire afin d'atteindre le résultat total. Ces différentes expressions pour la polarisabilité et les hyperpolarisabilités sont exactes puisqu'aucune approximation n'a été effectuée sur la forme des fonctions d'ondes et des énergies correspondantes. Elles sont en pratique très difficiles à évaluer. L'approximation que nous avons utilisée pour résoudre ces équations est la technique Hartree-Fock non couplée (UCHF). Elle est détaillée au paragraphe suivant.

3.2. Méthode UCHF pour le calcul de la polarisabilité et des hyperpolarisabilités[III.4]

Dans la méthode Hartree-Fock non couplée, les fonctions d'onde utilisées dans la théorie des perturbations sont construites sous la forme de déterminants de Slater où les spin-orbitales sont obtenues par l'application de la méthode Hartree-Fock au système non perturbé. Elle permet ainsi d'apporter une solution approchée (et calculable) aux équations (3.30-3.33). Cette technique est dite non couplée car elle ne tient pas compte des effets produits par la réorganisation du nuage électronique. Autrement dit, les effets de la réorganisation électronique sur les répulsions "électron-électron" ne sont pas pris en considération; une indication en est (cfr. ci-après) que l'on évalue la polarisabilité et les hyperpolarisabilités sans calculer une seule intégrale biélectronique entre spin-orbitales.

Les énergies des fonctions d'onde sont ainsi estimées via la somme des énergies des spin-orbitales correspondantes. $|\Psi_0\rangle$ qui représente l'état fondamental, est le déterminant de Slater bâti sur l'ensemble des spin-orbitales occupées (c'est-à-dire les moins énergétiques) et E_0 est l'énergie qui lui est associée. Les autres déterminants qui représentent des états excités, tels $|\Psi_j\rangle$ (auquel est associée l'énergie E_j), sont basés sur un jeu de spin-orbitales identiques à celui de $|\Psi_0\rangle$ où on a substitué à une (deux, trois, ...) spin orbitales occupées une (deux, trois, ...) spin-orbitales inoccupées. Ces déterminants sont qualifiés de simplement (doublement, triplement, ...) excités. Dans les expressions (3.30) à (3.33), des différences entre l'énergie de l'état fondamental et l'énergie d'un état excité apparaissent au dénominateur; elles sont remplacées par la différence entre les énergies des spin-orbitales inoccupées et occupées que nous avons substituées pour construire le déterminant excité à partir du déterminant représentant l'état fondamental.

Pour les systèmes moléculaires, cette technique (UCHF) a souvent été utilisée au niveau ab initio et se révèle être une approximation assez grossière. En effet, les énergies d'excitation sont estimées par une différence entre les énergies d'orbitales occupées et inoccupées. Il en résulte une surestimation de l'énergie d'excitation et donc une sous-estimation de la deuxième hyperpolarisabilité. Mais cette technique présente le grand avantage d'être cohérente en taille, cette qualité est nécessaire lors des calculs des (hyper)polarisabilités effectués sur les grands systèmes. Pour définir la cohérence en taille[III.3], imaginons deux molécules identiques assez éloignées l'une de l'autre pour qu'il n'existe aucune interaction entre elles; physiquement, l'énergie et les (hyper)polarisabilités de ce système doivent être strictement doubles de l'énergie et des (hyper)polarisabilités de chacune des deux molécules isolées. Une méthode qui possède cette propriété est dite cohérente en taille.

En fait, lors de l'évaluation des (hyper)polarisabilités, le nombre de déterminants de Slater excités à considérer est fortement réduit vu la nature monoélectronique de l'opérateur de

moment dipolaire. En effet, tous les éléments de matrice dipolaire qui différeraient par plus de deux spin-orbitales sont nuls. Nous ne devons donc considérer que des déterminants simplement excités et doublement excités (pour le terme (3.33a)). La dérivation complète des formules en orbitales moléculaires spatiales qui se fait via des configurations adaptées au spin (nécessaires compte tenu de la nature singulet de l'opérateur moment dipolaire), est décrite en détail dans l'appendice A. Nous ne donnons ici que les résultats (pour un système à couches fermées) exprimés en fonction des orbitales moléculaires spatiales (ϕ) doublement occupées (i, j, k, l, m) et doublement inoccupées (a, b, c) et des énergies orbitalaires correspondantes (ε).

3.2.1. Moment dipolaire intrinsèque

La partie électronique du moment dipolaire intrinsèque (3.30) se transforme d'après (A5) comme :

$$\vec{\mu}_0 = -2\sum_{m}^{occ}\langle\phi_m|\vec{r}|\phi_m\rangle \tag{3.34}$$

3.2.2. Polarisabilité

La polarisabilité moléculaire (3.31) est obtenue en (A6) et s'exprime :

$$\tilde{\alpha} = -4\sum_{i}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)} \tag{3.35}$$

Les dérivations analytiques nécessaires à l'obtention des équations (3.34) et (3.35) sont relativement simples, car elles ne nécessitent pas l'évaluation d'éléments de matrice dipolaire entre deux déterminants de Slater excités (cfr. Appendice A); ce type d'évaluation devient nécessaire pour les hyperpolarisabilités.

3.2.3. Première hyperpolarisabilité

L'expression de (3.32a) et (3.32b) sous forme d'orbitales moléculaires spatiales est donnée par (A14) et (A15).

$$\frac{\vec{\vec{\beta}}}{-3} = 2\sum_{i}^{occ}\sum_{a,b}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_b\rangle\langle\phi_b|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)(\varepsilon_i-\varepsilon_b)} \tag{3.36a}$$

$$-2\sum_{i,j}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_j\rangle\langle\phi_j|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)(\varepsilon_j-\varepsilon_a)} \tag{3.36b}$$

3.2.4. Deuxième hyperpolarisabilité

L'appendice A, et plus particulièrement le point A.4., détaille la transformation analytique des expressions dépendantes des déterminants de Slater (fonctions à N électrons) (3.33a-3.33e) en expressions fonctions des orbitales moléculaires spatiales. L'expression finale de la deuxième hyperpolarisabilité se formule comme:

$$\frac{\vec{\vec{\vec{\gamma}}}}{-4}=2\sum_{i,j,k}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_j|\vec{r}|\phi_i\rangle\langle\phi_k|\vec{r}|\phi_j\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_k\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)(\varepsilon_j-\varepsilon_a)(\varepsilon_k-\varepsilon_a)} \tag{3.37a}$$

$$-2\sum_{i,j}^{occ}\sum_{a,b}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_j|\vec{r}|\phi_i\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_b\rangle\langle\phi_b|\vec{r}|\phi_j\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)(\varepsilon_j-\varepsilon_a)(\varepsilon_j-\varepsilon_b)} \tag{3.37b}$$

$$-2\sum_{i,j}^{occ}\sum_{a,b}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_b\rangle\langle\phi_j|\vec{r}|\phi_i\rangle\langle\phi_b|\vec{r}|\phi_j\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)(\varepsilon_i-\varepsilon_b)(\varepsilon_j-\varepsilon_b)} \tag{3.37c}$$

$$+2\sum_{i}^{occ}\sum_{a,b,c}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_b\rangle\langle\phi_b|\vec{r}|\phi_c\rangle\langle\phi_c|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)(\varepsilon_i-\varepsilon_b)(\varepsilon_i-\varepsilon_c)} \tag{3.37d}$$

$$-2\sum_{i,j}^{occ}\sum_{a,b}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_j\rangle\langle\phi_j|\vec{r}|\phi_b\rangle\langle\phi_b|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)(\varepsilon_i-\varepsilon_b)(\varepsilon_j-\varepsilon_a)} \tag{3.37e}$$

Elle correspond à l'expression souvent décrite[III.4]. Des algorithmes performants ont été réalisés pour la programmation des formules UCHF de la polarisabilité et des hyperpolarisabilités[III.5]. Cette forme (3.37) de $\vec{\vec{\vec{\gamma}}}$ étant complexe, plusieurs approximations ont été proposées et sont traitées au paragraphe 3.3.. Une approximation assez simple serait de ne tenir compte que des processus de simples excitations lors de l'évaluation de $\vec{\vec{\vec{\gamma}}}$. On néglige alors dans (3.33a) les termes associés à $|\Psi_k\rangle$ qui correspondent aux doubles excitations. Dans ce cas, seul le dernier terme (3.37e) de l'expression UCHF de la seconde hyperpolarisabilité (3.37) est modifié et est remplacé par :

$$-4\sum_{i}^{occ}\sum_{a}^{unocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)(\varepsilon_i-\varepsilon_a)}\sum_{j}^{occ}\sum_{b}^{unocc}\frac{\langle\phi_j|\vec{r}|\phi_b\rangle\langle\phi_b|\vec{r}|\phi_j\rangle}{(\varepsilon_j-\varepsilon_b)} \tag{3.38}$$

Le terme (3.38) correspond à une évolution non cohérente en taille qui donne lieu à un comportement incorrect quand la chaîne s'allonge. De manière simple, nous pouvons expliquer la non cohérence en taille de (3.38) comme suit : pour un système à couches fermées, les expressions en termes de spin-orbitales ou d'orbitales moléculaires spatiales doivent différer uniquement par un facteur deux. Ainsi, si dans l'appendice A, nous n'avions pas utilisé des configurations adaptées au spin et si nos dérivations avaient été effectuées en termes de spin-orbitales, les expressions (3.37a-3.37e) et (3.38) auraient du être divisées par deux. Or, si les expressions (3.37a-3.37e) répondent bien à cette attente, (3.38) aurait été divisée par quatre. Ce facteur incorrect résulte du fait que (3.38) possède deux groupes de sommations indépendantes (i et a ; b et j).

Donc, pour de grand systèmes, les contributions à la deuxième hyperpolarisabilité qui proviennent des états simplement et doublement excités sont nécessaires à l'obtention d'un résultat correct. Nous devons inclure les processus de simple et double excitations pour estimer la deuxième hyperpolarisabilité des polymères de façon valable. Au chapitre 5, nos résultats PPP sur des chaînes de polyacétylène mettent ce point en exergue. De plus, les doubles excitations jouent aussi un rôle important dans le calcul des hyperpolarisabilités de petits systèmes car dans (3.33a) l'état doublement excité $|\Psi_k\rangle$ est fortement couplé avec l'état simplement excité $|\Psi_j\rangle$ (voir chapitre 5).

3.3. Approximations UCHF de la deuxième hyperpolarisabilité

Ce paragraphe présente différentes approximations proposées pour évaluer $\vec{\vec{\vec{\gamma}}}$ et leurs expressions UCHF en terme d'orbitales moléculaires spatiales. Notons que les approximations de Nakano *et al.*.[III.6] et de Pierce[III.7] ont été utilisées par leurs auteurs dans le cadre d'une approche d'Interaction de Configuration (*CI : Configuration Interaction*). Dans le chapitre 5, nous testons la validité de ces approximations pour de grands oligomères; la cohérence en taille sera alors un des critères décisifs pour évaluer la qualité d'une approximation.

3.3.1. L'approximation de Nakano

L'approximation à 3 termes de Nakano *et al.*[III.6] se base sur la réécriture de la deuxième hyperpolarisabilité en trois parties représentant les différents processus d'excitations d'une part et sur l'élimination de certains de ces processus d'autre part. Elle est schématisée à la figure III-1. Cette approximation n'est valable que s'il n'y a qu'un état excité qui contribue

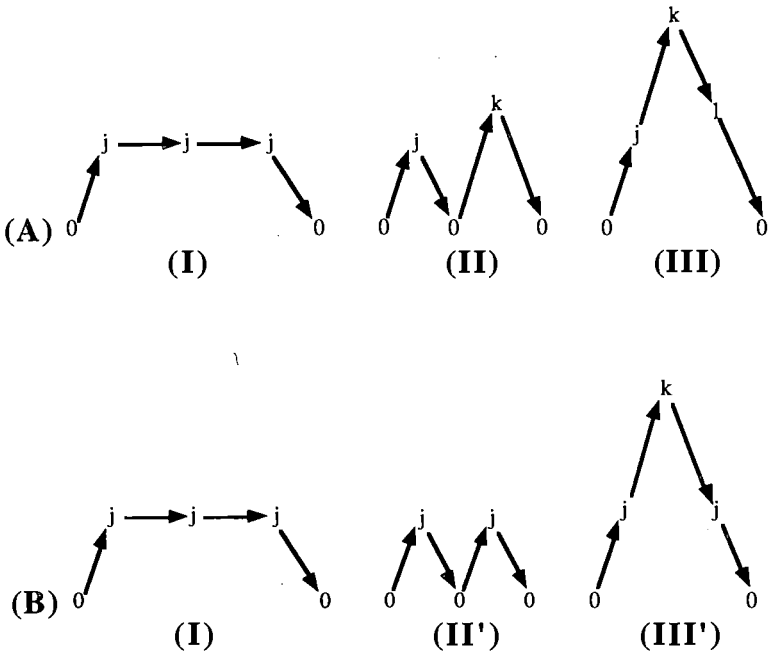


Figure III-1 : Représentation des trois composantes de la deuxième hyperpolarisabilité :

A) UCHF exact

B) Approximation de Nakano

de façon importante à la deuxième hyperpolarisabilité. En utilisant la notation du paragraphe 3.1, leurs trois groupes de termes s'écrivent,

$$\gamma^{\text{Nakano}} = \gamma^{(\text{I})} + \gamma^{(\text{II})'} + \gamma^{(\text{III})'} \tag{3.39}$$

avec

$$\frac{\gamma^{(\text{I})}}{-4} = \sum_{j\neq 0} \frac{\langle \Psi_0 | \sum_x^{\text{elec}} \vec{r}_x | \Psi_j \rangle \langle \Psi_j | \sum_x^{\text{elec}} \vec{r}_x | \Psi_0 \rangle \left[\langle \Psi_j | \sum_x^{\text{elec}} \vec{r}_x | \Psi_j \rangle - \langle \Psi_0 | \sum_x^{\text{elec}} \vec{r}_x | \Psi_0 \rangle \right]^2}{(E_0 - E_j)^3} \tag{3.40a}$$

$$\frac{\gamma^{(\text{II})'}}{-4} = -\sum_{j\neq 0} \frac{\langle \Psi_0 | \sum_x^{\text{elec}} \vec{r}_x | \Psi_j \rangle \langle \Psi_j | \sum_x^{\text{elec}} \vec{r}_x | \Psi_0 \rangle \langle \Psi_0 | \sum_x^{\text{elec}} \vec{r}_x | \Psi_j \rangle \langle \Psi_j | \sum_x^{\text{elec}} \vec{r}_x | \Psi_0 \rangle}{(E_0 - E_j)^3} \tag{3.40b}$$

$$\frac{\gamma^{(\text{III})'}}{-4} = \sum_{\substack{j\neq 0 \\ k\neq 0 \\ k\neq j}} \frac{\langle \Psi_0 | \sum_x^{\text{elec}} \vec{r}_x | \Psi_j \rangle \langle \Psi_j | \sum_x^{\text{elec}} \vec{r}_x | \Psi_k \rangle \langle \Psi_k | \sum_x^{\text{elec}} \vec{r}_x | \Psi_j \rangle \langle \Psi_j | \sum_x^{\text{elec}} \vec{r}_x | \Psi_0 \rangle}{(E_0 - E_j)^2 (E_0 - E_k)} \tag{3.40c}$$

Dans cette partition en trois types de termes, (3.40a) et (3.40c) sont toujours positifs, à l'opposé de (3.40b) qui est négatif. (3.40a) est nul pour un système centro-symétrique. Cette partition présente aussi un aspect chimique : les systèmes organiques classiques peuvent être classés en deux catégories : d'une part les composés qui possèdent une distribution de charges fortement asymétrique et où $|(3.40a)| > |(3.40b)| \approx |(3.40c)|$, d'autre part les systèmes centro-symétriques caractérisés par $|(3.40a)| = 0$ et $|(3.40b)| < |(3.40c)|$. L'approximation de Nakano constitue une approche relativement générale car nous ne choisissons pas les processus d'excitation dominants. Si nous considérons les expressions (3.33a-3.33e) comme point de départ, les expressions de Nakano (3.40a-3.40c) sont obtenues en posant que j=l dans (3.33a), j=k dans (3.33b), (3.33c) et (3.33e). En conséquence le terme (3.40c) correspond à la partie de (3.33a) où j≠k. La combinaison de la partie restante de (3.33a) (donc où j=k=l) avec les termes (3.33b-3.33d) modifiés, comme décrits ci-dessus, nous donne le terme (3.40a). Le terme (3.40b) qui est cohérent en taille a été dérivé du terme non cohérent en taille (3.33e) à l'aide d'une approximation qui n'est justifiée que si un moment dipolaire de transition domine tous les autres. Ainsi, alors que les parties non cohérentes en taille de (3.33a) et (3.33e) s'annulent mutuellement dans l'expression exacte de la deuxième hyperpolarisabilité, le terme (3.40c) qui est non cohérent en taille n'est plus contrebalancé dans l'approximation de Nakano (*cfr.* chapitre 5).

Nous obtenons les expressions (3.40a-3.40c) en termes monoélectroniques grâce aux manipulations décrites dans l'appendice B,

$$\frac{\gamma^{(I)}}{-4} = 2\sum_{i}^{occ}\sum_{a}^{unocc} \frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\left[\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_i\rangle - \langle\phi_a|\vec{r}|\phi_a\rangle\right]^2\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i - \varepsilon_a)^3} \tag{3.41a}$$

$$\frac{\gamma^{(II)'}}{-4} = -4\sum_{i}^{occ}\sum_{a}^{unocc} \frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i - \varepsilon_a)^3} \tag{3.41b}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\gamma^{(III)'}}{-4} = & 2\sum_{i}^{occ}\sum_{a,b\neq a}^{unocc} \frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_b|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_b\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i - \varepsilon_a)^2(\varepsilon_i - \varepsilon_b)} \\
& +2\sum_{i,j\neq i}^{occ}\sum_{a}^{unocc} \frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_j|\vec{r}|\phi_i\rangle\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_j\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i - \varepsilon_a)^2(\varepsilon_j - \varepsilon_a)} \\
& +4\sum_{i,j\neq i}^{occ}\sum_{a,b\neq a}^{unocc} \frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_j|\vec{r}|\phi_b\rangle\langle\phi_b|\vec{r}|\phi_j\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i - \varepsilon_a)^2(\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b)} \\
& +2\sum_{i,j\neq i}^{occ}\sum_{a}^{unocc} \frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_j|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_j\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i - \varepsilon_a)^2(\varepsilon_i + \varepsilon_j - 2\varepsilon_a)} \\
& +2\sum_{i}^{occ}\sum_{a,b\neq a}^{unocc} \frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_b\rangle\langle\phi_b|\vec{r}|\phi_i\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i - \varepsilon_a)^2(2\varepsilon_i - \varepsilon_a - \varepsilon_b)} \\
& +4\sum_{i}^{occ}\sum_{a}^{unocc} \frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle}{2(\varepsilon_i - \varepsilon_a)^3}
\end{aligned} \tag{3.41c}$$

3.3.2. L'approximation de Pierce

L'approximation décrite par Pierce[III.7] et utilisée par Meyers *et al* .[III.8] est une approximation supplémentaire à celle de Nakano *et al.* : les sommes sur j de (3.40a-3.40c) sont limitées à un seul terme. Ce n'est plus une approximation "générale" car nous choisissons un état j particulier. Nous le choisissons comme l'état excité dominant lors de l'excitation à un photon, c'est-à-dire l'état simplement excité le plus couplé à l'état fondamental. Pour les chaînes de polyacétylène que nous traitons, il s'agit de l'état excité $1B_u$. Dans notre approche UCHF, l'état $1B_u$ correspond au déterminant de Slater de l'état fondamental où un des électrons a été promu du niveau HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital,* symbolisée ci-après par ϕ_H) vers le niveau LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital,* symbolisée ci-après par ϕ_L). Nous avons choisi le symbole $|\Psi_e\rangle$ pour représenter ce déterminant. Selon cette approche, nous n'avons plus qu'une seule contribution à la deuxième hyperpolarisabilité dans chacun des trois types de termes,

$$\gamma^{Pierce} = \gamma^{(I)''} + \gamma^{(II)''} + \gamma^{(III)''} \tag{3.42}$$

avec

$$\frac{\gamma^{(I)''}}{-4} = \frac{\langle\Psi_0|\sum_x^{elec}\vec{r}_x|\Psi_e\rangle\langle\Psi_e|\sum_x^{elec}\vec{r}_x|\Psi_0\rangle\left[\langle\Psi_e|\sum_x^{elec}\vec{r}_x|\Psi_e\rangle - \langle\Psi_0|\sum_x^{elec}\vec{r}_x|\Psi_0\rangle\right]^2}{(E_0 - E_e)^3} \tag{3.43a}$$

$$\frac{\gamma^{(II)''}}{-4} = -\frac{\langle\Psi_0|\sum_x^{elec}\vec{r}_x|\Psi_e\rangle\langle\Psi_e|\sum_x^{elec}\vec{r}_x|\Psi_0\rangle\langle\Psi_0|\sum_x^{elec}\vec{r}_x|\Psi_e\rangle\langle\Psi_e|\sum_x^{elec}\vec{r}_x|\Psi_0\rangle}{(E_0 - E_e)^3} \tag{3.43b}$$

$$\frac{\gamma^{(III)''}}{-4} = \frac{\langle\Psi_0|\sum_x^{elec}\vec{r}_x|\Psi_e\rangle\langle\Psi_e|\sum_x^{elec}\vec{r}_x|\Psi_0\rangle}{(E_0 - E_e)^2}\sum_{\substack{k\neq 0\\ k\neq e}}\frac{\langle\Psi_e|\sum_x^{elec}\vec{r}_x|\Psi_k\rangle\langle\Psi_k|\sum_x^{elec}\vec{r}_x|\Psi_e\rangle}{(E_0 - E_k)} \tag{3.43c}$$

L'utilisation des règles de l'appendice A, nous permet d'obtenir les expressions des contributions (3.43a) et (3.43b) en terme d'orbitales moléculaires spatiales et de leurs énergies.

$$\frac{\gamma^{(I)''}}{-4} = 2\frac{\langle\phi_H|\vec{r}|\phi_L\rangle\left[\langle\phi_H|\vec{r}|\phi_H\rangle - \langle\phi_L|\vec{r}|\phi_L\rangle\right]^2\langle\phi_L|\vec{r}|\phi_H\rangle}{(\varepsilon_H - \varepsilon_L)^3} \tag{3.44a}$$

$$\frac{\gamma^{(II)''}}{-4} = -4\frac{|\langle\phi_H|\vec{r}|\phi_L\rangle|^4}{(\varepsilon_H - \varepsilon_L)^3} \tag{3.44b}$$

L'appendice C décrit la façon d'obtenir l'expression monoélectronique de (3.43c).

$$\begin{aligned}\frac{\gamma^{(III)'}}{-4} = {} & 2\frac{|\langle\phi_H|\vec{r}|\phi_L\rangle|^2}{(\varepsilon_H - \varepsilon_L)^2}\sum_{i\neq H}^{occ}\frac{|\langle\phi_H|\vec{r}|\phi_i\rangle|^2}{(\varepsilon_i - \varepsilon_L)} \\ & +2\frac{|\langle\phi_H|\vec{r}|\phi_L\rangle|^2}{(\varepsilon_H - \varepsilon_L)^2}\sum_{a\neq L}^{occ}\frac{|\langle\phi_l|\vec{r}|\phi_a\rangle|^2}{(\varepsilon_H - \varepsilon_a)} \\ & +2\frac{|\langle\phi_H|\vec{r}|\phi_L\rangle|^2}{(\varepsilon_H - \varepsilon_L)^2}\left[\begin{array}{l} 2\sum_{i\neq H}^{occ}\sum_{a\neq L}^{occ}\frac{|\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle|^2}{(\varepsilon_H + \varepsilon_i - \varepsilon_L - \varepsilon_a)} + \sum_{i\neq H}^{occ}\frac{|\langle\phi_H|\vec{r}|\phi_i\rangle|^2}{(\varepsilon_H + \varepsilon_i - 2\varepsilon_L)} \\ +\sum_{a\neq L}^{occ}\frac{|\langle\phi_L|\vec{r}|\phi_a\rangle|^2}{(2\varepsilon_H - \varepsilon_a - \varepsilon_L)} + 2\frac{|\langle\phi_H|\vec{r}|\phi_L\rangle|^2}{2(\varepsilon_H - \varepsilon_L)^2} \end{array}\right]\end{aligned} \tag{3.44c}$$

3.3.3. L'approximation des 3-états

La dernière et la plus sévère des approximations que nous ayons considérées est le modèle à 3-états[III.9] où nous ne tenons compte que de l'état fondamental, d'un état simplement excité (fortement corrélé à l'état fondamental) et d'un état doublement excité couplé à l'état simplement excité. Dans le cas des chaînes de polyènes, cet état doublement excité est un état mA_g où m se sature à 6 quand la longueur de la chaîne augmente[III.10]. Pour une grande chaîne cet état doublement excité est donc le sixième état excité de symétrie A_g. Cet état a un caractère doublement excité prononcé[III.11]. Dans notre approche UCHF, il correspond à l'excitation de 2 électrons de la HOMO vers la LUMO. Si on utilise la notation $|\Psi_{ee}\rangle$ pour le représenter, $\vec{\vec{\gamma}}$ devient,

$$\gamma^{3-\text{états}} = \gamma^{(I)''} + \gamma^{(II)''} + \gamma^{(III)'''} \tag{3.45}$$

où nous avons,

$$\frac{\gamma^{(III)''}}{-4} = \frac{\left|\langle\Psi_0|\sum_x^{elec}\vec{r}_x|\Psi_e\rangle\right|^2\left|\langle\Psi_e|\sum_x^{elec}\vec{r}_x|\Psi_{ee}\rangle\right|^2}{(E_0-E_e)^2(E_0-E_{ee})} \tag{3.46}$$

En utilisant les orbitales moléculaires spatiales, l'expression (3.46) se réécrit comme

$$\frac{\gamma^{(III)'''}}{-4} = 4\frac{\left|\langle\phi_H|\vec{r}|\phi_L\rangle\right|^4}{2(\varepsilon_H-\varepsilon_L)^3} = -\frac{\gamma^{(II)''}}{-8} \tag{3.47}$$

Enfin, si nous le combinons avec (3.44b), nous obtenons l'expression de $\gamma^{3-\text{états}}$ valable pour un système centro-symétrique. Cette expression se réduit à la formule simplifiée :

$$\gamma^{3-\text{state}} = 8\frac{\left|\langle\phi_H|\vec{r}|\phi_L\rangle\right|^4}{(\varepsilon_H-\varepsilon_L)^3} \tag{3.48}$$

Toutes ces approches (UCHF, UCHF "simples-excitations", Nakano, Pierce et 3-états) seront mises en pratique dans le chapitre 5 en utilisant la méthode Pariser-Parr-Pople sur des chaînes de taille croissante de polyacétylène. Ces dérivations des formules UCHF et leurs applications à des chaînes de polyacétylène ont fait l'objet d'un article récent[III.12].

Chapitre 4 : Méthodes polymères de calcul des (hyper)polarisabilités

Ce chapitre décrit une contribution originale de notre travail : l'obtention d'une technique polymère pour l'évaluation des hyperpolarisabilités d'une macromolécule. Contrairement à la technique oligomère décrite dans le chapitre 3, qui nécessite plusieurs calculs pour l'obtention par extrapolation des réponses optiques non linéaires d'un système infini, la technique polymère nous fournit le résultat asymptotique à l'aide d'un seul calcul, d'où son intérêt pratique. Dans la littérature on trouve des formules polymères de polarisabilité et d'hyperpolarisabilités dans le cadre d'approximations; on citera Cojan *et al.*[IV.1-IV.3] qui furent des pionniers et plus récemment Wu et Sun[IV.4-IV.5]. Ces derniers appliquent leurs méthodes au polyacétylène et en calculent la dispersion en fréquence. Ces divers articles présentent des expressions pour la polarisabilité et les hyperpolarisabilités de polymère, obtenues à l'aide de la technique Genkin et Mednis[IV.6], pour des systèmes ne présentant que deux bandes d'énergie. Pour notre part, nous effectuons nos dérivations en repartant des formules des perturbations indépendantes du temps (écrites initialement pour les oligomères) et trouvons ainsi des expressions pour des polymères où l'on peut considérer un nombre arbitraire d'orbitales atomiques par maille (où un nombre arbitraire de bandes d'énergie). Pour un polymère, seule la composante longitudinale des (hyper)polarisabilités a un intérêt pratique, nos formules polymères s'attachent donc à l'étude de cette seule composante. La concordance numérique entre les techniques oligomère et polymère est testée au chapitre suivant.

Nous présentons d'abord la méthodologie utilisée pour transformer les formules oligomères en formules polymères. Ensuite, nous appliquons cette technique à la détermination de la forme analytique de la polarisabilité et des hyperpolarisabilités d'un système infini. Ces différentes dérivations nécessitent la connaissance de quelques propriétés de la fonction delta de Dirac, décrites dans l'appendice D.

4.1. Forces de transition dipolaire

Notre objectif est de généraliser les formules décrites au chapitre précédent, c'est-à-dire les formules (3.35), (3.36) et (3.37). Ainsi les sommations qui portaient sur les orbitales moléculaires spatiales doublement occupées et doublement inoccupées sont, dans le cas d'un polymère, généralisées à des sommations sur les différentes bandes d'énergies et sur les différentes orbitales cristallines. Ainsi toutes les excitations possibles sont prises en compte.

Pour obtenir une formule polymère, il faut donc généraliser la forme des éléments de matrice de transition dipolaire :

$$\langle \phi_m | \vec{r} | \phi_n \rangle \xrightarrow{\text{mol.}\rightarrow\text{poly.}} \langle \phi_m(k) | \vec{r} | \phi_n(k') \rangle \tag{4.1}$$

Nous suivons la procédure décrite par Blount[IV.7] pour évaluer ces éléments. Nous utilisons les deux relations suivantes :

- Relation d'orthonormalisation des orbitales cristallines

$$\langle \phi_m(k) | \phi_n(k') \rangle = \delta_{mn}\delta_{kk'} \tag{4.2}$$

- Forme alternative du théorème de Bloch (1.31)

$$\phi_m(k,\vec{r}) = e^{ikz} u_m(k,\vec{r}) \tag{4.3}$$

Nous commençons par dériver l'équation (4.2) par rapport au vecteur d'onde k' :

$$\frac{\partial}{\partial k'}\langle \phi_m(k) | \phi_n(k') \rangle = \left\langle \phi_m(k) \middle| \frac{\partial}{\partial k'} \phi_n(k') \right\rangle = \frac{\partial}{\partial k'}(\delta_{mn}\delta_{kk'}) \tag{4.4}$$

Bien que gardant à l'esprit la dépendance en $\vec{r}$ de $u_m(k,\vec{r})$, nous notons $u_m(k,\vec{r})$ sous sa forme condensée $u_m(k)$. Grâce (4.3), on transforme l'équation (4.4) en :

$$\frac{\partial}{\partial k'}(\delta_{mn}\delta_{kk'}) = i\langle \phi_m(k) | z | \phi_n(k') \rangle + \left\langle e^{-i(k-k')z} u_m(k') \middle| \frac{\partial}{\partial k'} u_n(k) \right\rangle \tag{4.5}$$

Comme une intégrale sur tout l'espace est équivalente à une somme d'intégrales sur chaque maille (si le nombre de mailles tend vers l'infini), la deuxième intégrale du membre de droite de (4.5) peut être reformulée :

$$\left\langle e^{-i(k-k')z} u_m(k') \middle| \frac{\partial}{\partial k'} u_n(k) \right\rangle = \sum_{l=-N}^{N} \int_{-\frac{a}{2}+la}^{\frac{a}{2}+la} e^{-i(k-k')z} u_m^*(k) \frac{\partial}{\partial k'} u_n(k') d\vec{r} \tag{4.6}$$

Le changement de variable $t = z - la$ nous permet de réécrire (4.6) sous une forme qui permet de mettre en évidence une intégrale indépendante de l'indice de cellule :

$$\left\langle e^{-i(k-k')z} u_m(k') \middle| \frac{\partial}{\partial k'} u_n(k) \right\rangle = \sum_{l=-N}^{N} e^{-i(k-k')la} \left[\int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} e^{-i(k-k')t} u_m^*(k) \frac{\partial}{\partial k'} u_n(k') d\vec{r}' \right] \tag{4.7}$$

$$\left\langle e^{-i(k-k')z}u_m(k')\left|\frac{\partial}{\partial k'}u_n(k)\right.\right\rangle = (2N+1)\delta_{kk'}\int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} u_m^*(k)\frac{\partial}{\partial k'}u_n(k')d\vec{r}' \qquad (4.8)$$

où nous avons tenu compte de la nature périodique de $u_m(k)$. Ces différentes transformations nous mènent à la formule générale recherchée. Nous reprenons la formule (4.5) et y injectons l'expression trouvée en (4.8). Nous obtenons :

$$\frac{\partial}{\partial k'}(\delta_{mn}\delta_{kk'}) = i\langle\phi_m(k)|z|\phi_n(k')\rangle + \delta_{kk'}\Omega_{mn}(k,k') \qquad (4.9)$$

qui peut se réécrire sous une forme plus pratique pour la transformation des formules oligomères en formules polymères :

$$\langle\phi_m(k)|z|\phi_n(k')\rangle = i\delta_{kk'}\Omega_{mn}(k) - i\frac{\partial}{\partial k'}(\delta_{mn}\delta_{kk'}) \qquad (4.10)$$

Nous y avons introduit la définition de la force de transition dipolaire (*dipole transition strength*): $\Omega_{mn}(k,k')$, aussi appelée force d'oscillation dipolaire (*dipole oscillator strength*).

$$\Omega_{mn}(k,k') = \left\langle u_m(k)\left|\frac{\partial}{\partial k'}u_n(k')\right.\right\rangle \qquad (4.11)$$

$\Omega_{mn}(k,k')$s'écrit $\Omega_{mn}(k)$ si k=k'. C'est cette forme que nous utilisons dans (4.10) vu la présence du symbole delta de Kronecker. Si on considère une transition entre deux orbitales cristallines qui appartiennent à des bandes d'énergie différentes ($m \neq n$) nous réécrivons l'équation (4.10) sous la forme :

$$\langle\phi_m(k)|z|\phi_n(k')\rangle = i\delta_{kk'}\Omega_{mn}(k,k') = i\delta_{kk'}\Omega_{mn}(k) \qquad (4.12)$$

Signalons que la matrice $\mathbb{\Omega}(k)$ est antihermitienne. La formule (4.12) est toujours valable pour des éléments de transition entre une orbitale cristalline occupée et une orbitale cristalline inoccupée (et inversement). Dans les paragraphes suivants, nous effectuons d'abord les dérivations avec le premier terme de la partie droite de l'égalité (4.10) (seul terme si $m \neq n$), puis nous considérons le terme supplémentaire éventuel apparaissant si les indices m et n portent sur un même type d'orbitales cristallines.

4.2. Evaluation de la polarisabilité

Dans le chapitre 3, pour obtenir une formule de la polarisabilité, nous avons utilisé la formule (3.23), elle-même dérivée des formules (3.22) et (3.13). Comme nous considérons que le déterminant $|\Psi_i^0\rangle$ de ces formules représente l'état fondamental, nous avons "i=0". Nous pouvons réécrire (3.22) :

$$|\Psi_0^1\rangle = \sum_{j\neq 0} \frac{\langle \Psi_j^0 | \sum_x^{elec} z_x | \Psi_0^0 \rangle}{E_0^0 - E_j^0} |\Psi_j^0\rangle \tag{4.13}$$

On sait que $|\Psi_j^0\rangle$, en méthode UCHF, doit être un état simplement excité pour obtenir un résultat final non nul. L'expression de $|\Psi_j^0\rangle$, pour un polymère, est en toute généralité :

$$|\Psi_j^0\rangle = |{}^1\Psi_{i(k)}^{a(k')}\rangle \tag{4.14}$$

La règle décrite dans l'appendice A (Table A-2) et (4.12) permettent d'écrire pour un système à couches fermées :

$$\left\langle \Psi_0^0 \left| \sum_x^{elec} z_x \right| {}^1\Psi_{i(k)}^{a(k')} \right\rangle = \sqrt{2} i \Omega_{ia}(k) \delta_{kk'} \tag{4.15}$$

Nous reformulons (4.13) :

$$\begin{aligned} |\Psi_0^1\rangle &= \sqrt{2} i \sum_i^{occ} \sum_a^{inocc} \sum_k^{ZB} \sum_{k'}^{ZB} \frac{\Omega_{ai}(k)\delta_{kk'}}{(\varepsilon_i(k) - \varepsilon_a(k'))} | {}^1\Psi_{i(k)}^{a(k')}\rangle \\ &= \sqrt{2} i \sum_i^{occ} \sum_a^{inocc} \sum_k^{ZB} \frac{\Omega_{ai}(k)}{(\varepsilon_i(k) - \varepsilon_a(k))} | {}^1\Psi_{i(k)}^{a(k)}\rangle \end{aligned} \tag{4.16}$$

Par substitution dans les équations (3.13) et (3.31), on obtient l'expression de la polarisabilité longitudinale d'un polymère.

$$\alpha_{zz} = 4 \sum_i^{occ} \sum_a^{inocc} \sum_k^{ZB} \frac{\Omega_{ia}(k)\Omega_{ai}(k)}{(\varepsilon_i(k) - \varepsilon_a(k))} \tag{4.17}$$

Vu le continuum formé par le grand nombre de points k, on transforme la sommation sur les vecteurs d'onde en intégrale sur la première zone de Brillouin :

$$\frac{\alpha_{zz}}{(2N+1)} = \frac{2a}{\pi} \sum_i^{occ} \sum_a^{inocc} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} \frac{\Omega_{ia}(k)\Omega_{ai}(k)}{(\varepsilon_1(k) - \varepsilon_a(k))} dk \tag{4.18}$$

Cette formule UCHF de la polarisabilité longitudinale par maille d'un polymère a déjà été déduite[IV.1, IV.6 et IV.8-IV.9] et utilisée avec succès. Au chapitre 5, nous démontrons la cohérence entre cette formule (4.18) et la formule oligomère (3.35).

Une bonne intuition aurait suffit pour trouver (4.18) à partir de (3.35) et (4.12). En effet, il est aisé ici d'atteindre la formule polymère via une généralisation directe de la formule oligomère. La polarisabilité longitudinale (selon z) d'une molécule à couches fermées est aisément déduite à partir de l'équation (3.35) :

$$\alpha_{zz} = -4\sum_{i}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|z|\phi_a\rangle\langle\phi_a|z|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)} \tag{4.19}$$

Cette forme est généralisée grâce à l'utilisation de (4.1) :

$$\alpha_{zz} = -4\sum_{i}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\sum_{k}^{ZB}\sum_{k'}^{ZB}\frac{\langle\phi_i(k)|z|\phi_a(k')\rangle\langle\phi_a(k')|z|\phi_i(k)\rangle}{(\varepsilon_i(k)-\varepsilon_a(k'))} \tag{4.20}$$

Les considérations du paragraphe précédent nous permettent d'affirmer que les termes où k diffère de k' sont nuls; donc seules les excitations où le vecteur d'onde est conservé sont permises. La polarisabilité n'est donc due qu'à des excitations dites "verticales" (dans la structure de bande, lorsque k est constant on passe d'une bande à l'autre via une verticale). Cette conclusion nous mène donc bien à la formule (4.18) après quelques modifications.

4.3. Evaluation de la première hyperpolarisabilité

L'évaluation de la première hyperpolarisabilité est relativement complexe, en effet il faut dériver pour un polymère un grand nombre d'équations qui permettent, en méthode des perturbations indépendantes du temps, d'obtenir la première hyperpolarisabilité. Nous présentons ici la dérivation complète.

Dans le paragraphe précédent, nous avons monté que :

$$\left\langle {}^1\Psi_{i(k)}^{a(k')}\middle|\Psi_0^1\right\rangle = \sqrt{2}i\sum_{i}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\sum_{k}^{ZB}\frac{\Omega_{ai}(k)}{(\varepsilon_i(k)-\varepsilon_a(k))} \tag{4.21}$$

Pour obtenir β_{zzz}, il nous faut transformer l'équation (3.20) :

$$\left\langle \Psi_j^0 \middle| \Psi_0^2 \right\rangle = \left\langle {}^1\Psi_{i(k)}^{a(k')} \middle| \Psi_0^2 \right\rangle$$
$$= \frac{\left\langle {}^1\Psi_{i(k)}^{a(k')} \middle| \sum_x^{elec} z_x \middle| \Psi_0^1 \right\rangle - 2\left[\sum_m^{occ}\sum_{k'''}^{ZB} \langle \phi_m(k''') | z | \phi_m(k''') \rangle\right] \left\langle \Psi_j^0 \middle| \Psi_0^1 \right\rangle}{(\varepsilon_i(k) - \varepsilon_a(k'))} \tag{4.22}$$

avec :

$$\left| \Psi_0^1 \right\rangle = \sqrt{2}i \sum_j^{occ}\sum_b^{inocc}\sum_{k''}^{ZB}\sum_{k'''}^{ZB} \frac{\Omega_{jb}(k'')\delta_{k''k'''}}{(\varepsilon_j(k'') - \varepsilon_b(k''))} \left| {}^1\Psi_{j(k'')}^{b(k''')} \right\rangle$$
$$= \sqrt{2}i \sum_j^{occ}\sum_b^{inocc}\sum_{k''}^{ZB} \frac{\Omega_{jb}(k'')}{(\varepsilon_j(k'') - \varepsilon_b(k''))} \left| {}^1\Psi_{j(k'')}^{b(k'')} \right\rangle \tag{4.23}$$

Ainsi (4.22) devient :

$$\left\langle \Psi_j^0 \middle| \Psi_0^2 \right\rangle = \frac{1}{(\varepsilon_i(k) - \varepsilon_a(k))} \left\{ \begin{array}{l} \sqrt{2}i \sum_j^{occ}\sum_b^{inocc}\sum_k^{ZB}\sum_{k'}^{ZB} \frac{\Omega_{jb}(k')}{(\varepsilon_j(k') - \varepsilon_b(k'))} \left\langle {}^1\Psi_{i(k)}^{a(k)} \middle| \sum_x^{elec} z_x \middle| {}^1\Psi_{j(k')}^{b(k')} \right\rangle \\ -2\left[\sum_m^{occ}\sum_{k''}^{ZB} \langle \phi_m(k'') | z | \phi_m(k'') \rangle\right] \sqrt{2}i \sum_i^{occ}\sum_a^{inocc}\sum_k^{ZB} \frac{\Omega_{ai}(k)}{(\varepsilon_i(k) - \varepsilon_a(k))} \end{array} \right\} \tag{4.24}$$

où par généralisation de (A.3) (appendice A) :

$$\left\langle {}^1\Psi_{i(k)}^{a(k)} \middle| \sum_x^{elec} z_x \middle| {}^1\Psi_{j(k')}^{b(k')} \right\rangle = 2\sum_m^{occ}\sum_{k''}^{ZB} \langle \phi_m(k'') | z | \phi_m(k'') \rangle \delta_{ij}\delta_{ab}\delta_{kk'}$$
$$+ \langle \phi_a(k) | z | \phi_b(k') \rangle \delta_{ij}\delta_{kk'} - \langle \phi_j(k') | z | \phi_i(k) \rangle \delta_{ab}\delta_{kk'} \tag{4.25}$$

Après insertion de la formule (3.18) dans (3.14) et utilisation les formules ci-dessus, quelques manipulations nous donnent finalement pour la première hyperpolarisabilité longitudinale d'un polymère :

$$\beta_{zzz} = -6\sum_{i,j}^{occ}\sum_{a,b}^{inocc}\sum_{k,k'}^{ZB} \frac{i\Omega_{bj}(k')\delta_{kk'}\langle \phi_a(k) | z | \phi_b(k') \rangle \delta_{ij} i\Omega_{ia}(k)}{(\varepsilon_i(k) - \varepsilon_a(k))(\varepsilon_j(k') - \varepsilon_b(k'))}$$
$$+6\sum_{i,j}^{occ}\sum_{a,b}^{inocc}\sum_{k,k'}^{ZB} \frac{i\Omega_{bj}(k')\delta_{kk'}\langle \phi_j(k') | z | \phi_i(k) \rangle \delta_{ab} i\Omega_{ia}(k)}{(\varepsilon_i(k) - \varepsilon_a(k))(\varepsilon_j(k') - \varepsilon_b(k'))}$$
$$-12\sum_{i,j}^{occ}\sum_{a,b}^{inocc}\sum_{k,k'}^{ZB} \frac{i\Omega_{bj}(k')\delta_{kk'}\left[\sum_m^{occ}\sum_{k''}^{ZB} \langle \phi_m(k'') | z | \phi_m(k'') \rangle\right] \delta_{ij}\delta_{ab} i\Omega_{ia}(k)}{(\varepsilon_i(k) - \varepsilon_a(k))(\varepsilon_j(k') - \varepsilon_b(k'))} \tag{4.26}$$
$$+12\sum_{i,m}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\sum_{k,k'}^{ZB} \frac{i\Omega_{ai}(k)\langle \phi_m(k') | z | \phi_m(k') \rangle \delta_{ab} i\Omega_{ia}(k)}{(\varepsilon_i(k) - \varepsilon_a(k))^2}$$

Après simplification, nous aboutissons à :

$$\beta_{zzz} = -6\sum_{i,j}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\sum_{k,k'}^{ZB}\frac{\Omega_{aj}(k')\delta_{kk'}\langle\phi_j(k')|z|\phi_i(k)\rangle\Omega_{ia}(k)}{(\varepsilon_i(k)-\varepsilon_a(k))(\varepsilon_j(k')-\varepsilon_a(k'))} + 6\sum_{i}^{occ}\sum_{a,b}^{inocc}\sum_{k,k'}^{ZB}\frac{\Omega_{bi}(k')\delta_{kk'}\langle\phi_a(k)|z|\phi_b(k')\rangle\Omega_{ia}(k)}{(\varepsilon_i(k)-\varepsilon_a(k))(\varepsilon_j(k')-\varepsilon_b(k'))} \quad (4.27)$$

Dans cette formule, des forces de transition dipolaire lient deux orbitales cristallines de même type. L'évaluation sera ainsi faite en deux étapes : d'abord nous utilisons le premier terme de la partie droite de l'expression (4.10), ensuite nous calculons les termes supplémentaires qui apparaissent si i=j ou a=b. Nous appelons inter-bande[1] la partie de la première hyperpolarisabilité construite avec les composantes "normales" (premier terme de la partie droite de l'expression (4.10)). L'ensemble des termes dérivés à l'aide du second terme de la partie droite de l'expression (4.10) forme la partie intra-bande.

4.3.1. Partie inter-bande

Si on injecte (4.10) dans l'équation (4.27) de la manière décrite ci-dessus, nous obtenons :

$$\beta_{zzz}^{inter} = 6\sum_{i,j}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\sum_{k,k'}^{ZB}\frac{i\delta_{kk'}\Omega_{ia}(k)i\Omega_{aj}(k')i\delta_{k'k}\Omega_{ji}(k',k)}{(\varepsilon_a(k')-\varepsilon_i(k))(\varepsilon_a(k')-\varepsilon_j(k'))} - 6\sum_{i}^{occ}\sum_{a,b}^{inocc}\sum_{k,k'}^{ZB}\frac{i\delta_{kk'}\Omega_{ia}(k)i\Omega_{ab}(k,k')\delta_{k'k}i\Omega_{bi}(k')}{(\varepsilon_a(k)-\varepsilon_i(k))(\varepsilon_b(k')-\varepsilon_i(k'))} \quad (4.28)$$

ou, en simplifiant les symboles δ de Kronecker :

$$\beta_{zzz}^{inter} = -6i\sum_{i,j}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\sum_{k}^{ZB}\frac{\Omega_{ia}(k)\Omega_{aj}(k)\Omega_{ji}(k)}{(\varepsilon_a(k)-\varepsilon_i(k))(\varepsilon_a(k)-\varepsilon_j(k))} + 6i\sum_{i}^{occ}\sum_{a,b}^{inocc}\sum_{k}^{ZB}\frac{\Omega_{ia}(k)\Omega_{ab}(k)\Omega_{bi}(k)}{(\varepsilon_a(k)-\varepsilon_i(k))(\varepsilon_b(k)-\varepsilon_i(k))} \quad (4.29)$$

Comme dans le cas de polymères il est licite de considérer que k est un continuum, nous reformulons (4.29) en transformant la somme sur k en une intégrale dans la première zone de Brillouin :

1 Ces termes sont dits inter- et intra-bande selon la terminologie de Agrawal *et al.*[IV.2]. Cette terminologie a ses limites : la composante intra-bande contient des excitations entre bandes différentes. Mais la partie intra-bande contient moins d'éléments de transition dipolaire que la composante inter-bande.

$$\frac{\beta_{zzz}^{inter}}{(2N+1)} = -\frac{3ia}{\pi}\sum_{i,j}^{occ}\sum_{a}^{unocc}\int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} dk \frac{\Omega_{ia}(k)\Omega_{aj}(k)\Omega_{ji}(k)}{(\varepsilon_a(k)-\varepsilon_i(k))(\varepsilon_a(k)-\varepsilon_j(k))}$$
$$+\frac{3ia}{\pi}\sum_{i,j}^{occ}\sum_{a}^{unocc}\int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} dk \frac{\Omega_{ia}(k)\Omega_{ab}(k)\Omega_{bi}(k)}{(\varepsilon_a(k)-\varepsilon_i(k))(\varepsilon_b(k)-\varepsilon_i(k))} \qquad (4.30)$$

Cette expression, qui est la forme de la partie inter-bande de la première hyperpolarisabilité longitudinale par maille d'un polymère stéréorégulier, était intuitivement attendue à partir de l'expression (3.36). Elle ne fait intervenir que des excitations où le vecteur d'onde de la particule est conservé. Contrairement à la polarisabilité où seul ce type d'excitation contribue à la valeur totale, les hyperpolarisabilités possèdent aussi une composante intra-bande.

4.3.2. Partie intra-bande

Si i=j et/ou a=b, des termes supplémentaires apparaissent. A partir de (4.10) et de (4.27), la forme de la partie intra-bande de la première hyperpolarisabilité longitudinale par maille s'écrit :

$$\beta_{zzz}^{intra} = 6\sum_{i}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\sum_{k,k'}^{ZB}\frac{i\delta_{kk'}\Omega_{ia}(k)i\Omega_{ai}(k')\left[-i\frac{\partial}{\partial k}\delta_{k'k}\right]}{(\varepsilon_a(k)-\varepsilon_i(k))(\varepsilon_a(k')-\varepsilon_i(k'))}$$
$$-6\sum_{i}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\sum_{k,k'}^{ZB}\frac{i\delta_{kk'}\Omega_{ia}(k)\left[-i\frac{\partial}{\partial k'}\delta_{kk'}\right]i\Omega_{ai}(k')}{(\varepsilon_a(k)-\varepsilon_i(k))(\varepsilon_a(k')-\varepsilon_i(k'))} \qquad (4.31)$$

Nous pouvons réexprimer le premier terme de la composante intra-bande de la première hyperpolarisabilité longitudinale en utilisant le processus de dérivation d'un produit de fonctions :

$$6i\sum_{i}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\sum_{k,k'}^{ZB}\frac{\Omega_{ia}(k)\Omega_{ai}(k')\delta_{kk'}}{(\varepsilon_a(k)-\varepsilon_i(k))(\varepsilon_a(k')-\varepsilon_i(k'))}\left[\frac{\partial}{\partial k}\delta_{k'k}\right]$$
$$=6i\sum_{i}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\sum_{k,k'}^{ZB}\frac{\partial}{\partial k}\frac{\Omega_{ia}(k)\Omega_{ai}(k')\delta_{kk'}\delta_{k'k}}{(\varepsilon_a(k)-\varepsilon_i(k))(\varepsilon_a(k')-\varepsilon_i(k'))}$$
$$-6i\sum_{i}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\sum_{k,k'}^{ZB}\delta_{kk'}\delta_{k'k}\left[\frac{\partial}{\partial k}\frac{\Omega_{ia}(k)\Omega_{ai}(k')}{(\varepsilon_a(k)-\varepsilon_i(k))(\varepsilon_a(k')-\varepsilon_i(k'))}\right] \qquad (4.32)$$
$$-6i\sum_{i}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\sum_{k,k'}^{ZB}\frac{\Omega_{ia}(k)\Omega_{ai}(k')}{(\varepsilon_a(k)-\varepsilon_i(k))(\varepsilon_a(k')-\varepsilon_i(k'))}\delta_{k'k}\left[\frac{\partial}{\partial k}\delta_{kk'}\right]$$

Dans le second membre, le premier terme est nul. En effet, transformer la somme sur k du premier terme en intégrale (grâce à la continuité du vecteur d'onde k) et effectuer cette intégrale fournit une différence entre une fonction évaluée au point $+\pi/a$ et cette même fonction évaluée en $-\pi/a$. Comme ces deux points représentent un même point physique, la différence est nulle. Le troisième terme du second membre est égal (au signe près) à l'unique terme du premier membre. Nous pouvons réécrire (4.32) sous la forme :

$$\begin{aligned} &6i\sum_{i}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\sum_{k,k'}^{ZB}\frac{\Omega_{ia}(k)\Omega_{ai}(k')\delta_{kk'}}{(\varepsilon_a(k)-\varepsilon_i(k))(\varepsilon_a(k')-\varepsilon_i(k'))}\left[\frac{\partial}{\partial k}\delta_{k'k}\right] \\ &=-3i\sum_{i}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\sum_{k,k'}^{ZB}\delta_{kk'}\delta_{k'k}\left[\frac{\partial}{\partial k}\frac{\Omega_{ia}(k)\Omega_{ai}(k')\delta_{kk'}}{(\varepsilon_a(k)-\varepsilon_i(k))(\varepsilon_a(k')-\varepsilon_i(k'))}\right] \end{aligned} \tag{4.33}$$

Une transformation similaire est appliquée à la seconde partie de la composante intra-bande de la première hyperpolarisabilité, (4.31) se transforme ainsi en :

$$\begin{aligned} &\beta_{zzz}^{intra}=-3i\sum_{i}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\sum_{k,k'}^{ZB}\delta_{kk'} \\ &\left\{\frac{\partial}{\partial k}\left[\frac{\Omega_{ia}(k)\Omega_{ai}(k')}{(\varepsilon_a(k)-\varepsilon_i(k))(\varepsilon_a(k')-\varepsilon_i(k'))}\right]-\frac{\partial}{\partial k'}\left[\frac{\Omega_{ia}(k)\Omega_{ai}(k')}{(\varepsilon_a(k)-\varepsilon_i(k))(\varepsilon_a(k')-\varepsilon_i(k'))}\right]\right\} \end{aligned} \tag{4.34}$$

ou encore :

$$\begin{aligned} &\beta_{zzz}^{intra}=-3i\sum_{i}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\sum_{k,k'}^{ZB}\delta_{kk'}\delta_{k'k} \\ &\left\{\frac{\Omega_{ai}(k')}{(\varepsilon_a(k')-\varepsilon_i(k'))}\left[\frac{\partial}{\partial k}\frac{\Omega_{ia}(k)}{(\varepsilon_a(k)-\varepsilon_i(k))}\right]-\frac{\Omega_{ia}(k)}{(\varepsilon_a(k)-\varepsilon_i(k))}\left[\frac{\partial}{\partial k'}\frac{\Omega_{ai}(k')}{(\varepsilon_a(k')-\varepsilon_i(k'))}\right]\right\} \end{aligned} \tag{4.35}$$

Finalement nous obtenons :

$$\begin{aligned} \frac{\beta_{zzz}^{intra}}{(2N+1)}&=-\frac{3a}{2\pi}i\sum_{i}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}}dk\,\frac{\Omega_{ai}(k)}{(\varepsilon_a(k)-\varepsilon_i(k))}\left[\frac{\partial}{\partial k}\frac{\Omega_{ia}(k)}{(\varepsilon_a(k)-\varepsilon_i(k))}\right] \\ &+\frac{3a}{2\pi}i\sum_{i}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}}dk\,\frac{\Omega_{ia}(k)}{(\varepsilon_a(k)-\varepsilon_i(k))}\left[\frac{\partial}{\partial k}\frac{\Omega_{ai}(k)}{(\varepsilon_a(k)-\varepsilon_i(k))}\right] \end{aligned} \tag{4.36}$$

qui est la forme de la partie intra-bande de la première hyperpolarisabilité longitudinale par maille. Cette forme se réduit à celle proposée par Agrawal *et al.* dans le cas du modèle à deux bandes[IV.2].

4.4. Evaluation de la deuxième hyperpolarisabilité

Reprendre l'ensemble des équations de la méthode des perturbations indépendantes du temps et les transformer est bien entendu fastidieux. Pour simplifier on peut dériver uniquement les formules qui conduisent aux termes non nuls ((A72) et (A45) à (A48)). Malgré ce raccourci, les dérivations restent lourdes. Le résultat final que nous obtenons est :

$$\frac{\gamma_{zzzz}}{-8} = \sum_{i,j,k}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\sum_{k,k',k''}^{ZB} \frac{i\Omega_{ia}(k)i\Omega_{ak}(k')\delta_{k''k}\delta_{k'k''}\langle\phi_k(k')|z|\phi_j(k'')\rangle\langle\phi_j(k'')|z|\phi_i(k)\rangle}{(\varepsilon_i(k)-\varepsilon_a(k))(\varepsilon_k(k')-\varepsilon_a(k'))(\varepsilon_j(k'')-\varepsilon_a(k''))} \tag{4.37a}$$

$$-\sum_{i,j}^{occ}\sum_{a,b}^{inocc}\sum_{k,k',k''}^{ZB} \frac{i\Omega_{ia}(k)\langle\phi_a(k)|z|\phi_b(k')\rangle\delta_{kk'}i\Omega_{bj}(k')\langle\phi_j(k')|z|\phi_i(k'')\rangle\delta_{k'k''}}{(\varepsilon_i(k)-\varepsilon_a(k))(\varepsilon_j(k')-\varepsilon_b(k'))(\varepsilon_j(k'')-\varepsilon_a(k''))} \tag{4.37b}$$

$$-\sum_{i,j}^{occ}\sum_{a,b}^{inocc}\sum_{k,k',k''}^{ZB} \frac{i\Omega_{ia}(k)\langle\phi_a(k')|z|\phi_b(k'')\rangle\delta_{k'k''}i\Omega_{bj}(k'')\langle\phi_j(k')|z|\phi_i(k)\rangle\delta_{k'k}}{(\varepsilon_i(k)-\varepsilon_a(k))(\varepsilon_j(k'')-\varepsilon_b(k''))(\varepsilon_j(k')-\varepsilon_a(k'))} \tag{4.37c}$$

$$+\sum_{i}^{occ}\sum_{a,b,c}^{inocc}\sum_{k,k',k''}^{ZB} \frac{i\Omega_{ia}(k)\delta_{kk'}\langle\phi_a(k)|z|\phi_b(k')\rangle\langle\phi_b(k')|z|\phi_c(k'')\rangle i\delta_{k''k'}\Omega_{ci}(k'')}{(\varepsilon_i(k)-\varepsilon_a(k))(\varepsilon_i(k')-\varepsilon_b(k'))(\varepsilon_i(k'')-\varepsilon_c(k''))} \tag{4.37d}$$

$$-\sum_{i,j}^{occ}\sum_{a,b}^{inocc}\sum_{k,k',k'',k'''}^{ZB} \frac{i\Omega_{ia}(k)\delta_{kk'}i\Omega_{aj}(k')\delta_{k'k''}i\Omega_{jb}(k'')\delta_{k''k'''}i\Omega_{bi}(k''')\delta_{k'''k}}{(\varepsilon_i(k)-\varepsilon_a(k))(\varepsilon_i(k''')-\varepsilon_b(k'''))(\varepsilon_j(k')-\varepsilon_a(k'))} \tag{4.37e}$$

Comme nous l'avons fait pour β_{zzz}, nous décrivons d'abord la composante inter-bande où tous les éléments de la matrice dipolaire sont remplacés par les forces de transition dipolaire correspondantes. Ensuite, nous évaluons la partie intra-bande où interviennent les dérivées des fonctions δ de Kronecker.

4.4.1. Partie inter-bande

La substitution du premier terme de la partie droite de l'égalité (4.10) dans (4.37) nous conduit à :

$$\frac{\gamma^{inter}_{zzzz}}{-8} = \sum_{i,j,k}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\sum_{k,k',k''}^{ZB} \frac{i\Omega_{ia}(k)i\Omega_{ak}(k')\delta_{k''k}\delta_{k'k''}i\delta_{k'k''}\Omega_{kj}(k'',k')i\delta_{k'k}\Omega_{ji}(k',k)}{(\varepsilon_i(k)-\varepsilon_a(k))(\varepsilon_k(k')-\varepsilon_a(k'))(\varepsilon_j(k'')-\varepsilon_a(k''))} \tag{4.38a}$$

$$-\sum_{i,j}^{occ}\sum_{a,b}^{inocc}\sum_{k,k',k''}^{ZB} \frac{i\Omega_{ia}(k)\delta_{k'k''}i\Omega_{ab}(k,k')\delta_{kk'}i\Omega_{bj}(k')i\delta_{k'k}\Omega_{ji}(k',k)}{(\varepsilon_i(k)-\varepsilon_a(k))(\varepsilon_j(k')-\varepsilon_b(k'))(\varepsilon_j(k'')-\varepsilon_a(k''))} \tag{4.38b}$$

$$-\sum_{i,j}^{occ}\sum_{a,b}^{inocc}\sum_{k,k',k''}^{ZB} \frac{i\Omega_{ia}(k)i\delta_{k'k''}\Omega_{ab}(k',k'')\delta_{k'k''}i\Omega_{bj}(k'')i\delta_{k'k}i\Omega_{ji}(k',k)\delta_{k'k}}{(\varepsilon_i(k)-\varepsilon_a(k))(\varepsilon_j(k'')-\varepsilon_b(k''))(\varepsilon_j(k')-\varepsilon_a(k'))} \tag{4.38c}$$

$$+\sum_{i}^{occ}\sum_{a,b,ck,k',k''}^{inocc}\sum^{ZB}\frac{i\Omega_{ia}(k)\delta_{kk'}i\Omega_{ab}(k)\delta_{kk'}i\Omega_{bc}(k)\delta_{k''k'}i\delta_{k''k'}\Omega_{ci}(k'')}{(\varepsilon_i(k)-\varepsilon_a(k))(\varepsilon_i(k')-\varepsilon_b(k'))(\varepsilon_i(k'')-\varepsilon_c(k''))} \tag{4.38d}$$

$$-\sum_{i,j}^{occ}\sum_{a,b}^{inocc}\sum_{k,k',k'',k'''}^{ZB}\frac{i\Omega_{ia}(k)\delta_{kk'}i\Omega_{aj}(k')\delta_{k'k''}i\Omega_{jb}(k'')\delta_{k''k'''}i\Omega_{bi}(k''')\delta_{k'''k}}{(\varepsilon_i(k)-\varepsilon_a(k))(\varepsilon_i(k''')-\varepsilon_b(k'''))(\varepsilon_j(k')-\varepsilon_a(k'))} \tag{4.38e}$$

Après élimination des fonctions de Kronecker, nous procédons au passage à l'indice k continu en transformant la somme sur k en intégrale. La partie inter-bande s'écrit alors :

$$\begin{aligned}
\frac{\gamma^{inter}}{-8(2N+1)} = &+\frac{a}{2\pi}\sum_{i,j,k}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}}dk\frac{\Omega_{ia}(k)\Omega_{ak}(k)\Omega_{kj}(k)\Omega_{ji}(k)}{(\varepsilon_i(k)-\varepsilon_a(k))(\varepsilon_j(k)-\varepsilon_a(k))(\varepsilon_k(k)-\varepsilon_a(k))}\\
&-\frac{a}{2\pi}\sum_{i,j}^{occ}\sum_{a,b}^{inocc}\int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}}dk\frac{\Omega_{ia}(k)\Omega_{ab}(k)\Omega_{bj}(k)\Omega_{ji}(k)}{(\varepsilon_i(k)-\varepsilon_a(k))(\varepsilon_j(k)-\varepsilon_a(k))(\varepsilon_j(k)-\varepsilon_b(k))}\\
&-\frac{a}{2\pi}\sum_{i,j}^{occ}\sum_{a,b}^{inocc}\int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}}dk\frac{\Omega_{ia}(k)\Omega_{ab}(k)\Omega_{bj}(k)\Omega_{ji}(k)}{(\varepsilon_i(k)-\varepsilon_a(k))(\varepsilon_i(k)-\varepsilon_b(k))(\varepsilon_j(k)-\varepsilon_b(k))}\\
&+\frac{a}{2\pi}\sum_{i}^{occ}\sum_{a,b,c}^{inocc}\int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}}dk\frac{\Omega_{ia}(k)\Omega_{ab}(k)\Omega_{bc}(k)\Omega_{ci}(k)}{(\varepsilon_i(k)-\varepsilon_a(k))(\varepsilon_i(k)-\varepsilon_b(k))(\varepsilon_i(k)-\varepsilon_c(k))}\\
&-\frac{a}{2\pi}\sum_{i,j}^{occ}\sum_{a,b}^{inocc}\int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}}dk\frac{\Omega_{ia}(k)\Omega_{aj}(k)\Omega_{jb}(k)\Omega_{bi}(k)}{(\varepsilon_i(k)-\varepsilon_a(k))(\varepsilon_i(k)-\varepsilon_b(k))(\varepsilon_j(k)-\varepsilon_a(k))}
\end{aligned} \tag{4.39}$$

La recherche de la partie inter-bande de la deuxième hyperpolarisabilité est relativement aisée et sa forme finale est intuitivement attendue à partir de la forme de $\vec{\vec{\gamma}}$ d'une molécule.

4.4.2. Partie intra-bande

Les différents termes qui composent (4.37) ne contribuent pas tous à la partie intra-bande, ainsi le terme (4.37e) ne contient aucun élément de transition dipolaire entres bandes de même type (occupée-inoccupée). Donc seuls les termes (4.37a-4.37d) contribuent à la partie intra-bande. Mais ces différents termes contiennent deux éléments de matrice dipolaires où les orbitales cristallines peuvent être identiques. Chacun de ces termes donne trois composantes à la partie intra-bande. Nous évaluons d'abord (I) les termes produits si deux orbitales seulement sont identiques (ces termes contiennent une dérivée), puis (II) les termes où les deux éléments de transition dipolaire responsables de l'apparition de termes intra-bande correspondent à deux

orbitales identiques (ces termes contiennent deux dérivées). Par notre technique, le résultat final est:

$$\frac{\gamma_{zzzz}^{intra[I]}}{-8(2N+1)} = +\frac{a}{2\pi}\sum_{i,j}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} dk \frac{\Omega_{ji}(k)\Omega_{aj}(k)}{(\varepsilon_i(k)-\varepsilon_a(k))(\varepsilon_j(k)-\varepsilon_a(k))}\left[\frac{\partial}{\partial k}\frac{\Omega_{ia}(k)}{(\varepsilon_i(k)-\varepsilon_a(k))}\right]$$

$$-\frac{a}{2\pi}\sum_{i,j}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} dk \frac{\Omega_{ia}(k)\Omega_{ji}(k)}{(\varepsilon_i(k)-\varepsilon_a(k))(\varepsilon_j(k)-\varepsilon_a(k))}\left[\frac{\partial}{\partial k}\frac{\Omega_{aj}(k)}{(\varepsilon_j(k)-\varepsilon_a(k))}\right]$$

$$+\frac{a}{2\pi}\sum_{i}^{occ}\sum_{a,b}^{inocc}\int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} dk \frac{\Omega_{ia}(k)\Omega_{ab}(k)}{(\varepsilon_i(k)-\varepsilon_a(k))(\varepsilon_i(k)-\varepsilon_b(k))}\left[\frac{\partial}{\partial k}\frac{\Omega_{bi}(k)}{(\varepsilon_i(k)-\varepsilon_b(k))}\right] \quad (4.40)$$

$$-\frac{a}{2\pi}\sum_{i}^{occ}\sum_{a,b}^{inocc}\int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} dk \frac{\Omega_{bi}(k)\Omega_{ab}(k)}{(\varepsilon_i(k)-\varepsilon_a(k))(\varepsilon_i(k)-\varepsilon_b(k))}\left[\frac{\partial}{\partial k}\frac{\Omega_{ia}(k)}{(\varepsilon_i(k)-\varepsilon_a(k))}\right]$$

Tous les termes où apparaissent deux dérivées (ces termes sont obtenus si i=j=k dans (4.37a); i=j et a=b dans (4.37b) et (4.37c); a=b=c dans (4.37d)) donnent une seule contribution :

$$\frac{\gamma_{zzzz}^{intra[II]}}{-8(2N+1)} = -\frac{a}{2\pi}\sum_{i}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} dk \frac{1}{(\varepsilon_i(k)-\varepsilon_a(k))}\left[\frac{\partial}{\partial k}\frac{\Omega_{ai}(k)}{(\varepsilon_i(k)-\varepsilon_a(k))}\right]\left[\frac{\partial}{\partial k}\frac{\Omega_{ia}(k)}{(\varepsilon_i(k)-\varepsilon_a(k))}\right] \quad (4.41)$$

Comme on le constate, l'évaluation des termes intra-bande est complexe. Ces termes n'ont été déduits que par de laborieuses et minutieuses dérivations mathématiques. Dans le chapitre suivant, nous appliquons ces différentes expressions au cas d'un polymère qui ne contient que deux bandes.

Chapitre 5 : Applications

Dans ce dernier chapitre, nous testons les formules des (hyper)polarisabilités déduites dans le cadre des approches oligomère et polymère exposées dans les chapitres précédents. Nous considérons que la cohérence des résultats obtenus par ces deux techniques apporte une indication de la validité de notre technique polymère. C'est par cet accord entre les deux procédés, que nous inférons l'exactitude des résultats et développements proposés précédemment.

Les chimistes théoriciens testent leurs techniques en utilisant des cas modèles, nous n'échappons pas ici à cette règle : nos calculs appliquent les approximations de Hückel et de Pariser-Parr-Pople à des polymères simples (du type polyacétylène). Nous avons ainsi sélectionné des composés présentant d'importantes réponses optiques non linéaires. Comme nous travaillons avec des approximations qui ne considèrent que les électrons π, les résultats présentés ci-après ne doivent pas être interprétés comme des déterminations quantitatives de polarisabilité ou d'hyperpolarisabilités. Toutefois, nos différentes évaluations nous autorisent à caractériser l'évolution, avec la taille du système, des (hyper)polarisabilités par maille d'oligomères. De plus, grâce aux formules polymères, nous pouvons étudier quelques-uns des principaux paramètres qui influencent l'amplitude des réponses optiques linéaires et non linéaires. Par exemple, au paragraphe 5.2.2., nous analysons les variations de la première hyperpolarisabilité d'un polymère suite à la décroissance du degré d'asymétrie par rapport au centre de la molécule (chute de la première hyperpolarisabilité) et à l'apparition d'une large délocalisation électronique (augmentation de la première hyperpolarisabilité). Ces deux phénomènes antagonistes apparaissent simultanément.

Afin de permettre la comparaison entre les résultats polymères et les résultats oligomères, nous devons calculer les valeurs de la polarisabilité et des hyperpolarisabilités par maille lors de nos évaluations sur des systèmes finis (la polarisabilité d'un système infini étant strictement infinie, celle-ci est toujours donnée par maille, *cfr.* chapitre 4). De plus le phénomène de saturation en fonction de la taille du système est ainsi observable sur un graphe. Une manière directe d'obtenir une propriété par maille est de diviser la valeur déterminée pour cette propriété par le nombre de mailles du système. Par exemple, pour la deuxième hyperpolarisabilité, nous écrivons :

$$\Delta\gamma_{zzzz}(N) = \frac{\gamma_{zzzz}(N)}{N} \qquad (5.1)$$

où N est le nombre de mailles. L'autre approche, celle que nous avons utilisée dans ce travail, consiste à chiffrer la valeur par maille grâce à la différence entre les résultats des calculs effectués pour deux oligomères consécutifs :

$$\Delta\gamma_{zzzz}(N) = \gamma_{zzzz}(N) - \gamma_{zzzz}(N-1) \qquad (5.2)$$

Cette technique a l'avantage de minimiser les effets de bouts de chaîne; la saturation est ainsi atteinte plus rapidement.

Ce chapitre est scindé en deux paragraphes. Le premier décrit les calculs effectués en méthode PPP sur des oligomères de taille croissante; nous y testons la validité des différentes approximations et simplifications décrites dans le chapitre 3 pour l'évaluation de la seconde hyperpolarisabilité de grands systèmes finis. Dans le second paragraphe nous dérivons d'abord les formules polymères des (hyper)polarisabilités en méthode de Hückel dans le cas du modèle à deux bandes. Ensuite, nous appliquons ces formules pour différents paramètres caractéristiques du polymère considéré. Nous interprétons les évolutions de la polarisabilité et des hyperpolarisabilités longitudinales par maille du système infini en fonction de ces paramètres.

5.1. Résultats oligomères en méthode PPP

Afin de quantifier les effets de la délocalisation électronique le long du squelette du polymère, sur l'amplitude de la deuxième hyperpolarisabilité par maille, nous présentons, des résultats obtenus sur de grandes chaînes modèles possédant différents degrés d'alternance de densité électronique. Nous caractérisons aussi l'évolution des différentes composantes (simples et doubles excitations) et nous testons la validité des approximations présentées au chapitre 3 (Nakano, Pierce et 3-états).

Les oligomères de polyacétylène, sont décrits par des paramètres standards : les doubles liaisons ont une longueur de 1.36Å et les simples liaisons une longueur de 1.44Å. Tous les angles CCC sont fixés à 124°. Ces paramètres concordent avec l'alternance expérimentale des longueurs de liaisons (0.08Å [V.1]).

L'approximation PPP décrite au chapitre 1 ne prend en compte que les électrons π. Elle sera d'autant plus valable que ceux-ci contribuent principalement à la valeur de la deuxième hyperpolarisabilité. Le polyacétylène a été choisi pour cette raison.

La paramétrisation de Ohno (1.54) a été choisie pour évaluer les intégrales de répulsion électronique. Pour les intégrales de résonance (β), les deux paramétrisations présentées au chapitre 1 ont été utilisées: celle de Pariser et Parr (1.55) et celle de Tavan et

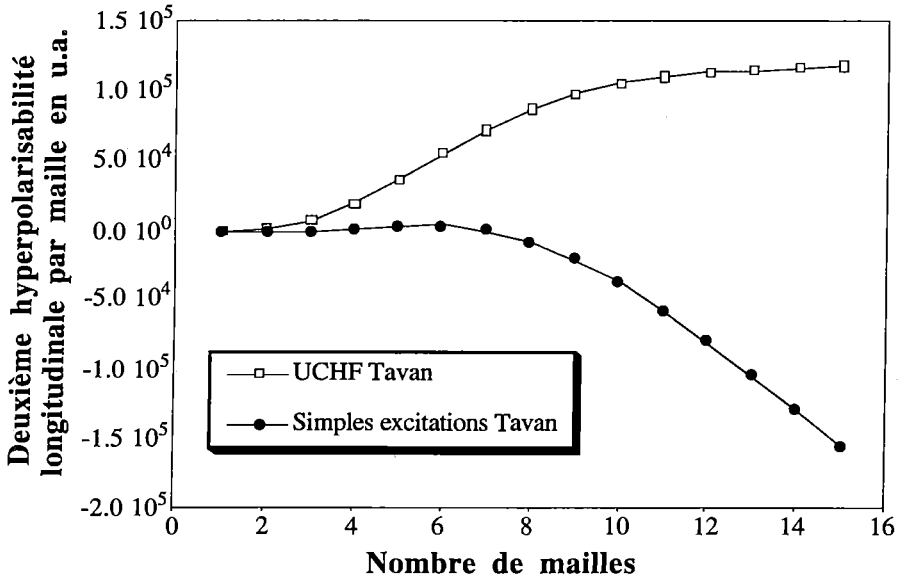
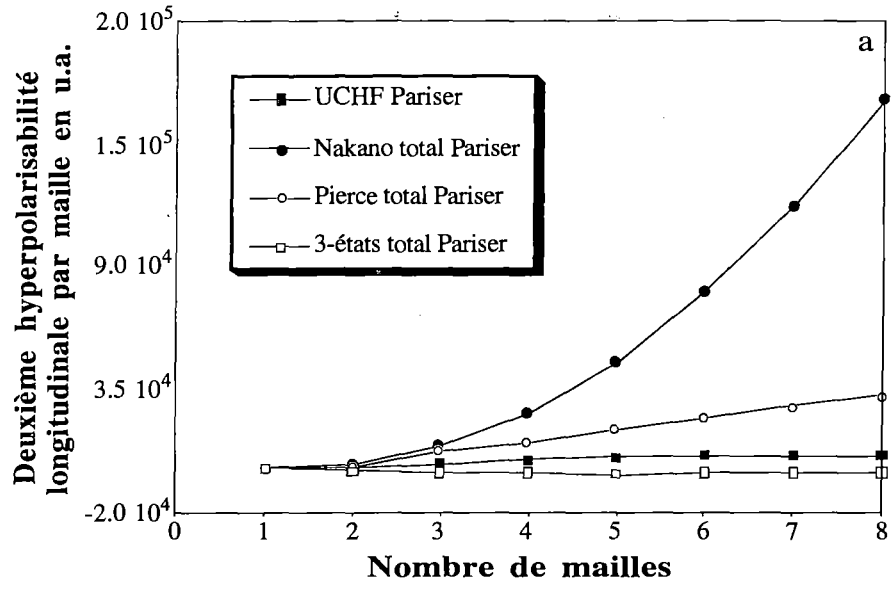
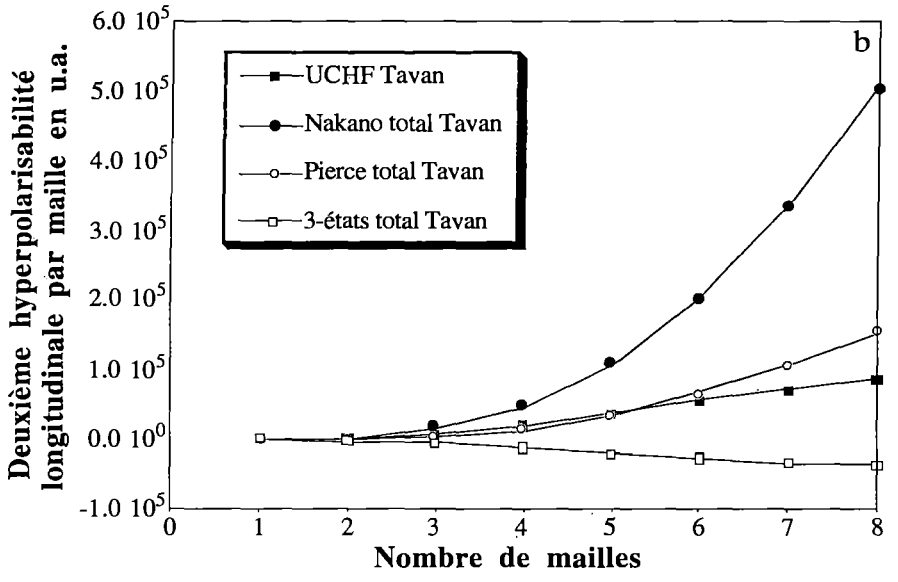
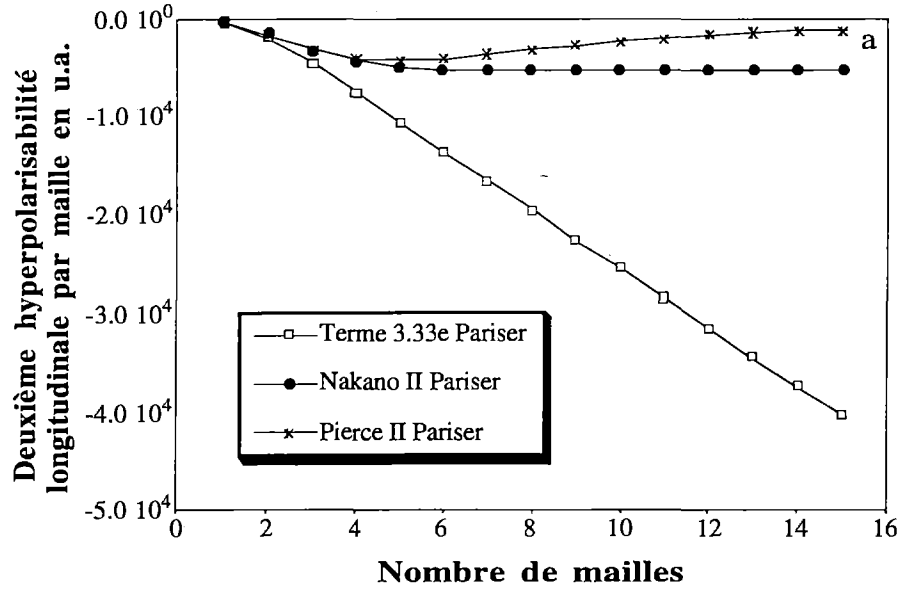


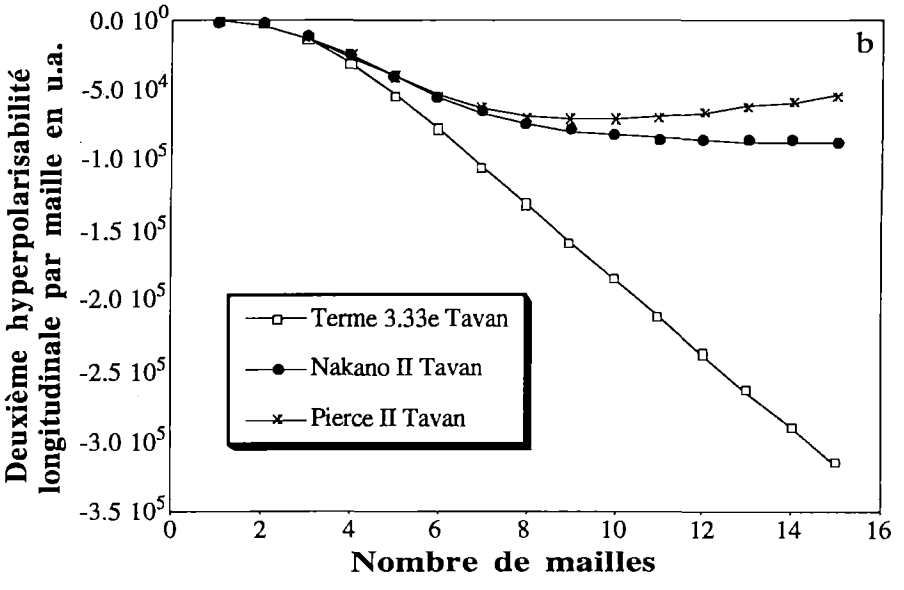
Figure V-1 : Evolution avec la longueur de la chaîne de la deuxième hyperpolarisabilité longitudinale par maille de chaîne de polyacétylène en méthode UCHF et en méthode UCHF où les doubles excitations ne sont pas considérées. (Paramétrisation de Tavan).



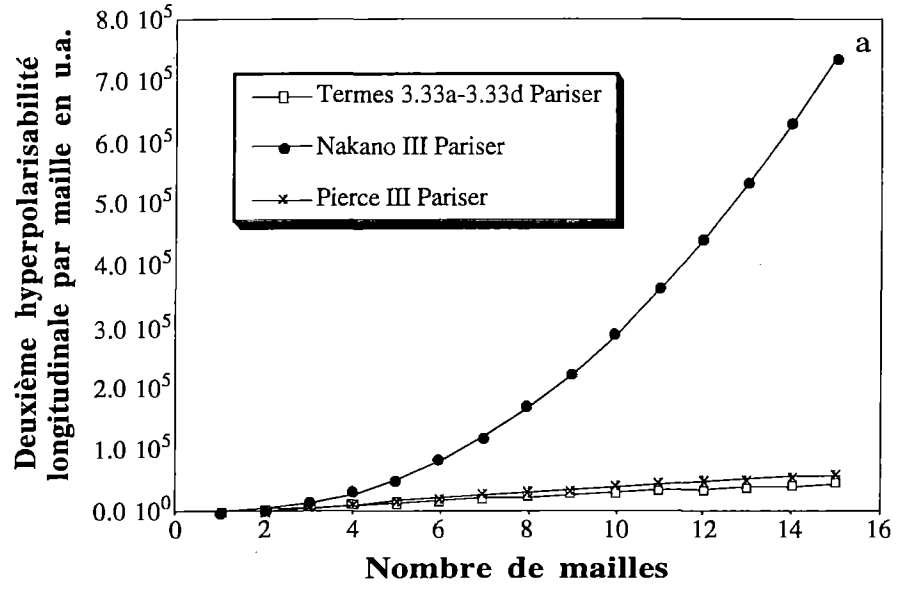


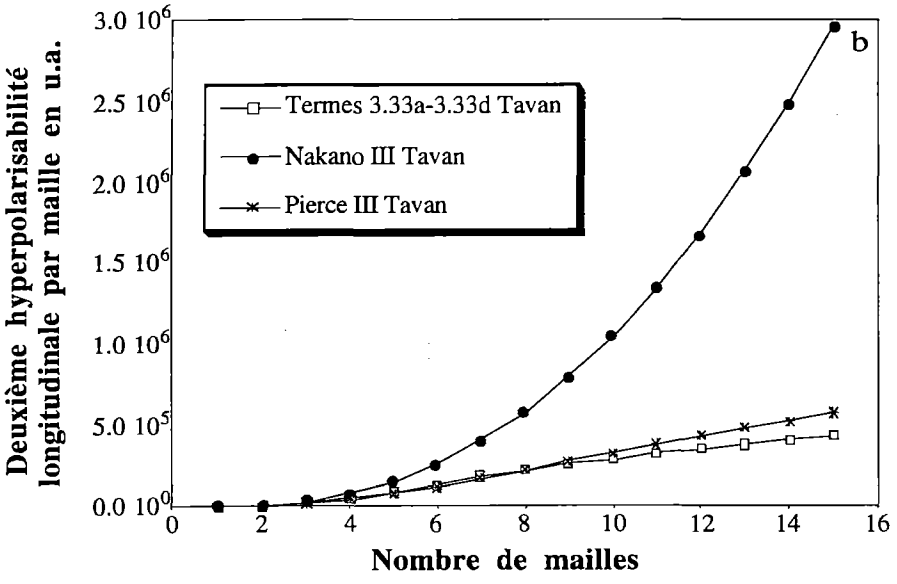
<u>Figures V-2 a et b</u> : Comparaison de l'évolution avec la longueur de la chaîne de la deuxième hyperpolarisabilité longitudinale par maille de chaîne de polyacétylène selon les approches UCHF, de Nakano, de Pierce et 3-états. (Paramétrisations de Pariser (a) ou Tavan (b)).





<u>Figures V-3 a et b</u> : Comparaison de l'évolution avec la longueur de la chaîne des contributions de γ(II) à la deuxième hyperpolarisabilité longitudinale par maille de chaîne de polyacétylène selon les approches UCHF, de Nakano et de Pierce. (Paramétrisations de Pariser (a) ou Tavan (b)).





Figures V-4 a et b : Comparaison de l'évolution avec la longueur de la chaîne des contributions de γ(III) à la deuxième hyperpolarisabilité longitudinale par maille de chaîne de polyacétylène selon les approches UCHF, de Nakano et de Pierce. (Paramétrisations de Pariser (a) ou Tavan (b)).

Schulten (1.56). Cette dernière a été optimisée pour obtenir un bon accord entre les valeurs expérimentales et théoriques des spectres d'excitation électronique de chaînes de polyènes. Ces paramétrisations influencent l'alternance des densités électroniques (la formule de Pariser et Parr provoque une alternance plus forte que celle de Tavan et Schulten) et donc la deuxième hyperpolarisabilité.

A la figure V-1, nous observons le comportement caractéristique de $\Delta\gamma_{zzzz}(N)$ en fonction de la taille du système (courbe à carrés vides) : croissance pour les petits systèmes suivie d'une saturation vers une valeur asymptotique. Quand la chaîne s'allonge, le comportement de la deuxième hyperpolarisabilité UCHF par maille est incorrect si nous négligeons les termes provenant des états doublement excités. La figure V-1 démontre la non cohérence en taille de la deuxième hyperpolarisabilité par maille lorsque nous ne considérons que les simples excitations (courbe à disques pleins).

Les évolutions de $\Delta\gamma_{zzzz}(N)$ obtenues par les approches UCHF, Nakano, Pierce et 3-états sont représentées aux figures V-2a et V-2b dans les deux paramétrisations. Alors que le modèle à 3-états ne reproduit pas le signe correct, le modèle de Pierce s'accorde avec la courbe UCHF pour les plus petites chaînes dans la paramétrisation de Tavan et Schulten. En d'autres mots, pour les systèmes plus faiblement alternants (c'est-à-dire probablement plus intéressants pour des applications d'optique non linéaire), l'approximation de Pierce appliquée à la procédure UCHF fournit des résultats en bon accord avec la procédure UCHF complète pour des systèmes de moins de 16 atomes de carbone. Au contraire l'approximation proposée par Nakano diverge rapidement, vu la mauvaise prise en compte de la cohérence en taille (*cfr.* chapitre 3, formule (3.40)).

Nous avons aussi comparé l'évolution des termes γ(II) et γ(III) (*cfr.* (3.33e) et (3.33a-d)) UCHF, de Nakano et de Pierce. Comme les figures V-3a et V-3b le montrent dans le cas de γ(II), la concordance entre les différentes courbes (qui n'est de mise que pour les très petites chaînes) est meilleure pour le système le plus conjugué. L'accord entre les modèles de Pierce et de Nakano est particulièrement bon pour des chaînes contenant moins de 20 atomes de carbone. Ψ_e étant totalement délocalisée sur la chaîne infinie, le terme γ(II) de Pierce tend vers zéro pour de très longues chaînes. Le terme II de Nakano présente un comportement correct (cohérent en taille) lorsque N tend vers l'infini. Les figures V-4a et V-4b détaillent la partie III de $\Delta\gamma_{zzzz}(N)$. Elle augmente linéairement avec la taille du système et est ainsi clairement non cohérente en taille. La pente varie d'un modèle à l'autre : importante dans le modèle de Nakano, elle est légèrement plus faible dans l'approximation de Pierce par rapport à la méthode UCHF. Alors que, pour la technique UCHF, les parties non cohérentes en taille de (3.33a-3.33d) et (3.33e) se compensent exactement, les termes III de Nakano et Pierce (respectivement : (3.40c) et (3.43c)) ne trouvent plus leur contrepartie. Ainsi, pour de grands systèmes les approximations de Pierce et de Nakano ne paraissent pas intéressantes.

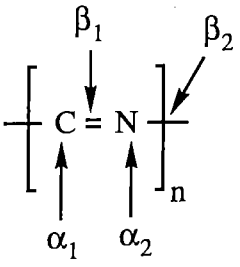


Figure V-5 : Polymère considéré où α_1 et α_2 sont les intégrales de Coulomb et β_1 et β_2 sont les intégrales de résonance.

Nous en concluons que les différentes approximations étudiées ne sont justifiées que lors de l'étude de petites chaînes. De plus, elles sont mieux adaptées au traitement de systèmes peu alternants. La simplification des expressions et la suppression de termes dans les sommes sur les états excités peuvent altérer la balance des termes non cohérents en taille et mener à un comportement erroné de la seconde hyperpolarisabilité par maille avec la taille du système. Les techniques polymères doivent donc se baser sur les composantes exactes pour donner un résultat fiable (non infini). De plus, comme la saturation est seulement atteinte pour de grands oligomères, de nombreux calculs oligomères sont nécessaires pour déterminer la seconde hyperpolarisabilité longitudinale par maille d'un système infini. En conséquence, le développement d'une technique polymère où le résultat asymptotique est obtenu à l'aide d'un seul calcul, semble utile sinon indispensable.

5.2. Résultats Hückel

Dans ce paragraphe, nous menons à bien une comparaison entre la technique oligomère et la technique polymère, confortant ainsi la validité de notre technique polymère. A cette fin, nous effectuons la dérivation analytique complète de la forme de la polarisabilité et des hyperpolarisabilités d'un polymère linéaire (figure V-5) en méthode de Hückel dans le cas d'un polymère à deux bandes. Nous appliquons les formules ainsi déduites aux polymères, confrontons les résultats chiffrés avec ceux obtenus pour de grands oligomères et étudions l'influence des paramètres structuraux sur la polarisabilité et les hyperpolarisabilités de chaînes finies et infinies.

5.2.1. Dérivation analytique de la forme de α_{zz}, β_{zzz}, γ_{zzzz} par maille d'un polymère stéréorégulier simple

Le polymère modèle considéré est de structure simple. Il est représenté à la figure V-5. Son choix est inspiré d'une part par la facilité relative de calcul (deux électrons π par maille, donc seulement deux bandes d'énergie avec la technique de Hückel) et d'autre part par les calculs de Cojan *et al*.[V.2] et Agrawal *et al.*[V.3-V.4] qui offrent une possibilité de comparaison. Nous avons choisi un polymère hétéronucléaire possédant une alternance de liaison pour éviter l'existence d'un centre de symétrie qui annulerait la première hyperpolarisabilité. Toutefois, bien qu'elles soient caractérisées par deux paramètres différents, nous considérons toutes les liaisons comme présentant une longueur identique. "a" qui est la longueur de la maille, est donc égale au double de la longueur d'une liaison. Comme nous étudions un système à deux bandes, les formules polymères se simplifient : nous ne testons

donc nos formules que dans le cas particulier du modèle à deux bandes (extension du modèle à deux niveaux en orbitales moléculaires).

L'obtention de la polarisabilité et des hyperpolarisabilités nécessite la connaissance des forces de transition dipolaire et des énergies orbitalaires. La forme analytique de l'énergie et des coefficients LCAO doit donc être recherchée en premier.

5.2.1.1. Energie

Par les règles de Hückel (1.45, 1.47-1.49) l'équation (1.46) nous conduit au système d'équations :

$$(\alpha_1 - \varepsilon)C_1(k) + (\beta_1 + \beta_2 e^{-ika})C_2(k) = 0 \tag{5.3}$$

$$(\beta_1 + \beta_2 e^{ika})C_1(k) + (\alpha_2 - \varepsilon)C_2(k) = 0 \tag{5.4}$$

Le déterminant séculaire qui doit être nul pour éviter les solutions triviales (non physiques), prend la forme :

$$\begin{vmatrix} \alpha_1 - \varepsilon & \beta_1 + \beta_2 e^{-ika} \\ \beta_1 + \beta_2 e^{ika} & \alpha_2 - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \tag{5.5}$$

La résolution de ce déterminant nous mène à l'expression de l'énergie de chacune des (deux) bandes en fonction du vecteur d'onde k. La relation de dispersion est :

$$\varepsilon = \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{(\alpha_1 + \alpha_2)^2 + 4(\beta_1^2 + \beta_2^2 + 2\beta_1\beta_2\cos(ka)) - 4\alpha_1\alpha_2} = 0 \tag{5.6}$$

$$\varepsilon = \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2} \pm \beta_2\sqrt{\frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2}{4\beta_2^2} + \left(\frac{\beta_1}{\beta_2}\right)^2 + 1 + 2\frac{\beta_1}{\beta_2}\cos(ka)} = 0 \tag{5.7}$$

Des définitions similaires à celles proposées par Cojan *et al.*[V.2-V.4], par André *et al.*[V.5] et par Champagne *et al.*[V.6] permettent d'alléger le formalisme :

$$K = \frac{\beta_1}{\beta_2} \tag{5.8}$$

$$\mu = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)}{2\beta_2} \tag{5.9}$$

$$\lambda = \frac{(\alpha_1 + \alpha_2)}{2\beta_2} \tag{5.10}$$

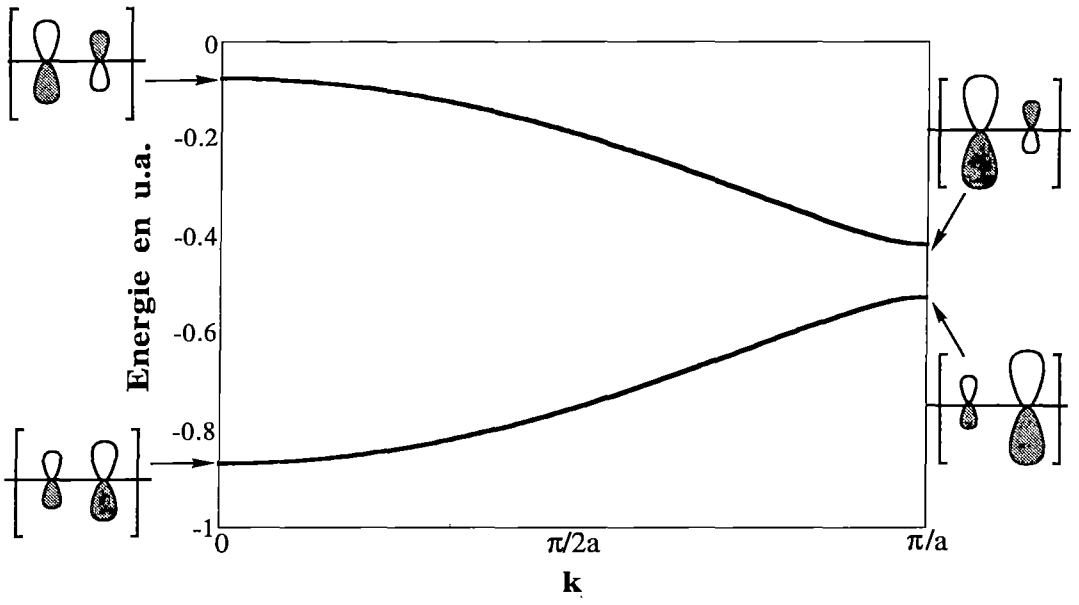


Figure V-6 : Structure de bande pour une chaîne hétéroatomique linéaire caractérisée par K=1.14 et μ=-0.258. L'atome le plus électronégatif occupe la position droite dans la maille.

$$\omega(k) = K + e^{-ika} \tag{5.11}$$

$$\omega^*(k) = K + e^{ika} \tag{5.12}$$

$$|\omega(k)|^2 = 1 + K^2 + 2K\cos(ka) \tag{5.13}$$

$$\zeta(k) = \sqrt{\left(\mu^2 + |\omega(k)|^2\right)} \tag{5.14}$$

Nous accédons ainsi à une forme concise de l'énergie :

$$\varepsilon = \beta_2\lambda \pm \beta_2\sqrt{\mu^2 + K^2 + 1 + 2K\cos(ka)} \tag{5.15}$$

$$\varepsilon = \beta_2\lambda \pm \beta_2\zeta(k) \tag{5.16}$$

Comme la bande de valence doit posséder une énergie plus faible que la bande de conduction, le signe positif s'applique à la bande de valence et le signe négatif à celle de conduction. Nous représentons la structure de bande et des schémas qualitatifs des orbitales cristallines aux points de haute symétrie de la première zone de Brillouin, à la figure V-6. Lors des évaluations numériques présentées dans cette section nous avons utilisé les paramètres suivants : α_1=-11.54eV et α_2=-14.12eV qui correspondent respectivement, à des atomes de carbone et d'azote. Pour les intégrales à deux centres, nous avons choisi β_1=-5.7eV et β_2=-5.0eV qui décrivent une alternance de densité électronique similaire à celle du polyacétylène. Comme longueur de maille, nous avons choisi arbitrairement la valeur de 2Å. Les définitions (5.8) et (5.9) nous permettent d'écrire : μ=–0.258 , K=1.14 . La forme de la structure de bande obtenue (figure V-6) est conforme à celle attendue pour un polymère de type polyacétylénique[V.6]. D'autre part, nous remarquons, d'après (5.15), que plus l'alternance de liaison (K) augmente ou (et) plus les noyaux ont des électronégativités différentes (μ), plus le polymère possède un caractère isolant : augmentation de la largeur de la bande interdite. De plus, dans ce cas les bandes s'aplatissent; un système fortement alternant possédant un effet de dispersion moins important.

5.2.1.2. Coefficients LCAO

Une première relation nous donne la valeur relative des coefficients LCAO. Elle est obtenue par une des deux équations du système séculaire. Nous choisissons arbitrairement la première (5.3) ,

$$(\alpha_1 - \varepsilon)C_1(k) + (\beta_1 + \beta_2 e^{-ika})C_2(k) = 0 \tag{5.17}$$

et en substituant l'énergie par sa valeur en (5.16) nous obtenons :

	OA 1 bande de valence	OA 2 bande de valence	OA 1 bande de conduct.	OA 2 bande de conduct.
point Γ	0.44015	0.55985	0.55985	0.44015
point H	0.06053	0.93946	0.93946	0.06053

Table V-1 : Carré des coefficients LCAO en méthode de Hückel avec μ=-0.258 et K=1.14. L'indice 1 désigne dans notre cas le carbone et l'indice 2 l'azote.

$$(\alpha_1 - \beta_2\lambda \mp \beta_2\zeta(k))C_1(k) = -\beta_2\left(K + e^{-ika}\right)C_2(k) \tag{5.18}$$

$$(\mu\beta_2 \mp \beta_2\zeta(k))C_1(k) = -\beta_2\left(K + e^{-ika}\right)C_2(k) \tag{5.19}$$

$$(\mu \mp \zeta(k))C_1(k) = -\left(K + e^{-ika}\right)C_2(k) \tag{5.20}$$

Avec l'aide de (5.11), nous avons :

$$(\mu \mp \zeta(k))C_1(k) = -\omega(k)C_2(k) \tag{5.21}$$

Cette dernière équation impose les deux égalités suivantes, où X est inconnue :

$$C_1(k) = X(-\omega(k)) \tag{5.22}$$

$$C_2(k) = X(\mu \mp \zeta(k)) \tag{5.23}$$

Une seconde relation, nécessaire pour obtenir la valeur absolue des coefficients LCAO, provient de la condition de normalisation de la fonction d'onde (monoélectronique) qui, vu l'orthonormalité des orbitales atomiques (1.45), peut s'exprimer comme :

$$|C_1(k)|^2 + |C_2(k)|^2 = 1 \tag{5.24}$$

Par substitution de (5.23) et (5.22) dans (5.24),

$$\frac{1}{X^2} = |\omega(k)|^2 + (\mu \mp \zeta(k))^2 \tag{5.25}$$

nous obtenons les coefficients LCAO,

$$C_1(k) = \frac{-\omega(k)}{\sqrt{\left[(\mu \mp \zeta(k))^2 + |\omega(k)|^2\right]}} \tag{5.26}$$

$$C_2(k) = \frac{\mu \mp \zeta(k)}{\sqrt{\left[(\mu \mp \zeta(k))^2 + |\omega(k)|^2\right]}} \tag{5.27}$$

où les signes négatifs se rapportent à la bande de valence et les signes positifs à la bande de conduction. Il est aisé de calculer les charges atomiques. Elles sont proportionnelles au carré du module des coefficients LCAO. Aux deux points de haute symétrie : $\Gamma(k = 0)$ et $H(k = \pm\pi/a)$ les orbitales cristallines sont purement réelles et les charges deviennent égales au double du carré des coefficients LCAO. Utilisant les mêmes paramètres que ceux décrits précédemment, nous calculons grâce à (1.23) les carrés des coefficients LCAO (la notion de charge n'est applicable que pour la bande de valence) à la table V-1. En toute logique, pour la bande de valence, la charge électronique sur l'atome le plus électronégatif (azote) est supérieure

à celle de l'atome le moins électronégatif (carbone). Dans le cas de la bande de valence, les électrons trouvent ainsi une situation plus stable quand ils sont localisés sur l'atome le plus électronégatif. Dans la représentation qualitative des orbitales cristallines de la figure V-6, nous avons tenu compte des signes relatifs des coefficients LCAO, et dimensionné les lobes orbitalaires proportionnellement aux carrés de ces coefficients.

Nos résultats peuvent être comparés avec ceux obtenus par André *et al.*[V.5] et Champagne *et al.*[V.6] qui ont effectué leurs calculs sur un polymère linéaire homonucléaire de type polyacétylène. Dans ce cas, nous avons :

$$\alpha_1 = \alpha_2 \tag{5.28}$$

$$\lambda = \frac{\alpha}{\beta_2} \tag{5.29}$$

$$\mu = 0 \tag{5.30}$$

$$\zeta(k) = |\omega(k)| \tag{5.31}$$

Nos équations se simplifient :

1) Pour la bande de valence :

(5.16)
$$\varepsilon = \alpha + \beta_2 |\omega(k)| \tag{5.32}$$

$$C_1(k) = \frac{-\omega(k)}{\sqrt{\left[\left(0 - |\omega(k)|\right)^2 + |\omega(k)|^2\right]}} = \frac{-\omega(k)}{\sqrt{2}|\omega(k)|}$$

(5.26) (5.33)

$$C_2(k) = \frac{0 - |\omega(k)|}{\sqrt{\left[\left(0 - |\omega(k)|\right)^2 + |\omega(k)|^2\right]}} = \frac{-1}{\sqrt{2}}$$

(5.27) (5.34)

2) Pour la bande de conduction :

(5.16)
$$\varepsilon = \alpha - \beta_2 |\omega(k)| \tag{5.35}$$

$$C_1(k) = \frac{-\omega(k)}{\sqrt{\left[\left(0 + |\omega(k)|\right)^2 + |\omega(k)|^2\right]}} = \frac{-\omega(k)}{\sqrt{2}|\omega(k)|}$$

(5.26) (5.36)

$$C_2(k) = \frac{0 + |\omega(k)|}{\sqrt{\left[\left(0 + |\omega(k)|\right)^2 + |\omega(k)|^2\right]}} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

(5.27) (5.37)

Champagne et André[V.6] ont choisi des définitions de K et ω légèrement différentes des nôtres. La conversion entre les deux notations est donnée par

$$K' = \frac{\beta_2}{\beta_1} = K^{-1} \tag{5.38}$$

$$\omega'(k) = 1 + K' e^{-ika} = K^{-1}\left(K + e^{-ika}\right) = K^{-1}\omega(k) \tag{5.39}$$

$$|\omega'(k)| = K^{-1}|\omega(k)| \tag{5.40}$$

Leurs résultats adaptés à notre formalisme fournissent :

1) Pour la bande de valence

$$\varepsilon(k) = \alpha + \beta_1|\omega'(k)| = \alpha + K^{-1}\beta_1|\omega(k)| = \alpha + \beta_2|\omega(k)| \tag{5.41}$$

$$C_1(k) = \frac{1}{\sqrt{2}}\frac{\omega'(k)}{|\omega'(k)|} = \frac{1}{\sqrt{2}}\frac{\omega(k)}{|\omega(k)|} \tag{5.42}$$

$$C_2(k) = \frac{1}{\sqrt{2}} \tag{5.41}$$

2) Pour la bande de conduction

$$\varepsilon(k) = \alpha - \beta_1|\omega'(k)| = \alpha - K^{-1}\beta_1|\omega(k)| = \alpha - \beta_2|\omega(k)| \tag{5.44}$$

$$C_1(k) = \frac{1}{\sqrt{2}}\frac{\omega'(k)}{|\omega'(k)|} = \frac{1}{\sqrt{2}}\frac{\omega(k)}{|\omega(k)|} \tag{5.45}$$

$$C_2(k) = -\frac{1}{\sqrt{2}} \tag{5.46}$$

Les résultats sont identiques, au signe près. Ce fait n'a pas de conséquence car c'est le carré du module de la fonction d'onde qui a un sens physique et non pas la fonction d'onde elle-même.

Finalement, à partir des coefficients LCAO, il est aisé d'atteindre la forme analytique des orbitales cristallines :

$$\phi_{val.}(k) = \phi_1(k) = \frac{\sum_{j=-N}^{N} e^{ikja}}{\sqrt{2N+1}}\left\{\frac{-\omega(k)}{\sqrt{(\mu-\zeta(k))^2 + |\omega(k)|^2}}\chi_1^j + \frac{\mu-\zeta(k)}{\sqrt{(\mu-\zeta(k))^2 + |\omega(k)|^2}}\chi_2^j\right\} \tag{5.47}$$

$$\phi_{cond.}(k) = \phi_2(k) = \frac{\sum_{j=-N}^{N} e^{ikja}}{\sqrt{2N+1}}\left\{\frac{-\omega(k)}{\sqrt{(\mu+\zeta(k))^2 + |\omega(k)|^2}}\chi_1 + \frac{\mu+\zeta(k)}{\sqrt{(\mu+\zeta(k))^2 + |\omega(k)|^2}}\chi_2\right\} \tag{5.48}$$

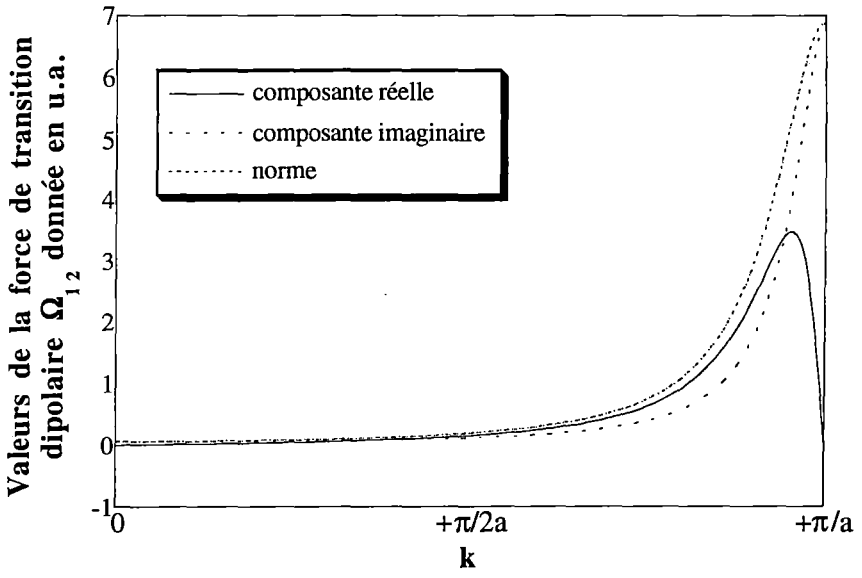


Figure V-7 :Force de transition dipolaire entre les orbitales cristallines de valence et de conduction, $\Omega_{12}(k)$ exprimée en u.a. Cas d'un polymère linéaire caractérisé par K=1.14, μ=-0.258 et a=1Å.

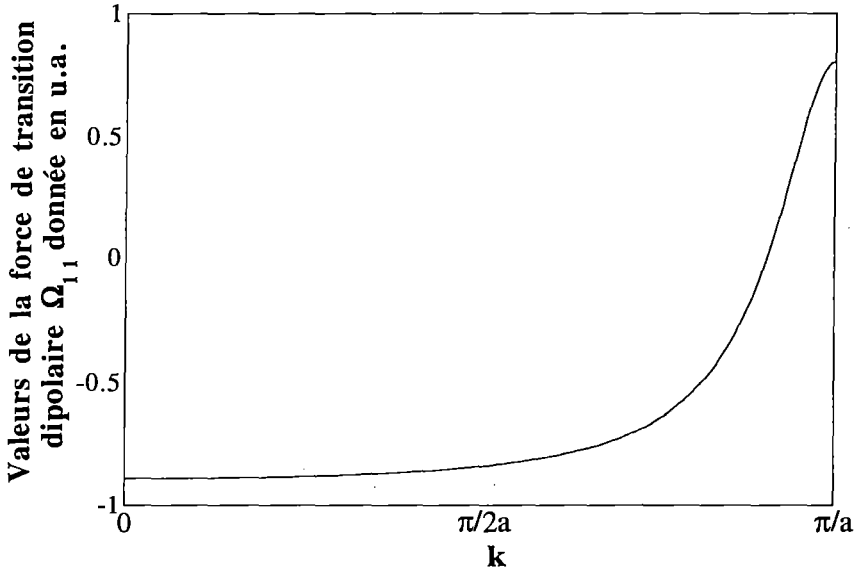


Figure V-8 : Force de transition dipolaire $\Omega_{11}(k)$ exprimée en u.a. Cas d'un polymère linéaire caractérisé par K=1.14, μ=-0.258 et a=1Å. $\Omega_{11}(k)$ ayant une composante réelle toujours nulle, seule la composante imaginaire est représentée.

Grâce aux définitions de σ_+ et σ_-,

$$\sigma_+ = (\mu+\zeta)^2 + |\omega|^2 \tag{5.49}$$

$$\sigma_- = (\mu-\zeta)^2 + |\omega|^2 \tag{5.50}$$

nous obtenons la forme finale des orbitales cristallines

$$\phi_1(k) = \frac{1}{\sqrt{2N+1}} \sum_{j=-N}^{N} e^{ikja} \left\{ \frac{-\omega(k)}{\sqrt{\sigma_-}} \chi_1^j + \frac{\mu-\zeta(k)}{\sqrt{\sigma_-}} \chi_2^j \right\} \tag{5.51}$$

$$\phi_2(k) = \frac{1}{\sqrt{2N+1}} \sum_{j=-N}^{N} e^{ikja} \left\{ \frac{-\omega(k)}{\sqrt{\sigma_+}} \chi_1^j + \frac{\mu+\zeta(k)}{\sqrt{\sigma_+}} \chi_2^j \right\} \tag{5.52}$$

La forme analytique des orbitales cristallines est ainsi relativement complexe, même si nous choisissons un polymère simple et si nous appliquons une technique élémentaire comme celle de Hückel. Ces formes analytiques des orbitales cristallines et de l'énergie, nous permettent de calculer les forces de transition dipolaire.

5.2.1.3. Forces de transition dipolaire

La connaissance des forces de transition dipolaire est une des conditions *sine qua non* à l'obtention des expressions de la polarisabilité et des hyperpolarisabilités. Ces forces de transition dipolaire se calculent via de longues manipulations analytiques à partir de leur définition (4.11) et des formes des orbitales cristallines (5.51-5.52) et des énergies (5.16). Nous décrivons en détail ces différentes manipulations dans l'appendice E. Les résultats en sont :

(E32) $$\Omega_{12} = \frac{-a}{2|\omega|\zeta} \left[\frac{i}{2} - \frac{iK^2}{2} + K\sin(ka)\frac{\mu}{\zeta} \right] \tag{5.53}$$

(E37) $$\Omega_{21} = \frac{a}{2|\omega|\zeta} \left[-\frac{i}{2} + \frac{iK^2}{2} + K\sin(ka)\frac{\mu}{\zeta} \right] \tag{5.54}$$

(E48) $$\Omega_{11} = \frac{ia}{\sigma_-} \left[-K\cos(ka) - 1 - \frac{1}{2}(\mu^2 - \mu\zeta) \right] \tag{5.55}$$

(E54) $$\Omega_{22} = \frac{ia}{\sigma_+} \left[-K\cos(ka) - 1 - \frac{1}{2}(\mu^2 + \mu\zeta) \right] \tag{5.56}$$

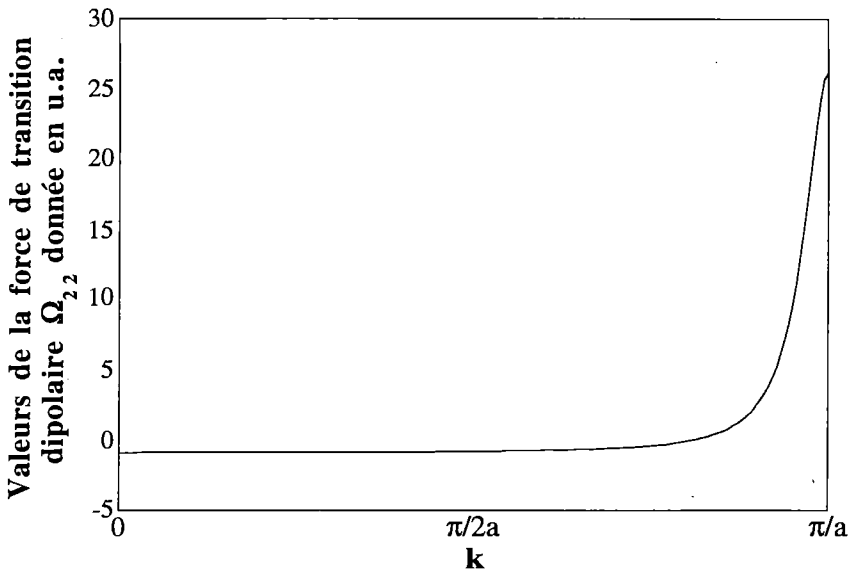


Figure V-9 : Force de transition dipolaire $\Omega_{22}(k)$ exprimée en u.a. Cas d'un polymère linéaire caractérisé par K=1.14, μ=-0.258 et a=1Å. $\Omega_{22}(k)$ ayant une composante réelle toujours nulle, seule la composante imaginaire est représentée.

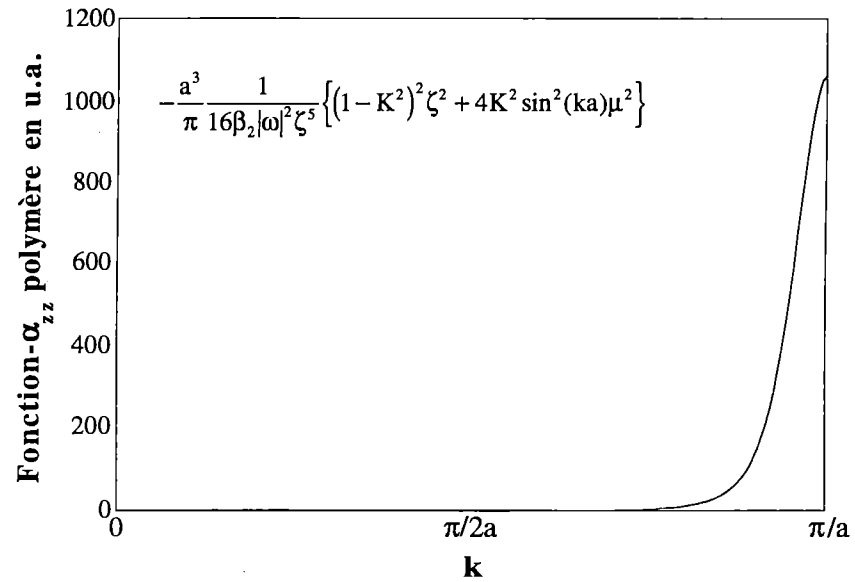


Figure V-10 : Représentation de la fonction à intégrer pour obtenir la polarisabilité longitudinale par maille pour un polymère linéaire caractérisé par K=1.14, μ=-0.258 et a=1Å.

L'évolution de ces différentes fonctions dans la première moitié de la première zone de Brillouin est représentée aux figures V-7 à V-9; les paramètres utilisés étant ceux décrits précédemment : μ=-0.258, K=1.14 et a=3,78 u.a.. Les valeurs importantes sont observées à l'extrémité de la première zone de Brillouin.

L'appendice E fournit également quelques combinaisons entres les forces de transition dipolaire utiles pour évaluer de manière concise la polarisabilité et les hyperpolarisabilités.

5.2.1.4. Calcul de la polarisabilité longitudinale

La formule de la polarisabilité longitudinale (4.18) se simplifie pour une macromolécule ne comportant que deux bandes : les sommes sur les orbitales occupées et inoccupées sont ainsi réduites à un seul terme.

$$\frac{\alpha_{zz}}{(2N+1)} = \frac{2a}{\pi}\int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} dk \frac{|\Omega_{12}(k)|^2}{(\varepsilon_2(k)-\varepsilon_1(k))} = -\frac{2a}{\pi}\int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} dk \frac{\Omega_{12}(k)\Omega_{21}(k)}{(\varepsilon_2(k)-\varepsilon_1(k))} \qquad (5.57)$$

où 1 désigne la bande de valence et 2 la bande de conduction. Le numérateur est déterminé par (E56) et les énergies proviennent de (5.16); nous obtenons par substitution dans (5.57) :

$$\frac{\alpha_{zz}}{(2N+1)} = -\frac{a^3}{\pi}\int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} dk \frac{1}{16\beta_2|\omega|^2\zeta^5}\left\{(1-K^2)^2\zeta^2 + 4K^2\sin^2(ka)\mu^2\right\} \qquad (5.58)$$

Les valeurs numériques analysées au point 5.2.2., ont été obtenues via une intégration par la méthode des trapèzes. Il importe de choisir la méthode d'intégration numérique suivant la forme de la courbe à intégrer. La figure V-10 représente la fonction à intégrer. Vu la symétrie du problème, la représentation n'est donnée que dans une demi-zone de Brillouin. La forme de cette fonction impose une intégration précise aux bords de la zone de Brillouin. En simplifiant le problème dans le cas d'une chaîne homonucléaire du type polyacétylène (5.28-5.31) nous obtenons :

$$\frac{\alpha_{zz}}{(2N+1)} = -\frac{a^3}{\pi}\int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} dk \frac{1}{16\beta_2|\omega|^5}(1-K^2)^2 \qquad (5.59)$$

Champagne *et al.*[V.6] proposent, quant à eux, la forme suivante en unité $-a^2\beta_1^{-1}$:

$$\frac{\alpha_{zz}}{(2N+1)} = \frac{a}{16\pi}\int_{BZ} dk \frac{1}{|\omega'|^5}\left(1-K'^2\right)^2 \tag{5.60}$$

Ou dans le système d'unités atomiques :

$$\frac{\alpha_{zz}}{(2N+1)} = \frac{-a^2}{\beta_1}\frac{a}{16\pi}\int_{BZ} dk \frac{1}{|\omega'|^5}\left(1-K'^2\right)^2 \tag{5.61}$$

Par transformation nous obtenons :

$$\frac{\alpha_{zz}}{(2N+1)} = \frac{-a^3}{16\pi\beta_1}\int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} dk \frac{1}{K^{-5}|\omega|^5}\left(1-K^{-2}\right)^2 = \frac{-a^3}{16\pi\beta_2}\int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} dk \frac{1}{|\omega|^5}\left(K^2-1\right)^2 \tag{5.62}$$

Les deux formes (5.59) et (5.62) sont donc bien équivalentes.

5.2.1.5. Calcul de la première hyperpolarisabilité longitudinale

Dans le cas d'un polymère stéréorégulier, β_{zzz} contient deux composantes (une inter- et une intra- bande) dont nous avons déduit les formules précédemment (4.30) et (4.36). Si nous simplifions nos formules dans le cas du système à deux bandes d'énergie, nous obtenons :

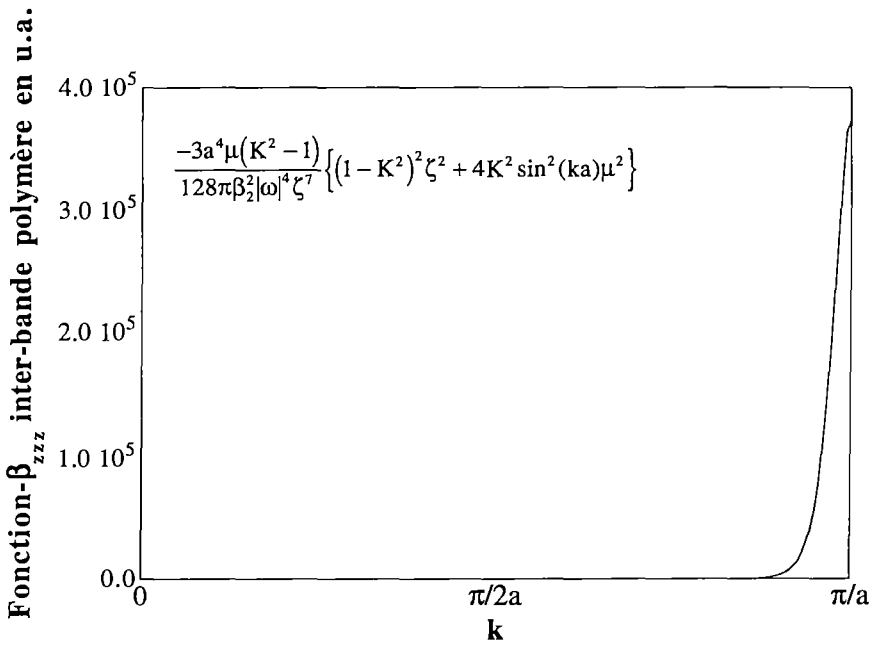
$$\frac{\beta_{zzz}^{inter}}{(2N+1)} = \frac{-3ia}{\pi}\int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} dk \frac{\Omega_{12}(k)\left[\Omega_{11}(k)-\Omega_{22}(k)\right]\Omega_{21}(k)}{\left[\varepsilon_2(k)-\varepsilon_1(k)\right]^2} \tag{5.63}$$

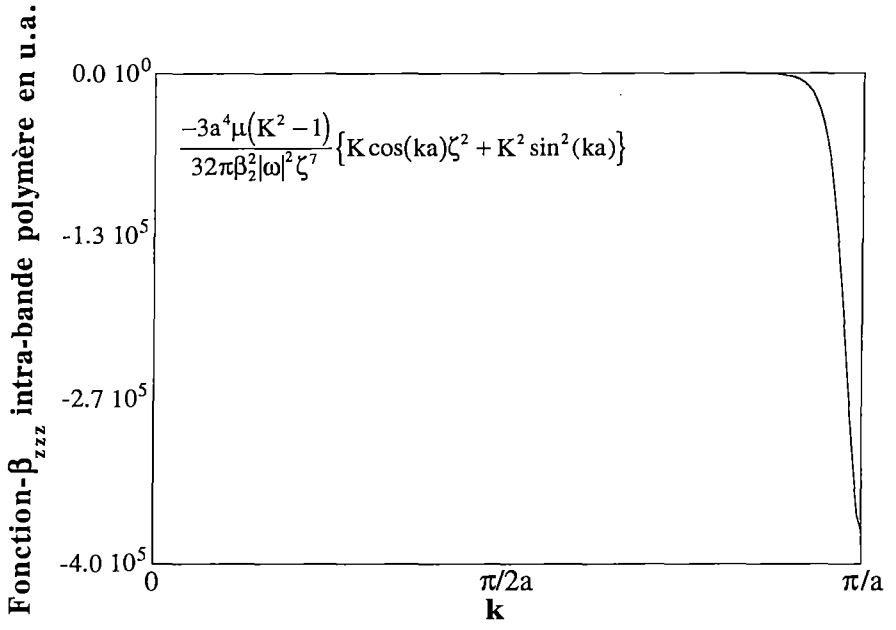
$$\frac{\beta_{zzz}^{intra}}{(2N+1)} = \frac{-3ia}{2\pi}\int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} dk \left\{ \begin{array}{l} \dfrac{\Omega_{21}(k)}{\left(\varepsilon_2(k)-\varepsilon_1(k)\right)}\dfrac{\partial}{\partial k}\left[\dfrac{\Omega_{12}(k)}{\left(\varepsilon_2(k)-\varepsilon_1(k)\right)}\right] \\ -\dfrac{\Omega_{12}(k)}{\left(\varepsilon_2(k)-\varepsilon_1(k)\right)}\dfrac{\partial}{\partial k}\left[\dfrac{\Omega_{21}(k)}{\left(\varepsilon_2(k)-\varepsilon_1(k)\right)}\right] \end{array} \right\} \tag{5.64}$$

Utilisant les notations décrites dans l'appendice E (E63-E64), la partie intra-bande (5.64) s'écrit sous une forme plus concise :

$$\frac{\beta_{zzz}^{intra}}{(2N+1)} = \frac{-3ia}{2\pi}\int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} dk \left\{ S_{12}(k)\frac{\partial}{\partial k}S_{21}(k) - S_{21}(k)\frac{\partial}{\partial k}S_{12}(k) \right\} \tag{5.65}$$

Les différents termes qui composent la contribution **inter-bande** ont été calculés dans l'appendice E. Nous obtenons par substitution de (E56), (E62) et (5.16) dans (5.63) :





<u>Figures V-11 et V-12</u> : Représentation des fonctions à intégrer pour obtenir les parties inter- et intra- bande de la première hyperpolarisabilité longitudinale par maille pour un polymère linéaire caractérisé par K=1.14, μ=-0.258 et a=1Å.

$$\frac{\beta_{zzz}^{inter}}{(2N+1)} = \frac{-3ia}{\pi}\int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} dk \frac{\left\{\frac{-a^2}{16|\omega|^2\zeta^4}\left[\zeta^2\left(1-K^2\right)^2 + 4K^2\sin^2(ka)\mu^2\right]\right\}\left\{\frac{ia\mu}{|\omega|^2\zeta}\left[-\frac{1}{2}+\frac{1}{2}K^2\right]\right\}}{\left[-2\beta_2\zeta\right]^2} \quad (5.66)$$

ou, après simplification,

$$\frac{\beta_{zzz}^{inter}}{(2N+1)} = -\frac{3a^4}{128\beta_2^2\pi}\int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} dk \frac{\mu\left(K^2-1\right)}{|\omega|^4\zeta^7}\left(\zeta^2\left(1-K^2\right)^2 + 4K^2\sin^2(ka)\mu^2\right) \quad (5.67)$$

La figure V-11 représente, avec les mêmes paramètres que précédemment, la fonction à intégrer pour obtenir la composante inter-bande de la première hyperpolarisabilité. La forme de cette fonction impose que l'intégration soit précise aux bords de la zone de Brillouin. Le terme qui compose principalement la partie **intra-bande** a été calculé dans l'appendice E. Par substitution des équations (E74) et (5.16) dans (5.65) et après simplification, nous obtenons :

$$\frac{\beta_{zzz}^{intra}}{(2N+1)} = \frac{-3a^4}{32\beta_2^2\pi}\int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} dk \frac{\left(K^2-1\right)\mu}{|\omega|^2\zeta^7}\left(K\cos(ka)\zeta^2 + K^2\sin^2(ka)\right) \quad (5.68)$$

La figure V-12 représente la fonction à intégrer pour obtenir la composante intra-bande de la première hyperpolarisabilité. Comme pour la partie inter-bande la prudence s'impose lors de l'intégration. Nous pouvons additionner les équations (5.67) et (5.68) pour obtenir la forme de la première hyperpolarisabilité longitudinale du polymère :

$$\begin{aligned}\frac{\beta_{zzz}}{(2N+1)} = &-\frac{3a^4}{128\beta_2^2\pi}\int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} dk \frac{\mu\left(K^2-1\right)}{|\omega|^4\zeta^7}\left(\zeta^2\left(1-K^2\right)^2 + 4K^2\sin^2(ka)\mu^2\right) \\ &\frac{-3a^4}{32\beta_2^2\pi}\int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} dk \frac{\left(K^2-1\right)\mu}{|\omega|^2\zeta^7}\left(\cos(ka)K\zeta^2 + K^2\sin^2(ka)\right)\end{aligned} \quad (5.69)$$

Après réduction au même dénominateur et utilisation de la définition de ζ (5.14), nous obtenons la forme finale de la première hyperpolarisabilité longitudinale de notre polymère; elle correspond à celle de Agrawal *et al.*[V.3].

$$\frac{\beta_{zzz}}{(2N+1)} = -\frac{3a^4}{128\beta_2^2\pi}\int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} dk \frac{\mu\left(K^2-1\right)}{|\omega|^4\zeta^5}\left\{\left(1-K^2\right)^2 + 4K^2\sin^2(ka) + 4K|\omega|^2\cos(ka)\right\} \quad (5.70)$$

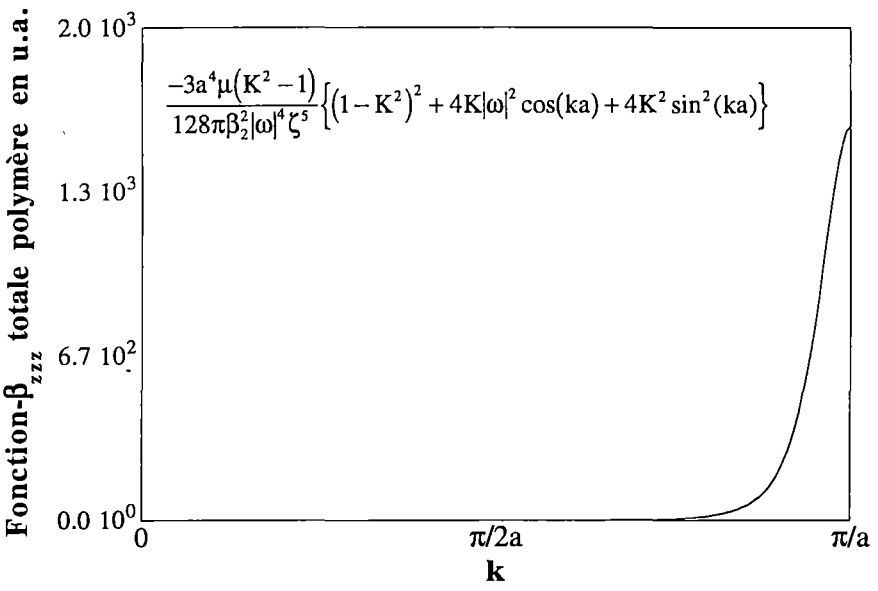


Figure V-13 : Représentation de la fonction à intégrer pour obtenir la première hyperpolarisabilité longitudinale par maille pour un polymère linéaire caractérisé par K=1.14, μ=-0.258 et a=1Å.

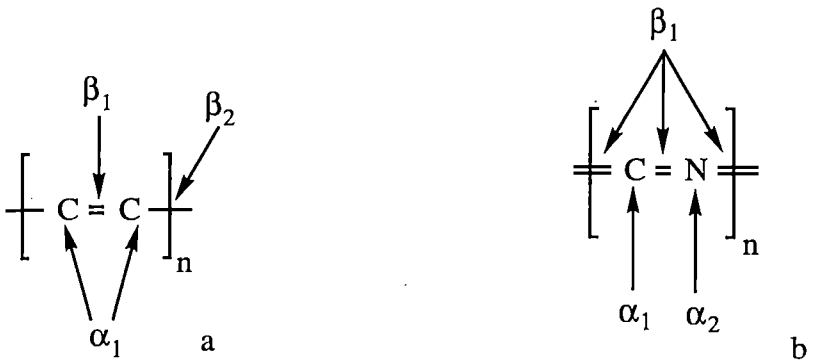


Figure V-14 a et b : Schéma des polymères centro-symétriques, résultant de l'application de conditions extrêmes au polymère de la figure V-5. a) un polymère de type polyacétylène. b) un polymère non-alternant. Les intégrales de Coulomb et de résonance sont représentées.

Cette fonction est représentée dans la figure V-13. En comparant les graphes V-11 et V-12 nous remarquons que les composantes inter- et intra- bande sont de signes opposés mais possèdent une allure et une amplitude similaire. Le signe de la première hyperpolarisabilité est donc déterminé par l'importance relative des composantes inter- et intra- bande. De plus, la première hyperpolarisabilité est faible par rapport aux composantes inter- et intra- bande, nous ne pouvons donc négliger aucune de celles-ci lors de l'évaluation de β_{ZZZ}. La transformation "intuitive" de la première hyperpolarisabilité d'une molécule en celle d'un polymère ne donnerait que la partie inter-bande et ne permettrait pas l'obtention d'une réponse correcte.

Nous prouvons que les deux conditions extrêmes qui conduisent à une chaîne centro-symétrique annulent bien la première hyperpolarisabilité.

1) Chaîne homonucléaire, du type polyacétylène (figure V-14a) : l'égalité $\alpha_1 = \alpha_2$ amène une valeur de μ nulle (5.28-5.31); la première hyperpolarisabilité y est directement proportionnelle et est donc strictement égale à zéro. D'autre part, nous constatons également que les deux parties, inter- et intra- bande, sont toutes deux nulles. Ce cas sera évoqué au point 5.2.2..

2) Chaîne hétéronucléaire aux liaisons non alternantes : elle devient centro-symétrique si le système est strictement infini (figure V-14b) mais reste non centro-symétrique pour un polymère fini qui possède donc une première hyperpolarisabilité non nulle. Dans ce cas, nous pouvons écrire :

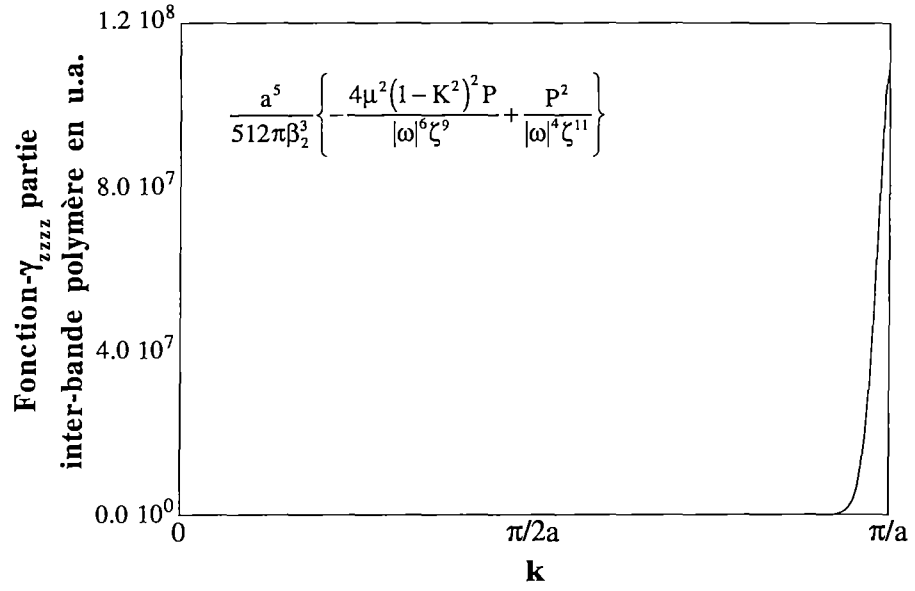
$$\beta_1 = \beta_2 \tag{5.71}$$

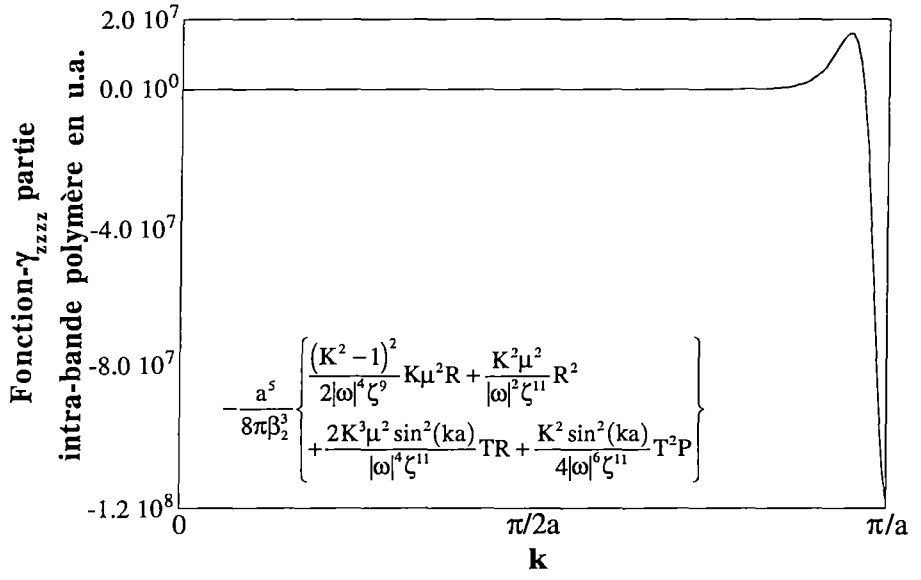
$$K = 1 \tag{5.72}$$

ce qui annule de toute évidence les parties inter- et intra- bande de la première hyperpolarisabilité, et donc β_{ZZZ}.

5.2.1.6. Calcul de la deuxième hyperpolarisabilité longitudinale

La forme générale composée de (4.39), (4.40) et (4.41), est relativement complexe; elle se simplifie grandement si nous considérons le modèle à deux bandes. Les parties inter- et intra- bande deviennent alors :





<u>Figures V-15 et V-16</u> : Représentation de la fonction à intégrer pour obtenir les parties inter- et intra- bande de la deuxième hyperpolarisabilité longitudinale par maille pour un polymère linéaire caractérisé par K=1.14, μ=-0.258 et a=1Å.

$$\frac{\gamma_{zzzz}^{inter}}{(2N+1)} = \frac{-4a}{\pi}\int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} dk \frac{\Omega_{12}(k)\left[\Omega_{11}(k)-\Omega_{22}(k)\right]^2\Omega_{21}(k)}{\left[\varepsilon_1(k)-\varepsilon_2(k)\right]^3} + \frac{4a}{\pi}\int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} dk \frac{\Omega_{12}(k)\Omega_{21}(k)\Omega_{12}(k)\Omega_{21}(k)}{\left[\varepsilon_1(k)-\varepsilon_2(k)\right]^3} \tag{5.73}$$

$$\frac{\gamma_{zzzz}^{intra}}{(2N+1)} = \frac{4a}{\pi}\int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} dk \frac{\left[\Omega_{11}(k)-\Omega_{22}(k)\right]}{\left[\varepsilon_1(k)-\varepsilon_2(k)\right]}\left[S_{21}(k)\frac{\partial S_{12}(k)}{\partial k} - \frac{\partial S_{21}(k)}{\partial k}S_{12}(k)\right] - \frac{4a}{\pi}\int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} dk \frac{1}{\left[\varepsilon_1(k)-\varepsilon_2(k)\right]}\left[\frac{\partial S_{12}(k)}{\partial k}\frac{\partial S_{21}(k)}{\partial k}\right] \tag{5.74}$$

Pour évaluer la partie **inter-bande**, nous utilisons les formes décrites dans l'appendice E. On substitue de (E56), (E62) et de (5.16) dans (5.74). Cela nous mène après simplifications à :

$$\frac{\gamma_{zzzz}^{inter}}{(2N+1)} = -\frac{a^5\mu^2}{128\beta_2^3\pi}\int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} dk \frac{\left(1-K^2\right)^2}{|\omega|^6\zeta^9}\left[\zeta^2\left(1-K^2\right)^2 + 4K^2\sin^2(ka)\mu^2\right] + \frac{a^5}{512\beta_2^3\pi}\int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} dk \frac{1}{|\omega|^4\zeta^{11}}\left[\zeta^2\left(1-K^2\right)^2 + 4K^2\sin^2(ka)\mu^2\right]^2 \tag{5.75}$$

La fonction à intégrer trouve sa représentation à la figure V-15. Une fois de plus, la précision de l'intégration doit être importante aux extrémités de la zone de Brillouin. La présence des dérivées des forces de transition dipolaire rend la partie **intra-bande** plus complexe à évaluer. Les résultats nécessaires pour obtenir une forme analytique de la partie intra-bande sont donnés dans l'appendice E (E81-E83, E74) .

- pour la première composante de (5.74) :

$$\frac{\gamma_{zzzz}^{intra[1]}}{(2N+1)} = -\frac{a^5K\mu^2}{16\beta_2^3\pi}\int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} dk \frac{\left(K^2-1\right)^2}{|\omega|^4\zeta^9}\left[\left(\cos(ka)\zeta^2 + K\sin^2(ka)\right)\right] \tag{5.76}$$

- pour la seconde composante de (5.74) :

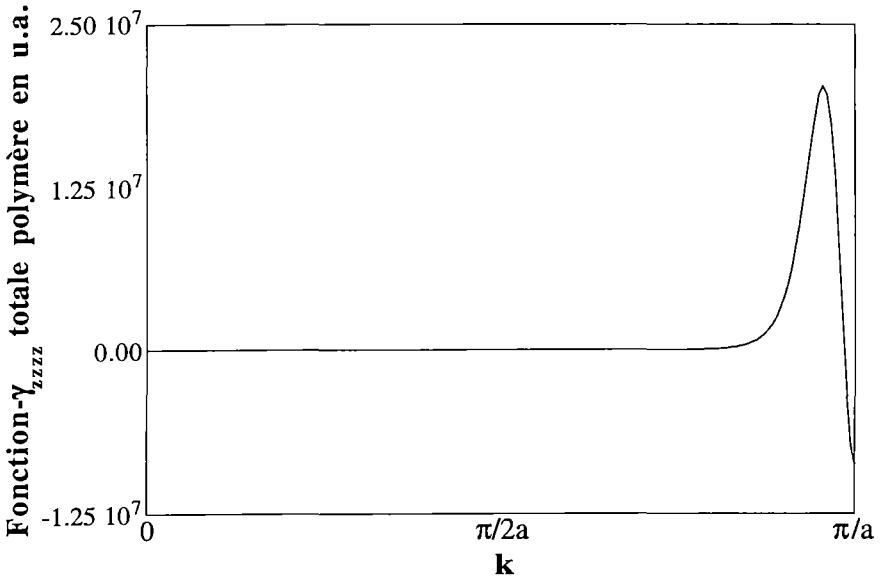


Figure V-17 : Représentation de la fonction à intégrer pour obtenir la deuxième hyperpolarisabilité longitudinale par maille pour un polymère linéaire caractérisé par K=1.14, μ=-0.258 et a=1Å.

$$\frac{\gamma_{zzzz}^{\text{intra[II]}}}{(2N+1)} = -\frac{a^5}{8\pi\beta_2^3}\int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} dk \left\{ \begin{array}{l} \frac{K^2\mu^2}{|\omega|^2\zeta^{11}}\left(\cos(ka)\zeta^2 + K\sin^2(ka)\right)^2 \\ +\frac{2K^3\mu^2\sin^2(ka)}{|\omega|^4\zeta^{11}}\left(\zeta^2+2|\omega|^2\right)\left(\cos(ka)\zeta^2 + K\sin^2(ka)\right) \\ +\frac{K^2\sin^2(ka)}{4|\omega|^6\zeta^{11}}\left(\zeta^2+2|\omega|^2\right)^2\left(\zeta^2\left(1-K^2\right)^2 + 4K^2\sin^2(ka)\mu^2\right) \end{array} \right\} \quad (5.77)$$

La figure V-16 illustre le comportement de cette fonction compliquée ((5.76)+(5.77)) dans une demi-zone de Brillouin. En vue de l'évaluation finale de la deuxième hyperpolarisabilité longitudinale et de l'implémentation informatique de ces différentes formules, nous pouvons introduire quelques définitions qui permettent d'alléger l'écriture des parties inter- et intra-bande et de réduire le temps de calcul sur ordinateurs électroniques ou sur station de travail.

$$P = \zeta^2\left(1-K^2\right)^2 + 4\mu^2K^2\sin^2(ka) \quad (5.78)$$

$$R = \cos(ka)\zeta^2 + K\sin^2(ka) \quad (5.79)$$

$$T = \zeta^2 + 2|\omega|^2 \quad (5.80)$$

La partie inter-bande (5.75) est réécrite :

$$\frac{\gamma_{zzzz}^{\text{inter}}}{(2N+1)} = \frac{a^5}{512\beta_2^3\pi}\int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} dk \left\{ -\frac{4\mu^2\left(1-K^2\right)^2 P}{|\omega|^6\zeta^9} + \frac{P^2}{|\omega|^4\zeta^{11}} \right\} \quad (5.81)$$

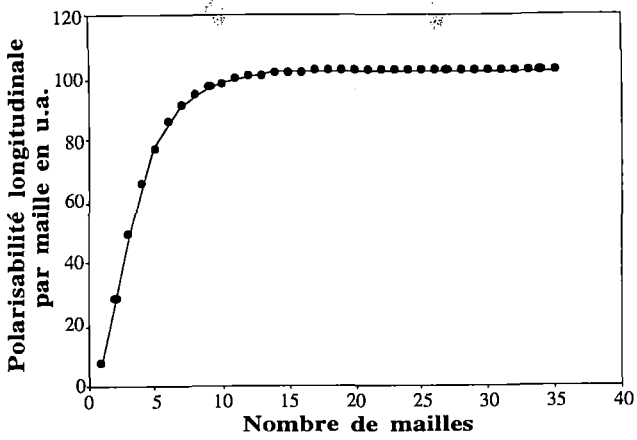
La partie intra-bande (5.76 et 5.77) est, ainsi, formulée :

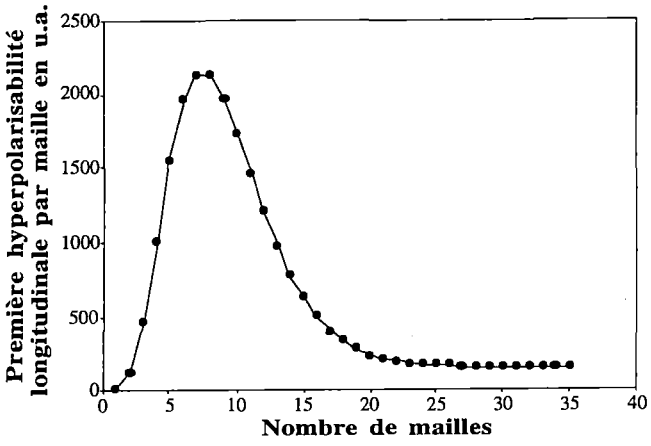
$$\frac{\gamma_{zzzz}^{\text{intra}}}{(2N+1)} = -\frac{a^5}{8\beta_2^3\pi}\int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} dk \left\{ \begin{array}{l} \frac{\left(K^2-1\right)^2}{2|\omega|^4\zeta^9}K\mu^2R + \frac{K^2\mu^2}{|\omega|^2\zeta^{11}}R^2 \\ +\frac{2K^3\mu^2\sin^2(ka)}{|\omega|^4\zeta^{11}}T\ \ R + \frac{K^2\sin^2(ka)}{4|\omega|^6\zeta^{11}}T^2\ \ P \end{array} \right\} \quad (5.82)$$

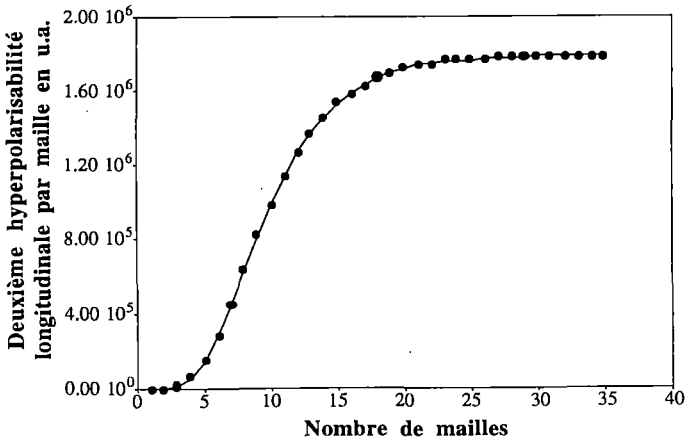
La fonction "gamma-total" illustrée à la figure V-17 vient simplement de l'addition des figures V-15 et V-16; des commentaires similaires à ceux effectués pour la première hyperpolarisabilité s'appliquent ici. Dans le cas homonucléaire, la seconde hyperpolarisabilité s'exprime de façon beaucoup plus simple, vu la symétrie de ce polymère. Comme, alors, μ=0 (l'hétéroatomicité est nulle) nous annulons certaines des composantes des termes inter- et intra-bande et à allégeons la forme de la deuxième hyperpolarisabilité. Nous servant des simplifications décrites en (5.26-5.29), nous écrivons pour la partie inter-bande :

Nombre de mailles.	$\Delta\alpha_{zz}$ en u.a.	$\Delta\beta_{zzz}$ en u.a.	$\Delta\gamma_{zzzz}$ en u.a.
oligomères :			
1	7.90848	11.5197	-57.88746
2	28.5299	120.985	1211.194
3	49.3431	463.715	13462.87
4	65.8715	1001.32	56504.48
5	77.6481	1550.97	146501.4
6	85.6459	1950.48	283447.3
7	90.9970	2134.39	453236.2
8	94.5854	2119.27	636964.6
9	97.0132	1961.53	818253.1
10	98.6715	1723.91	986122.8
11	99.8119	1458.08	1134816
12	100.599	1199.36	1262429
13	101.142	967.980	1369441
14	101.515	772.721	1457594
15	101.772	614.873	1529175
16	101.946	491.451	1586579
17	102.065	397.498	1632096
18	102.144	327.537	1667807
19	102.198	276.406	1695540
20	102.233	239.619	1716862
21	102.257	213.518	1733104
22	102.272	195.217	1745350
23	102.282	182.525	1754507
24	102.289	173.801	1761292
25	102.293	167.859	1766276
26	102.296	163.842	1769910
27	102.298	161.143	1772536
28	102.298	159.344	1774424
29	102.299	158.152	1775766
30	102.299	157.361	1776720
31	102.300	156.848	1777388
32	102.300	156.508	1777856
33	102.300	156.289	1778180
34	102.300	156.144	1778404
35	102.300	156.055	1778564
Polymère :	102.300	155.890	1779010

Table V-2 : Résultats polymères et oligomères des polarisabilité et hyperpolarisabilité par maille en technique de Hückel pour une chaîne linéaire caractérisée par : K=1.14, μ=-0.258 et a=3.78 u.a..



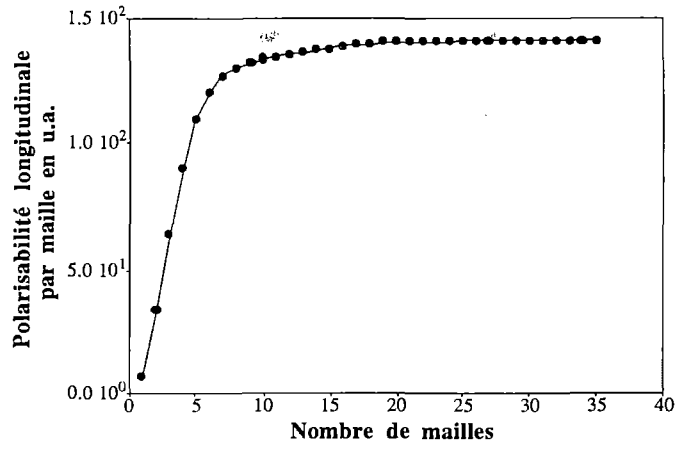


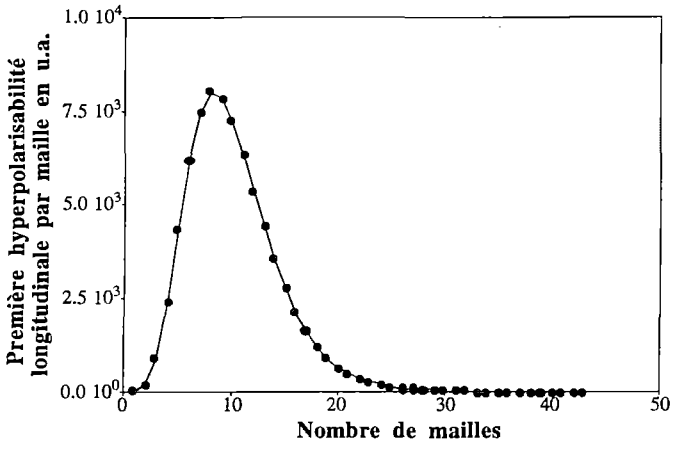


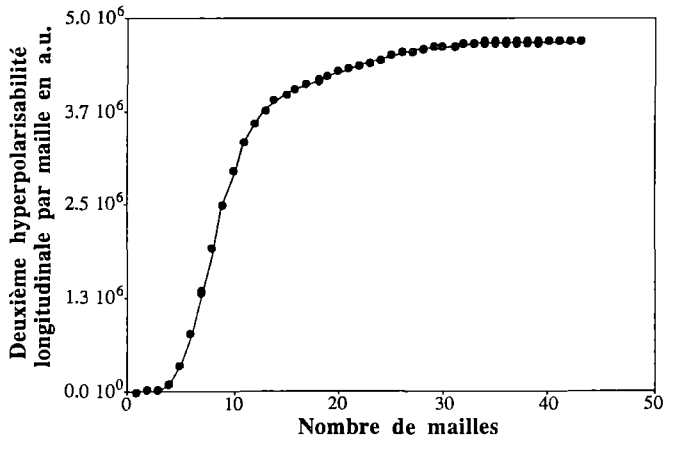
<u>Figures V-18 à V-20</u> : Polarisabilité et hyperpolarisabilités longitudinales par maille pour des oligomères de taille croissante d'une chaîne caractérisée par K=1.14, μ=-0.258 et a=3.78 u.a..

Nombre de mailles.	$\Delta\alpha_{zz}$ en u.a.	$\Delta\beta_{zzz}$ en u.a.	$\Delta\gamma_{zzzz}$ en u.a.
oligomères :			
1	7.90848	11.5197	-57.88747
2	33.6647	174.535	9283.645
3	64.2845	884.386	12318.23
4	90.6298	2371.12	111034.8
5	109.152	4335.96	347766.5
6	120.474	6188.38	762257.9
7	126.799	7461.67	1312547
8	130.234	7989.36	1911888
9	132.218	7848.69	2475987
10	133.556	7232.22	2951266
11	134.631	6346.77	3318938
12	135.591	5361.86	3585658
13	136.469	4394.68	3771252
14	137.264	3514.55	3898982
15	137.966	2754.25	3989704
16	138.565	2122.07	4059356
17	139.064	1611.54	4118580
18	139.470	1208.73	4173552
19	139.794	896.906	4227124
20	140.046	659.250	4280004
21	140.242	480.539	4331740
22	140.389	347.687	4381388
23	140.501	249.883	4427944
24	140.583	178.531	4470600
25	140.643	126.854	4508832
26	140.689	89.6875	4542408
27	140.720	63.1335	4571376
28	140.744	44.2578	4595928
29	140.760	30.8984	4616440
30	140.773	21.5078	4633360
31	140.780	14.9141	4647120
32	140.787	10.3047	4658208
33	140.790	7.12500	4667032
34	140.794	4.89062	4674016
35	140.795	3.35937	4680144
36	140.797	2.29687	4683056
37	140.798	1.57031	4686960
38	140.799	1.06250	4689472
39	140.799	0.734375	4691368
40	140.800	0.492187	4692816
41	140.800	0.335937	4693888
42	140.800	0.226562	4694704
43	140.800	0.148437	4695296
Polymère :	140.800	0.0000	4697462

Table V-3 : Résultats polymères et oligomères des polarisabilité et hyperpolarisabilités longitudinales par maille en technique de Hückel pour une chaîne linéaire caractérisée par : K=1.00, μ=-0.2263 et a=3.78 u.a..



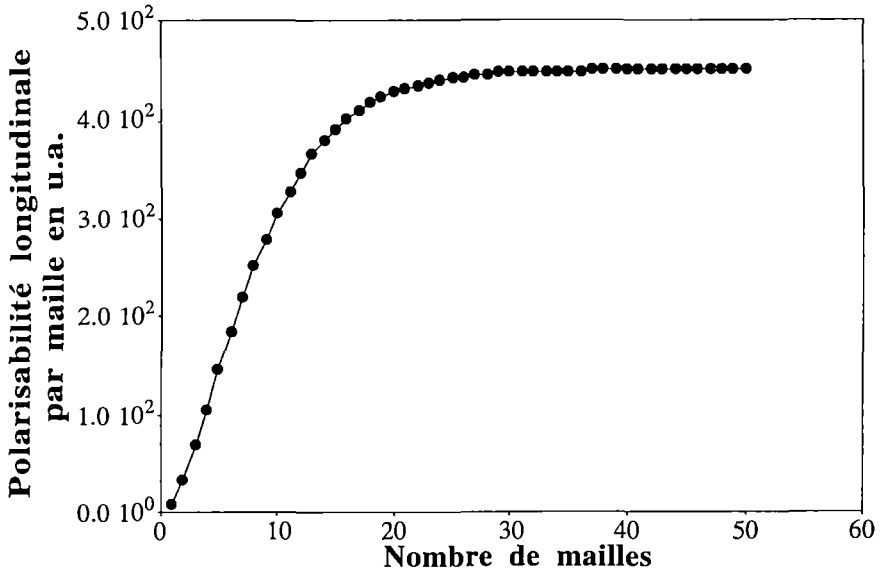


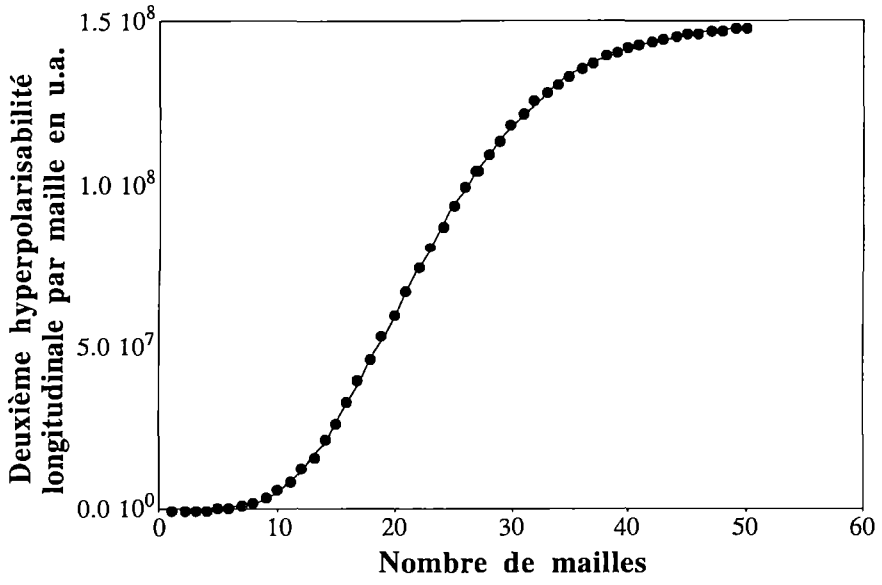


Figures V-21 à V-23 : Polarisabilité et hyperpolarisabilités longitudinales par maille pour des oligomères de taille croissante d'une chaîne caractérisée par K=1.00, μ =-0.2263 et a=3.78 u.a..

Nombre de mailles.	$\Delta\alpha_{zz}$ en u.a.	$\Delta\gamma_{zzzz}$ en u.a.
oligomères :		
1	8.5238	-86.71124
2	34.1068	489.1674
3	68.0904	8856.086
4	105.988	49345.32
5	144.822	174701.6
6	182.622	469664.1
7	218.157	1044830
8	250.732	2023366
9	280.019	3524846
10	305.966	5650157
11	328.654	8470110
12	348.299	1.201894e+07
13	365.162	1.629267e+07
14	379.527	2.125161e+07
15	391.685	2.682570e+07
16	401.919	3.292173e+07
17	410.488	3.943108e+07
18	417.631	4.623726e+07
19	423.562	5.322278e+07
20	428.468	6.027462e+07
21	432.512	6.728861e+07
22	435.838	7.417238e+07
23	438.564	8.084730e+07
24	440.792	8.724890e+07
25	442.609	9.332736e+07
26	444.090	9.904614e+07
27	445.290	1.043815e+08
28	446.266	1.093201e+08
29	447.053	1.138600e+08
30	447.690	1.180050e+08
31	448.204	1.217650e+08
32	448.620	1.251580e+08
33	448.950	1.282030e+08
34	449.220	1.309201e+08
35	449.435	1.333359e+08
36	449.610	1.354725e+08
37	449.744	1.373550e+08
38	449.854	1.390070e+08
39	449.941	1.404513e+08
40	450.013	1.417093e+08
41	450.068	1.428019e+08
42	450.113	1.437476e+08
43	450.148	1.445640e+08
44	450.178	1.452659e+08
45	450.199	1.458688e+08
46	450.217	1.463846e+08
47	450.232	1.468252e+08
48	450.242	1.472005e+08
49	450.252	1.475195e+08
50	450.256	1.477898e+08
Polymère :	450.282	1.492037e+08

Table V-4 : Résultats polymères et oligomères des polarisabilité et hyperpolarisabilité par maille en technique de Hückel pour une chaîne linéaire caractérisée par : K=1.14, μ=0.00 et a=3.78 u.a..





<u>Figures V-24 et V-25</u> : Polarisabilité et deuxième hyperpolarisabilité longitudinales par maille pour des oligomères de taille croissante d'une chaîne caractérisée par K=1.14, μ=0.00 et a=3.78 u.a..

$$\frac{\gamma_{zzzz}^{interPA}}{(2N+1)} = -\frac{a^5(1-K^2)^4}{512\beta_2^3\pi}\int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} dk \frac{1}{|\omega|^{11}} \qquad (5.83)$$

Quant à la partie intra-bande :

$$\frac{\gamma_{zzzz}^{intraPA}}{(2N+1)} = \frac{-9K^2(1-K^2)^2 a^5}{32\pi\beta_2^3}\int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} dk \frac{\sin^2(ka)}{|\omega|^{11}} \qquad (5.84)$$

Ce résultat est équivalent à celui obtenu par Agrawal *et al.*[V.3].

5.2.2. Résultats oligomères et polymères en méthode de Hückel

Ce dernier paragraphe nous permet de comparer, l'efficacité de l'approche polymère par rapport à la technique oligomère. En premier lieu, nous mettons en parallèle les résultats des deux techniques (oligomère et polymère) appliquées au polymère hétéronucléaire représenté à la figure V-5. Ensuite, nous traitons de l'influence des différents paramètres (K, μ et la largeur de la bande interdite) sur la polarisabilité et les hyperpolarisabilités.

Une technique fiable pour apprécier le bien-fondé d'une formule polymère est de confronter les résultats de celle-ci avec ceux obtenus pour des oligomères de grande taille où les effets de bouts de chaîne deviennent négligeables. Les tableaux V-2 à V-4 présentent ainsi les valeurs obtenues pour la polarisabilité et des hyperpolarisabilités par les deux techniques (polymère et oligomère). Les trois systèmes décrits correspondent aux paramètres suivants :

cas 1 : K=1.14 et μ =-0.258 : Polymère hétéronucléaire alternant
résultats : table V-2 et figures V-18 à V-20

cas 2 : K=1.00 et μ =-0.226 : Polymère hétéronucléaire non alternant
résultats : table V-3 et figures V-21 à V-23

cas 3 : K=1.14 et μ =0.00 : Polymère homonucléaire alternant
résultats : table V-4 et figures V-24 à V-25

Quel que soit le système étudié, la polarisabilité et les hyperpolarisabilités par maille de grands systèmes traités par la méthode oligomère sont en accord avec les résultats de la technique polymère; ce qui donne une indication de la validité de l'approche polymère pour un système à deux bandes. De plus, la technique polymère est clairement plus puissante (et plus économique en temps de calcul), la saturation étant atteinte très lentement, spécialement pour la

$\Delta\alpha_{zz}(N)$	μ=-0.20	μ=-0.40	μ=-0.60
K=1.00	$\Delta\alpha_{zz}(\infty)$=180.42 N_{99}=21 N_I=3	$\Delta\alpha_{zz}(\infty)$=44.75 N_{99}=11 N_I=2	$\Delta\alpha_{zz}(\infty)$=19.61 N_{99}=7 N_I=1
K=1.50	$\Delta\alpha_{zz}(\infty)$=48.21 N_{99}=9 N_I=2	$\Delta\alpha_{zz}(\infty)$=33.94 N_{99}=7 N_I=1	$\Delta\alpha_{zz}(\infty)$=22.63 N_{99}=6 N_I=1
K=2.00	$\Delta\alpha_{zz}(\infty)$=22.87 N_{99}=5 N_I=1	$\Delta\alpha_{zz}(\infty)$=20.44 N_{99}=5 N_I=1	$\Delta\alpha_{zz}(\infty)$=17.34 N_{99}=5 N_I=1
$\Delta\beta_{zzz}(N)$	μ=-0.20	μ=-0.40	μ=-0.60
K=1.00	$\Delta\beta_{zzz}(\infty)$=0 N_{max}=9 $\Delta\beta$max=13114.30 $N\Delta_{99}$=30	$\Delta\beta_{zzz}(\infty)$=0 N_{max}=5 $\Delta\beta$max=801.55 $N\Delta_{99}$=15	$\Delta\beta_{zzz}(\infty)$=0 N_{max}=3 $\Delta\beta$max=154.72 $N\Delta_{99}$=11
K=1.50	$\Delta\beta_{zzz}(\infty)$=67.72 N_{max}=5 $\Delta\beta$max=168.85 $N\Delta_{99}$=16	$\Delta\beta_{zzz}(\infty)$=68.13 N_{max}=4 $\Delta\beta$max=160.04 $N\Delta_{99}$=14	$\Delta\beta_{zzz}(\infty)$=46.59 N_{max}=4 $\Delta\beta$max=101.38 $N\Delta_{99}$=11
K=2.00	$\Delta\beta_{zzz}(\infty)$=19.88 N_{max}=4 $\Delta\beta$max=26.52 $N\Delta_{99}$=10	$\Delta\beta_{zzz}(\infty)$=32.08 N_{max}=3 $\Delta\beta$max=42.15 $N\Delta_{99}$=10	$\Delta\beta_{zzz}(\infty)$=35.22 N_{max}=3 $\Delta\beta$max=46.58 $N\Delta_{99}$=9
$\Delta\gamma_{zzzz}(N)$	μ=-0.20	μ=-0.40	μ=-0.60
K=1.00	$\Delta\gamma_{zzzz}(\infty)$=9851614 N_{99}=36 N_I=9	$\Delta\gamma_{zzzz}(\infty)$=155715 N_{99}=22 N_I=5	$\Delta\gamma_{zzzz}(\infty)$=13942 N_{99}=12 N_I=4
K=1.50	$\Delta\gamma_{zzzz}(\infty)$=162413 N_{99}=15 N_I=7	$\Delta\gamma_{zzzz}(\infty)$=57966 N_{99}=13 N_I=5	$\Delta\gamma_{zzzz}(\infty)$=17857 N_{99}=11 N_I=4
K=2.00	$\Delta\gamma_{zzzz}(\infty)$=13103 N_{99}=10 N_I=4	$\Delta\gamma_{zzzz}(\infty)$=9517 N_{99}=9 N_I=4	$\Delta\gamma_{zzzz}(\infty)$=5983 N_{99}=9 N_I=4

Table V-5 : Points caractéristiques des courbes oligomères et valeurs polymères des (hyper)polarisabilités.

seconde hyperpolarisabilité. Dans le cas 3, il faut considérer un oligomère de 50 mailles, soit 100 atomes de carbone pour obtenir la saturation de $\Delta\gamma_{zzzz}(N)$; le temps de calcul, si on utilise une technique moléculaire, devient alors très important. Il serait impossible, techniquement, de mettre en pratique des évaluations basées sur des méthodes plus performantes de type ab initio. La technique polymère est ainsi, concrètement, la seule qui permette d'obtenir les réponses optiques non linéaires d'un système infini peu alternant.

Le comportement de la première hyperpolarisabilité en fonction de la taille du système est décrit aux figures V-19 et V-22 et s'analyse comme suit. Notons d'abord que lorsque μ est nul, la chaîne possède un centre de symétrie quelle que soit sa longueur, ainsi $\Delta\beta_{zzz}(N)$ et $\beta_{zzz}(N)$ sont strictement nulles. Si K=1 (mais $\mu\neq0$; cas 2; figure V-22), la chaîne devient de plus en plus centro-symétrique quand elle s'agrandit; finalement le polymère est centro-symétrique et $\Delta\beta_{zzz}(\infty)=0$. $\Delta\beta_{zzz}(N)$ passe par un maximum, atteint pour 18 atomes de carbone, dans le cas 2. Pour une chaîne de 30 atomes de carbone, la première hyperpolarisabilité atteint une valeur constante que l'ajout de mailles supplémentaires ne modifie pas. L'évolution vers une valeur non nulle de $\Delta\beta_{zzz}(N)$ du cas 1 (figure V-19) s'explique de façon similaire, mais dans ce cas le polymère ne possède pas de centre de symétrie.

Contrairement à la polarisabilité et à la deuxième hyperpolarisabilité, la valeur polymère de la première hyperpolarisabilité par maille est inférieure à la valeur obtenue pour de grands oligomères (*cfr.* Table V-2).

Nous avons étudié le comportement de la polarisabilité et des hyperpolarisabilités par maille en fonction de la taille du système pour des oligomères homonucléaires et hétéronucléaires possédant différents degrés d'alternance de liaison. Nous ne donnons pas ici les nombreux graphes et valeurs obtenus, mais nous présentons, à la table V-5, un résumé de nos résultats. Dans cette table, N_{99} est le nombre de mailles nécessaires à l'obtention d'une réponse (oligomère) égalant 99% de la réponse du polymère;

$$\alpha_{zz}(N_{99}) = 0.99\ \alpha_{zz}(\infty) \tag{5.85}$$

N_I est le nombre de mailles correspondant au point d'inflexion (c'est-à-dire le nombre de mailles pour lequel l'augmentation de l'(hyper)polarisabilité par maille commence à diminuer). N_{max} est, pour la première hyperpolarisabilité, le nombre de mailles pour lequel $\Delta\beta_{zzz}(N)$ est maximale et $\Delta\beta_{max}$, la valeur de la première hyperpolarisabilité par maille qui y correspond. $N_{\Delta 99}$ est le nombre de maille pour lequel la différence entre $\Delta\beta_{zzz}(N)$ et $\Delta\beta_{max}$, diffère de 1% de la différence entre $\Delta\beta_{max}$, et $\Delta\beta_{zzz}(\infty)$.

$$\begin{aligned}\Delta\beta_{zzz}(N_{\Delta 99}) &= \Delta\beta_{zzz}(\infty) + 0.01\left(\Delta\beta_{zzz}(N_{max}) - \Delta\beta_{zzz}(\infty)\right) \\ &= \Delta\beta_{zzz}(\infty) + 0.01\left(\Delta\beta_{max} - \Delta\beta_{zzz}(\infty)\right)\end{aligned} \tag{5.86}$$

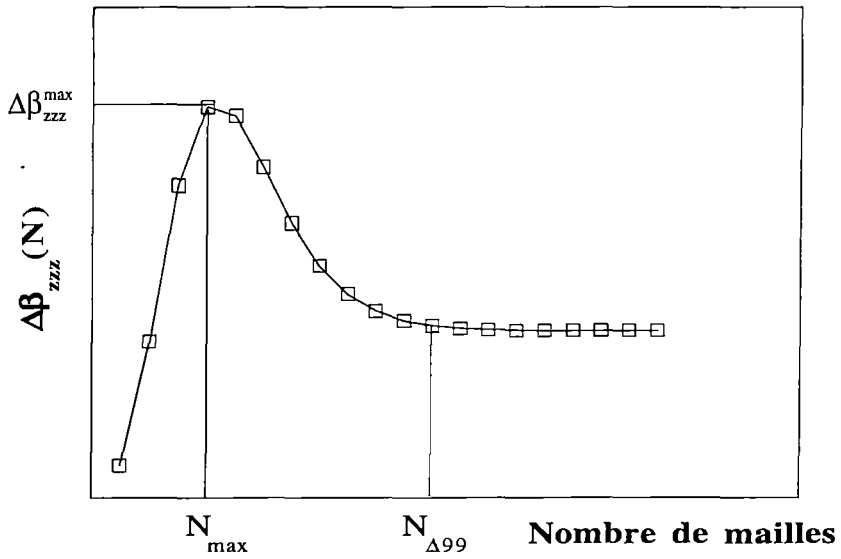


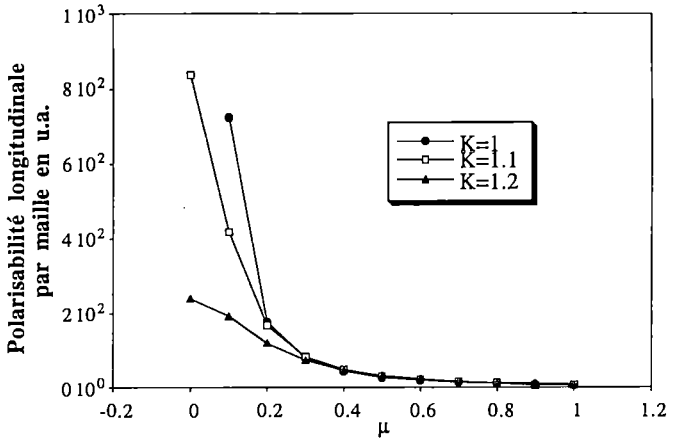
Figure V-26 : Représentation des points caractéristiques sur une courbe de la première hyperpolarisabilité longitudinale en fonction du nombre de mailles.

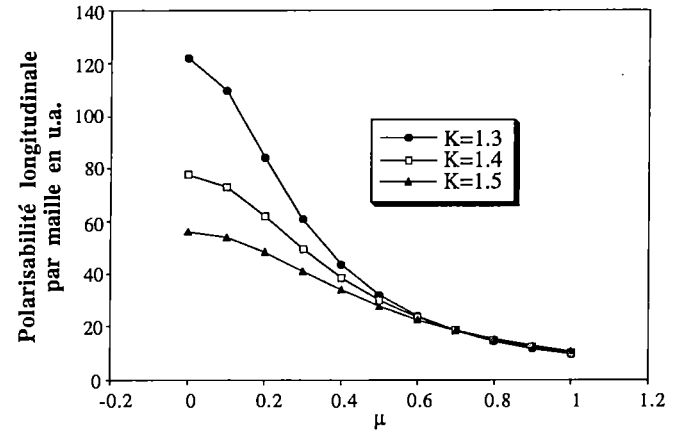
La figure V-26 représente les points caractéristiques d'une courbe de $\Delta\beta_{zzz}(N)$ en fonction de N. La table V-5 contient aussi les résultats obtenus pour les polymères correspondants aux oligomères étudiés.

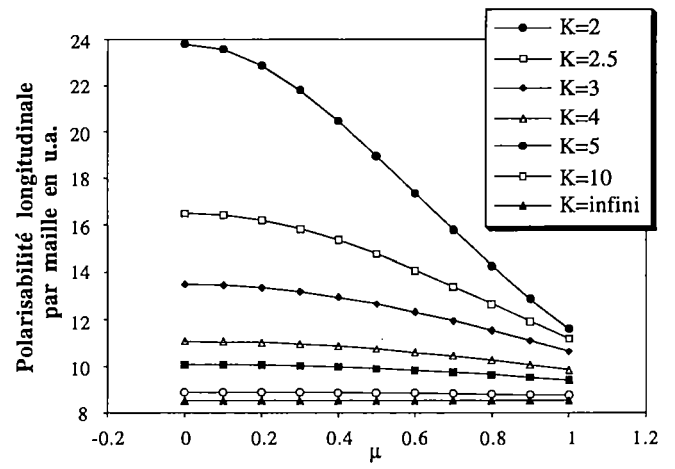
Plus K est proche de l'unité, plus la délocalisation électronique le long de la chaîne est importante, mais plus la chaîne est centro-symétrique. μ (hétéronucléaricité) définit la polarité de la maille et donc l'amplitude de l'asymétrie. De plus μ augmente également le caractère alternant de la densité électronique.

Pour la polarisabilité et la deuxième hyperpolarisabilité, seul les effets des paramètres structuraux sur la délocalisation électronique sont à prendre en considération; la symétrie n'influence pas $\Delta\alpha_{zz}(N)$ et $\Delta\gamma_{zzzz}(N)$. Les oligomères les plus réguliers (c'est-à-dire ceux qui possèdent un K proche de 1 et un μ proche de 0) ont, pour un N donné, les valeurs de $\Delta\alpha_{zz}(N)$ et $\Delta\gamma_{zzzz}(N)$ les plus élevées. La table V-5 montre qu'il existe un paramètre limitant : si K est grand, alors μ a peu d'influence et inversement. En fait, l'interprétation pour $\Delta\alpha_{zz}(N)$ et $\Delta\gamma_{zzzz}(N)$ est assez simple car K et μ influencent les réponses optiques de façon identique quelle que soit la taille du système. Notons qu'il a été démontré[V.7] que lorsque la largeur de la bande interdite est petite, $\Delta\gamma_{zzzz}(N)$ est indépendante de l'origine de la largeur de la bande interdite. C'est-à-dire que seule la largeur de la bande interdite est alors déterminante : que cette largeur soit provoquée par une alternance de liaisons ou une alternance nucléaire n'a pas d'influence sur $\Delta\gamma_{zzzz}(N)$. A la table V-5, on constate que si la réponse polymère est élevée, les nombres N_{99} et N_I sont grands; autrement dit, pour les systèmes les plus intéressants en vue d'applications pratiques, il faut un grand nombre de mailles pour que la saturation s'installe. La technique polymère est d'autant plus performante par rapport à la technique oligomère que le polymère possède de grandes réponses optiques.

Pour $\Delta\beta_{zzz}(N)$, K (alternance de liaisons) et μ (alternance nucléaire) ont tout deux des effets antagonistes sur $\Delta\beta_{zzz}(N)$. C'est la taille du système qui détermine l'effet prédominant. Pour de petits systèmes, l'effet principal est l'augmentation de la délocalisation électronique et la non centro-symétrie a peu d'impact; par contre pour les grands systèmes, et particulièrement pour les polymères, l'effet de symétrie est prépondérant (*cfr.* figures V-19 et V-22 décrites précédemment). Une faible alternance de liaisons est liée à des valeurs importantes de $\Delta\beta_{max}$ et de N_{max}, mais cela signifie aussi une valeur plus faible pour $\Delta\beta_{zzz}(\infty)$ (centro-symétrie); on doit alors disposer de grands oligomères pour extrapoler correctement la valeur polymère. $N_{\Delta 99}$ est important pour les valeurs de K proches de l'unité. Si on considère un μ qui augmente, N_{max} décroît toujours car l'effet de délocalisation est réduit et le maximum est rapidement atteint. Pour un K donné, $\Delta\beta_{max}$ peut augmenter ou diminuer en fonction d'un μ augmentant. En effet, si K est très petit, la délocalisation électronique est très grande et une augmentation de μ correspond davantage à une chute de la conjugaison qu'à un accroissement de l'asymétrie : la délocalisation est le paramètre limitant. Au contraire, si K est grand, la







Figures V-27 à V-29 : Polarisabilité par maille en technique polymère. Etude de l'influence des paramètres K (alternance de liaisons) et μ (alternance nucléaire).

délocalisation est faible et une augmentation de μ se traduit plus par une augmentation de l'asymétrie que par une diminution de la délocalisation électronique : l'asymétrie est le paramètre limitant. En bref, dans le cadre de la recherche de matériaux à $\Delta\beta_{zzz}(N)$ maximale, on peut dire que plus le système présente une faible alternance, plus il faut considérer un grand oligomère pour obtenir une réponse maximale. Par contre, si l'on dispose d'un système possédant une alternance de liaison importante, un petit oligomère suffit pour obtenir $\Delta\beta_{zzz}(N)$ maximale. De plus, dans ce cas, pour obtenir une $\Delta\beta_{max}$ élevée, il est bon de rendre ce système fortement asymétrique, en provoquant une alternance nucléaire.

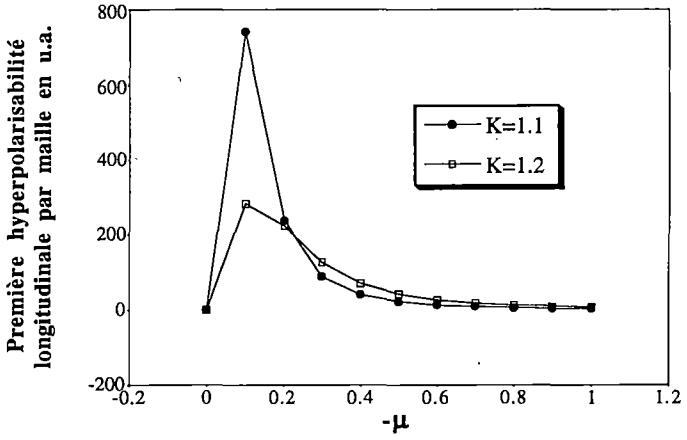
Après cette étude du comportement oligomère, nous présentons une étude du comportement polymère en fonction des paramètres K et μ.

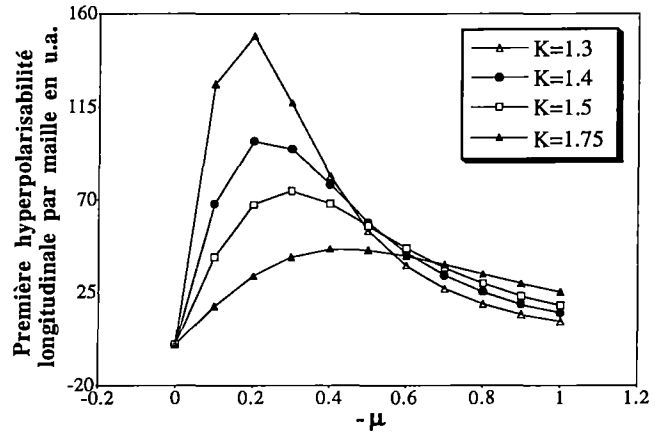
Pour optimiser les propriétés optiques non linéaires d'un polymère, nous avons étudié les paramètres influençant les (hyper)polarisabilités des polymères considérés. Les graphes V-27 à V-37 représentent la variation de ces dernières en fonction de μ (pour rappel, μ caractérise l'effet "hétéronucléaire", et donc les sauts de potentiels existant le long du squelette carboné) allant de 0 à 1 et de K (pour rappel, K caractérise l'alternance de liaison) s'échelonnant de 1 (chaîne totalement conjuguée) à l'∞ (chaîne aux liaisons doubles totalement localisées). Comme les forces de transition dipolaire atteignent d'importantes valeurs aux extrémités de la première zone de Brillouin et que les (hyper)polarisabilités par maille y sont directement proportionnelles, ces dernières seront principalement déterminées par leur importance lorsque k tend vers π/a. La bande interdite est, de plus, minimale au point H, et y provoque une exaltation supplémentaire de la polarisabilité et des hyperpolarisabilités. Les deux effets (Ω et $\Delta\varepsilon$) se renforcent donc.

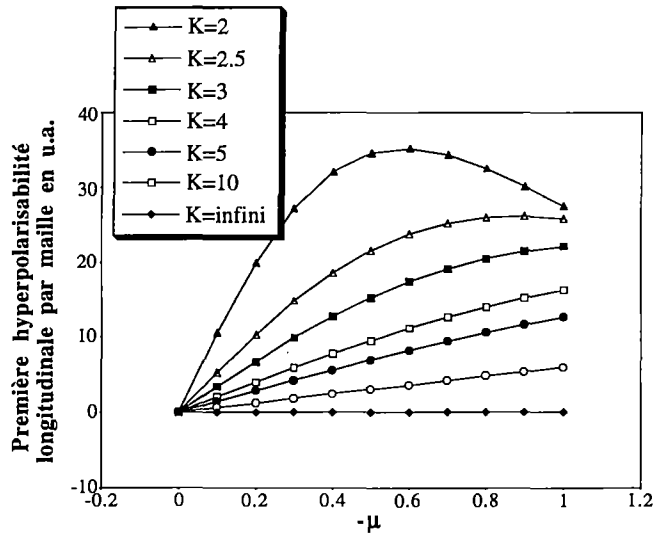
Remarquons que selon notre théorie, une chaîne homonucléaire non alternante possède une polarisabilité de même qu'une deuxième hyperpolarisabilité strictement infinie. Cette dernière conclusion est facilement démontrée à l'aide des formules (5.58), (5.81) et (5.82) si on considère les paramètres K=1 et μ=0 et que l'on étudie la limite lorsque k tend vers π/a.

Nous constatons sur les figures V-27 V-28 et V-29 que la polarisabilité par maille est d'autant plus élevée que la chaîne est non alternante tant au niveau des liaisons qu'au niveau des noyaux. Toute forme d'alternance réduit la conjugaison et donc la délocalisation électronique, et nuit à la valeur de la polarisabilité du système.

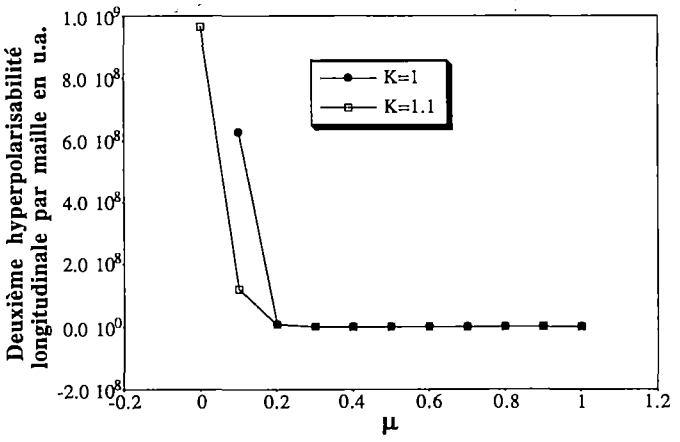
Le comportement de la première hyperpolarisabilité longitudinale par maille en fonction des paramètres μ et K se différencie de celui de la polarisabilité. L'évolution de

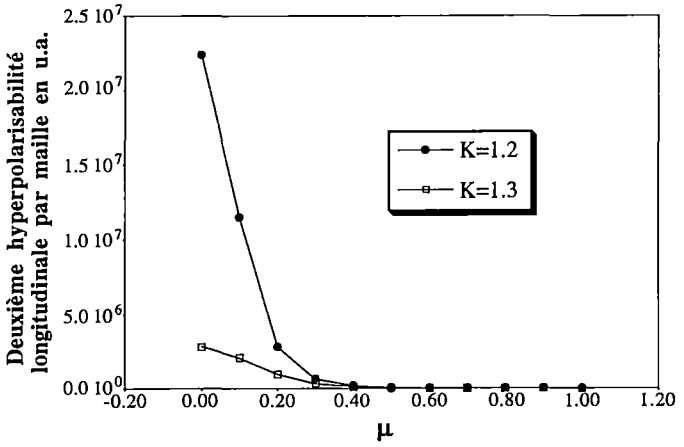


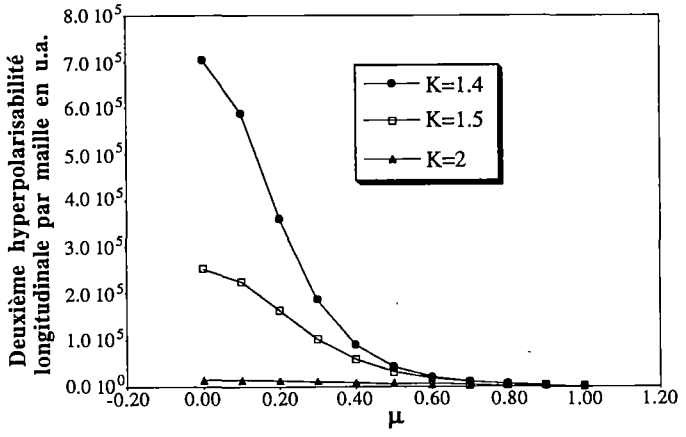




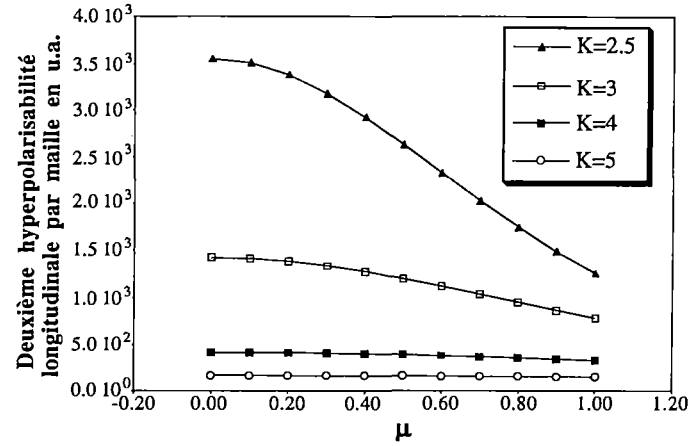
<u>Figures V-30 à V-32</u> : Première hyperpolarisabilité par maille en technique polymère. Etude de l'influence des paramètres K (alternance de liaisons) et μ (alternance nucléaire).

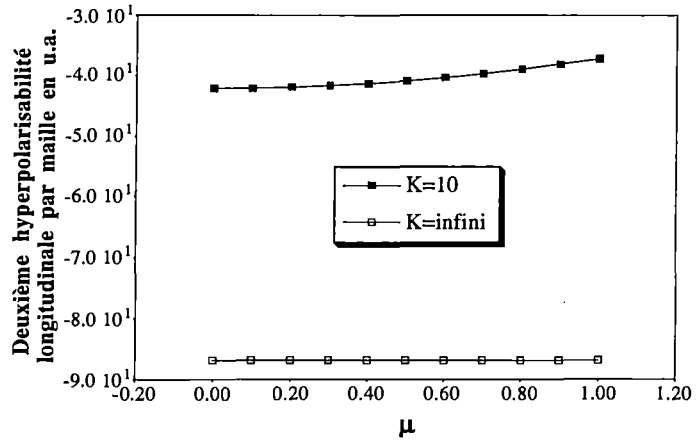






Figures V-33 à V-35 : Deuxième hyperpolarisabilité par maille en technique polymère. Etude de l'influence des paramètres K (alternance de liaisons) et μ (alternance nucléaire).





<u>Figures V-36 et V-37</u> : Deuxième hyperpolarisabilité par maille en technique polymère. Etude de l'influence des paramètres K (alternance de liaisons) et μ (alternance nucléaire).

$\Delta\beta_{zzz}(\infty)$ en fonction des paramètres K et μ est décrite aux figures V-30 à V-32. Si l'on choisit une valeur de K et que l'on suit l'évolution de $\Delta\beta_{zzz}(\infty)$ en fonction de μ, on remarque que lors de l'accroissement de ce dernier, $\Delta\beta_{zzz}(\infty)$ augmente, sature, puis finit par diminuer. Dans la première partie de la courbe, un μ qui augmente est associé à une augmentation de l'asymétrie, tandis que dans la seconde partie de la courbe, l'effet principal de l'augmentation de μ est une augmentation de l'alternance de densité électronique. Plus K est petit, plus petite est la valeur de μ qui donne une $\Delta\beta_{zzz}(\infty)$ maximale. En effet, plus K est petit, plus la délocalisation le long du squelette carboné est importante et, donc, une augmentation de μ est alors plus rapidement liée à une diminution sévère de la délocalisation électronique; l'effet d'augmentation de non centro-symétrie devient vite secondaire. Si nous considérons une chaîne sans conjugaison (K=∞), les énergies ne dépendent plus du vecteur d'onde (bandes d'énergies sans aucune dispersion). Dans ce cas, seule la partie inter-bande contribue à $\Delta\beta_{zzz}(\infty)$.

Contrairement à la polarisabilité, il n'existe plus, pour $\Delta\beta_{zzz}(\infty)$, un critère général d'optimisation (pour la polarisabilité, ce critère est l'absence d'alternance). Dans le cas de la première hyperpolarisabilité, pour chaque alternance de liaison, il existe une alternance de noyaux donnant une valeur maximale de $\Delta\beta_{zzz}(\infty)$ et inversement.

La deuxième hyperpolarisabilité présente un comportement similaire à celui de la polarisabilité (figures V-33 à V-37). Pour une alternance de liaison donnée, $\Delta\gamma_{zzzz}(\infty)$ est maximale pour une alternance nucléaire minimale. Quand μ augmente, $\Delta\gamma_{zzzz}(\infty)$ chute d'autant plus vite que K est petit, puisque la diminution de la conjugaison due à une alternance nucléaire plus importante sera d'autant plus forte que le système est fortement conjugué. Toutefois, pour un μ donné, la valeur de $\Delta\gamma_{zzzz}(\infty)$ reste plus élevée pour la valeur de K la plus petite. En outre, plus l'alternance de liaison est importante, plus $\Delta\gamma_{zzzz}(\infty)$ devient relativement indépendant de l'alternance nucléaire et inversement : il existe un paramètre limitant car de K et de μ, c'est le plus défavorable qui restreint $\Delta\gamma_{zzzz}(\infty)$. Une importante localisation des liaisons provoque une $\Delta\gamma_{zzzz}(\infty)$ négative[V.8]. Un système polymère où $K \rightarrow \infty$ est en fait composé d'une suite de molécules identiques n'interagissant pas et la contribution intra-bande est alors strictement nulle, seule reste la partie inter-bande négative si K>3.

Il n'est donc pas aisé d'interpréter les fluctuations des hyperpolarisabilités en fonction des paramètres structuraux. Une étude approfondie des effets de l'alternance, tant au niveau des liaisons qu'au niveau des noyaux, permet de prédire les tendances des réponses optiques non linéaires de différents systèmes. Dans le cas de la première hyperpolarisabilité, nous avons montré que les paramètres provoquant une conjugaison maximale ne sont pas les meilleurs. La description du comportement de la première hyperpolarisabilité en fonction des paramètres structuraux a été donnée dans un article récent[V.9].

Conclusions et perspectives

Dans ce mémoire, nous avons recherché une technique polymère UCHF d'évaluation des hyperpolarisabilités de systèmes périodiques infinis. Nous avons d'abord montré, en travaillant sur des systèmes oligomères, qu'il est essentiel de tenir compte de tous les phénomènes d'excitations qui contribuent aux hyperpolarisabilités. La cohérence en taille est, en effet, un critère essentiel que doit satisfaire une méthode pour pouvoir être appliquée à de grands systèmes. Nous avons dérivé les formules UCHF des première et deuxième hyperpolarisabilités d'un système infini et mis en évidence l'importance des parties intra-bandes lors du calcul des hyperpolarisabilités de polymères. L'application de ces formules polymères à un cas simple et la comparaison avec les résultats oligomères ont permis de jauger la validité de notre technique polymère. Nous avons enfin entamé une étude de l'influence de certains paramètres structuraux sur la polarisabilité et les hyperpolarisabilités. Cette étude nous a permis de mettre en exergue la difficulté d'une approche simple lors de l'optimisation des réponses optiques non linéaires et de l'établissement de relations structures-propriétés.

Le lecteur a peut-être été étonné par l'absence de toute comparaison avec des résultats expérimentaux, bien que l'on puisse mesurer les hyperpolarisabilités. Cette absence s'explique par le caractère fondamental de notre approche méthodologique.

1) Nous avons utilisé des techniques π lors de nos évaluations numériques. Elles n'ont été utilisées que pour tester la validité de notre approche et il est difficile d'en tirer des conclusions quantitatives.

2) Notre méthode de calcul se base sur l'approximation UCHF et ignore les effets de la réorganisation du nuage électronique produite quand le système subit un champ électrique extérieur. Elle engendre une sous-estimation de la polarisabilité et des hyperpolarisabilités.

3) Tous nos calculs sont effectués à fréquence nulle, ce qui correspond rarement aux conditions expérimentales.

4) Nous avons négliger les interactions entre les chaînes polymères au cours de notre modélisation. Cette approximation est justifiable dans le cas d'un gaz parfait, mais apparaît peu réaliste pour des molécules de très grande taille où la seule phase stable existante est la phase condensée.

5) Lors de nos évaluations, les macromolécules ont été considérées, infinies et périodiques. Cette approximation n'est pas cohérente avec l'expérience.

6) Enfin, nos calculs ont été effectués en considérant les noyaux fixes alors qu'il est prouvé que la contribution due à la relaxation des noyaux et à la modification des fréquences de vibrations par le champ électrique extérieur peut-être significative[VI.1].

Sur base de ces différentes critiques, les perspectives sont nombreuses.

1) La transcription de la méthode polymère dans le programme PLH, qui permet d'utiliser la technique ab initio, a été envisagée. Elle nous permettra d'étudier des polymères plus intéressants en vue d'applications pratiques tels les polythiophènes. Des travaux ont déjà été entamés dans le calcul des polarisabilités de tels polymères[VI.2].

2) Il serait intéressant de rechercher les procédés de calcul des hyperpolarisabilités de polymères, en se basant sur des techniques plus performantes que la technique UCHF : la technique CPHF (*Coupled Hartree-Fock*) ou la méthode RPA (*Random Phase Approximation*). De tels procédés sont déjà connus et utilisés pour évaluer la polarisabilité de polymères[VI.3-VI.4].

3) Des analyses devront être menées à différentes fréquences, de manière à établir un spectre de dispersion en fréquence des hyperpolarisabilités des polymères. Dans des cas simples (pour des systèmes ne possédant que deux bandes), Wu et Sun[VI.5-VI.6] ont déjà simulé le spectre de dispersion en fréquence de la deuxième hyperpolarisabilité à l'aide d'une méthode polymère basée sur la technique Genkin-Mednis.

4) Nous pourrions essayer d'évaluer les (hyper)polarisabilités de systèmes en phase condensée en tenant compte des interactions entre chaînes. L'étude des propriétés optiques de systèmes d'intérêts industriels (polymères greffés ou déposés sur une surface métallique) pourrait être envisagée.

5) L'influence de l'insertion de défauts dans notre chaîne idéale pourrait induire une diminution important des (hyper)polarisabilités. Il est possible d'élaborer des techniques qui permettent de mesurer l'influence de telles imperfections.

6) Dans une étape ultérieure, il serait intéressant d'évaluer la contribution vibrationnelle aux hyperpolarisabilités.

Il est évident qu'un calcul de type RPA en base 6-311G** de la dispersion en fréquence des hyperpolarisabilités électroniques et nucléaires de polymères complexes non stéreoréguliers en phase solide n'est pas réalisable à court terme. Au départ, on cherchera, non pas à comparer les données théoriques et expérimentales, mais bien à établir les relations

structures-propriétés et à donner des ordres de grandeurs. La chimie quantique doit pouvoir répondre à ce défi.

Ce mémoire, où les dérivations mathématiques sont parfois longues mais nécessaires, doit être considéré comme un premier pas vers la mise au point et l'utilisation de techniques plus performantes. Nous avons posé avec succès quelques bases du calcul des hyperpolarisabilités de polymères stéréoréguliers.

Nous concluons par cette citation de P.A.M. Diarc :"*Lorsqu'on fait abstraction de l'échafaudage mathématique, on constate que les nouvelles théories sont construites en partant de concepts qui ne peuvent être décrits au moyen de notions qui nous sont familières et dont on ne peut même pas définir le contenu au moyen de mots connus.*"

Bibliographie

Introduction

[0.1] F. Garnier, R. Hajloui, A. Yassar et P. Srivastava, Science **265**, 1684 (1994).

[0.2] J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burns et A.B. Holmes, Nature **347**, 539 (1990).

Chapitre I

[I.1] voir, par exemple, A.Szabo et N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1989.

[I.2] voir, par exemple, J.M. André, J. Delhalle, et J.L. Brédas, *Quantum Chemistry Aided Design of Organic Polymers for Molecular Electronics*, World Scientific, London, 1991.

[I.3] voir, par exemple, K. Jug, Int. J. Quantum Chem. **37**, 403 (1990).

[I.4] E. Schrödinger, Ann. Physik **79**, 361 (1926).

[I.5] M. Born et J. Oppenheimer, Ann. Physik **84**, 571 (1927).

[I.6] J.C. Slater, Phys. Rev. **35**, 1293 (1929).

[I.7] W. Pauli, Z. Physik **31**, 765 (1925).

[I.8] D.H. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. Math. Phys. Soc. **24**, 328 (1928).

[I.9] V. Fock, Z. Physik **61**, 126 (1930).

[I.10] C.C.J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. **23**, 69 (1951).

[I.11] G.G. Hall, Proc. Roy. Soc. (London) **A205**, 541 (1951).

[I.12] R.S. Mulliken, J. Chem. Phys. **23**, 1833 (1955).

[I.13] F. Bloch, Z. Physik **52**, 555 (1928).

[I.14] P.G. Lykos et R.G. Parr, J. Chem. Phys. **24**, 1166 (1956); *Ibid.*, **25**, 1301 (1956).

[I.15] E. Hückel, Z. Physik **60**, 423 (1930); *Ibid.* **70**, 204 (1931); *Ibid.* **76**, 628 (1932).

[I.16] H.F. Hameka, J. Chem. Phys. **67**, 2935 (1977).

[I.17] R. Pariser, J. Chem. Phys. **21**, 568 (1953).

[I.18] R. Pariser et R.G. Parr, J. Chem. Phys. **21**, 767 (1953).

[I.19] J.A. Pople, Trans. Faraday Soc. **49**, 1375 (1953).

[I.20] Int. J. Quantum Chem. **37** : *issue in the honor of Rudolph Pariser, Robert G. Parr and John A. Pople* (1990).

[I.21] K. Ohno, Theor. Chim. Acta **2**, 219 (1964).

[I.22] R. Tavan et K. Schulten , J. Chem. Phys. **70**, 5407 (1979).

Chapitre II

[II.1] voir, par exemple, A.Szabo et N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1989, 377.

[II.2] voir, par exemple, V.P. Bodart, Thèse de doctorat, FUNDP (Namur), 1987.

Chapitre III

[III.1] M. Nakano, K. Yamaguchi, Y. Matsuzaki, K. Tanaka et T. Yamabe, J. Chem. Phys. **102**, 2986 (1995); *Ibid.* **102**, 2996 (1995).

[III.2] B.J. Orr et J.F. Ward, Mol. Phys. **20**, 513 (1971).

[III.3] voir, par exemple, A.Szabo et N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1989.

[III.4] J.M. André, C. Barbier, V.P. Bodart, et J. Delhalle, dans : *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, ed. D.S. Chemela and J. Zyss, (Academic, New York, 1987), Vol. II, 125.

[III.5] J.G. Fripiat, C. Barbier, V.P. Bodart et J.M. André, J. Comp. Chem. **7**, 756 (1986).

[III.6] M. Nakano, M. Okumura, K. Yamaguchi et T. Fueno, Mol. Cryst. Liquid Cryst. **A182**, 1 (1990). M. Nakano et K. Yamaguchi, Chem. Phys. Letters **206**, 285 (1993).

[III.7] B.M. Pierce, SPIE proceedings **1560**, 148 (1991).

[III.8] F. Meyers, S.R. Marder, B.M. Pierce et J.L. Brédas, Chem. Phys. Letters **228**, 171 (1994).

[III.9] M.G. Kuzik et C.W. Dirk, Phys. Rev. A **41**, 5098 (1990). C.W. Dirk, L.T. Cheng, et M.G. Kuzik, Int. J. Quantum Chem. **43**, 27 (1992).

[III.10] Z. Shuai, D. Beljonne, et J.L. Brédas, J. Chem. Phys. **97**, 1132 (1992).

[III.11] B.M. Pierce, J. Chem. Phys. **91**, 791 (1989).

[III.12] D. Jacquemin, B. Champagne, et J.M. André, Chem. Phys., accepté.

Chapitre IV

[IV.1] C. Cojan, G.P. Agrawal et C. Flytzanis, Phys. Rev. B **15**, 909 (1977).

[IV.2] G.P. Agrawal, C. Cojan et C. Flytzanis, Phys. Rev. B **17**, 776 (1978).

[IV.3] G.P. Agrawal et C. Flytzanis, Chem. Phys. Letters **44**, 366 (1976).

[IV.4] C. Wu et X. Sun, Phys. Rev. B **41**, 12845 (1990).

[IV.5] C. Wu et X. Sun, Phys. Rev. B **42**, 9736 (1990).

[IV.6] V.M. Genkin et P.M. Mednis, Zh. Eksp. Theor. Fiz. **54**, 1137 (1968).

[IV.7] E.I. Blount, dans *Solid State Physics*, ed. F. Seitz et D. Turnbull, (Academic Press, New York, 1962), Vol. XIII, 800.

[IV.8] C. Barbier, Chem. Phys. Lett. **142**, 53 (1987).

[IV.9] B. Champagne et J.M. André, Int. J. Quantum Chem. **42**, 1009 (1992).

Chapitre V

[V.1] C.R. Fincher, C.E. Chen, A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid, et J.B. Hastings, Phys. Rev. Letters **48**, 100 (1992). C.S. Yannoni et T.C. Clarke, Phys. Rev. Letters **51**, 1191 (1983).

[V.2] C. Cojan, G.P. Agrawal et C. Flytzanis, Phys. Rev. B **15**, 909 (1977).

[V.3] G.P. Agrawal, C. Cojan et C. Flytzanis, Phys. Rev. B **17**, 776 (1978).

[V.4] G.P. Agrawal et C. Flytzanis, Chem. Phys. Letters **44**, 366 (1976).

[V.5] J.M. André, L. Gouverneur et G. Leroy, Int. J. Quantum Chem.**1**, 427 (1967); *Ibid.* 451 (1967).

[V.6] B. Champagne et J.M. André, Int. J. Quantum Chem. : Quant. Chem. Symp. **24**, 859 (1990).

[V.7] D.C. Spano, J. Lumin. **58**, 392 (1994).

[V.8] F.B. Gallagher et F.C. Spano, Phys. Rev. B **50**, 5370 (1994).

[V.9] B. Champagne, D. Jacquemin et J.M. André, SPIE proceedings **2527** (1995).

Conclusions et perspectives

[VI.1] B. Champagne, E. Perpète et J.M. André, J. Chem. Phys. **101**, 10796 (1994).

[VI.2] B. Champagne et J.M. André, Int. J. Quantum Chem. **42**, 1009 (1992).

[VI.3] B. Champagne, D.H. Mosley et J.M. André, J. Chem. Phys. **100**, 2034 (1994).

[VI.4] B. Champagne, J.G. Fripiat et J.M. André, J. Chem Phys. **96**, 8330 (1992).

[VI.5] C. Wu et X. Sun, Phys. Rev. B **41**, 12845 (1990).

[VI.6] C. Wu et X. Sun, Phys. Rev. B **42**, 9736 (1990).

Appendice A

[A.1] A.Szabo et N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1989, Chap. II, 89.

Appendice D

[D.1] L. Schwartz, *Théorie des distributions*, Hermann, Paris, 1966.

[D.2] voir, par exemple, A. Messiah, *Mécanique Quantique*, Tome I, Dunod, Paris, 1959.

[D.3] voir, par exemple, P.A.M. Dirac, *The Principles of Quantum Mechanics*, 4th édition (revised), Oxford University Press 1967.

Appendice E

[E.1] B. Champagne et J.M. André, Int. J. Quantum Chem. : Quant. Chem. Symp. **24**, 859 (1990).

[E.2] G.P. Agrawal, C. Cojan et C. Flytzanis, Phys. Rev. B **17**, 776 (1978).

Simples excitations ϕ_i--->ϕ_a	$\left\|{}^1\Psi_i^a\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left\|\Psi_{i\alpha}^{a\alpha}\right\rangle + \left\|\Psi_{i\beta}^{a\beta}\right\rangle\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left\|\Psi_i^a\right\rangle + \left\|\Psi_{\bar{i}}^{\bar{a}}\right\rangle\right)$
Doubles excitations $\phi_i\phi_j$--->$\phi_a\phi_b$	
i=j et a=b	$\left\|{}^1\Psi_{ii}^{aa}\right\rangle = \left\|\Psi_{i\bar{i}}^{a\bar{a}}\right\rangle$
i=j et a≠b	$\left\|{}^1\Psi_{ii}^{ab}\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left\|\Psi_{i\bar{i}}^{a\bar{b}}\right\rangle + \left\|\Psi_{i\bar{i}}^{\bar{b}a}\right\rangle\right)$
i≠j et a=b	$\left\|{}^1\Psi_{ij}^{aa}\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left\|\Psi_{i\bar{j}}^{a\bar{a}}\right\rangle + \left\|\Psi_{\bar{i}j}^{\bar{a}a}\right\rangle\right)$
i≠j et a≠b	$\left\|{}^A\Psi_{ij}^{ab}\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{12}}\left(2\left\|\Psi_{ij}^{ab}\right\rangle + 2\left\|\Psi_{\bar{i}\bar{j}}^{\bar{a}\bar{b}}\right\rangle - \left\|\Psi_{\bar{i}j}^{\bar{b}a}\right\rangle + \left\|\Psi_{\bar{i}j}^{\bar{a}b}\right\rangle + \left\|\Psi_{i\bar{j}}^{a\bar{b}}\right\rangle - \left\|\Psi_{i\bar{j}}^{b\bar{a}}\right\rangle\right)$
	$\left\|{}^B\Psi_{ij}^{ab}\right\rangle = \frac{1}{2}\left(\left\|\Psi_{\bar{i}j}^{\bar{b}a}\right\rangle + \left\|\Psi_{\bar{i}j}^{\bar{a}b}\right\rangle + \left\|\Psi_{i\bar{j}}^{a\bar{b}}\right\rangle + \left\|\Psi_{i\bar{j}}^{b\bar{a}}\right\rangle\right)$

Table A-1 : Configurations singulets adaptées au spin pour les simples et doubles excitations.

Appendice A

Comme l'opérateur de moment dipolaire est un opérateur de singulet, nous utilisons des configurations adaptées au spin pour représenter les états simplement et doublement excités. Ces différentes configurations sont données à la Table A-1.

L'opérateur de moment dipolaire possédant une nature monoélectronique, les éléments de matrice moment dipolaire sont strictement nuls si les deux déterminants de Slater à N-électrons d'un élément de transition diffèrent par plus d'une spin-orbitale. La somme sur tous les états excités se voit donc restreinte aux états simplement excités ($\vec{\mu}_0, \ddot{\alpha}, \dddot{\beta}$,et pour $\ddddot{\gamma}$ les termes (3.33b) à (3.33e)) et aux états doublement excités (somme sur k de (3.33a)). Quatre "règles de Slater" générales sont suffisantes pour couvrir l'ensemble des possibilités :

$$\left\langle \Psi_0 \left| \sum_x^{elec} \vec{r}_x \right| \Psi_0 \right\rangle = \sum_m^{occ} \langle \varphi_m | \vec{r} | \varphi_m \rangle \tag{A1}$$

$$\left\langle \Psi_0 \left| \sum_x^{elec} \vec{r}_x \right| \Psi_i^a \right\rangle = \langle \varphi_i | \vec{r} | \varphi_a \rangle \tag{A2}$$

$$\langle \Psi_i^a | \sum_x^{elec} \vec{r}_x | \Psi_j^b \rangle = \langle \varphi_a | \vec{r} | \varphi_b \rangle \delta_{ij} - \langle \varphi_j | \vec{r} | \varphi_i \rangle \delta_{ab} + \sum_m^{occ} \langle \varphi_m | \vec{r} | \varphi_m \rangle \delta_{ij} \delta_{ab} \tag{A3}$$

$$\langle \Psi_i^a | \sum_x^{elec} \vec{r}_x | \Psi_{jk}^{bc} \rangle = + \langle \varphi_j | \vec{r} | \varphi_b \rangle \delta_{ac} \delta_{ik} - \langle \varphi_k | \vec{r} | \varphi_b \rangle \delta_{ac} \delta_{ij} - \langle \varphi_j | \vec{r} | \varphi_c \rangle \delta_{ab} \delta_{ik} + \langle \varphi_k | \vec{r} | \varphi_c \rangle \delta_{ab} \delta_{ij} \tag{A4}$$

où $|\Psi_i^a\rangle$ est un déterminant de Slater simplement excité obtenu par la promotion d'un électron de la spin-orbitale φ_i vers la spin-orbitale φ_a. $|\Psi_{jk}^{bc}\rangle$ est un déterminant de Slater doublement excité, obtenu par l'excitation de deux électrons des spin-orbitales φ_j et φ_k vers les spin-orbitales φ_b et φ_c. Ces expressions sont aisément démontrées en utilisant les techniques de seconde quantification[A.1]. En utilisant ces règles, on peut évaluer les différents éléments de matrice dipolaire entre les configurations adaptées au spin données à la table A-1. La table A-2 décrit les éléments de matrice où ϕ symbolise une orbitale moléculaire spatiale.

A.1. Evaluation du moment dipolaire intrinsèque

Les règles de Slater des tables A-1 et A-2 permettent d'obtenir aisément le moment dipolaire permanent. (3.30) se transforme donc comme :

$\langle \Psi_0 \vert \sum_x^{elec} \vec{r}_x \vert \Psi_0 \rangle$	$2\sum_m^{occ} \langle \phi_m \vert \vec{r} \vert \phi_m \rangle$
$\langle \Psi_0 \vert \sum_x^{elec} \vec{r}_x \vert {}^1\Psi_i^a \rangle$	$\sqrt{2}\langle \phi_i \vert \vec{r} \vert \phi_a \rangle$
$\langle {}^1\Psi_i^a \vert \sum_x^{elec} \vec{r}_x \vert {}^1\Psi_j^b \rangle$	
i=j et a=b	$2\sum_m^{occ} \langle \phi_m \vert \vec{r} \vert \phi_m \rangle + \langle \phi_a \vert \vec{r} \vert \phi_a \rangle - \langle \phi_i \vert \vec{r} \vert \phi_i \rangle$
i≠j et a=b	$-\langle \phi_j \vert \vec{r} \vert \phi_i \rangle$
i=j et a≠b	$\langle \phi_a \vert \vec{r} \vert \phi_b \rangle$
$\langle {}^1\Psi_i^a \vert \sum_x^{elec} \vec{r}_x \vert {}^1\Psi_{jk}^{bc} \rangle$	
i=j=k et a=b=c	$-\sqrt{2}\langle \phi_i \vert \vec{r} \vert \phi_a \rangle$
i=j=k et a=b≠c	$-\langle \phi_i \vert \vec{r} \vert \phi_c \rangle$
i=j=k et a=c≠b	$-\langle \phi_i \vert \vec{r} \vert \phi_b \rangle$
i=j≠k et a=b=c	$-\langle \phi_k \vert \vec{r} \vert \phi_a \rangle$
i=k≠j et a=b=c	$-\langle \phi_j \vert \vec{r} \vert \phi_a \rangle$
i=j≠k et a=b≠c	$\left(-\sqrt{\frac{3}{2}} - \sqrt{\frac{1}{2}}\right)\langle \phi_k \vert \vec{r} \vert \phi_c \rangle = A\langle \phi_k \vert \vec{r} \vert \phi_c \rangle$
i=j≠k et a=c≠b	$\left(\sqrt{\frac{3}{2}} - \sqrt{\frac{1}{2}}\right)\langle \phi_k \vert \vec{r} \vert \phi_b \rangle = B\langle \phi_k \vert \vec{r} \vert \phi_b \rangle$
i=k≠j et a=b≠c	$\left(\sqrt{\frac{3}{2}} - \sqrt{\frac{1}{2}}\right)\langle \phi_j \vert \vec{r} \vert \phi_c \rangle = B\langle \phi_j \vert \vec{r} \vert \phi_c \rangle$
i=k≠j et a=c≠b	$\left(-\sqrt{\frac{3}{2}} - \sqrt{\frac{1}{2}}\right)\langle \phi_j \vert \vec{r} \vert \phi_b \rangle = A\langle \phi_j \vert \vec{r} \vert \phi_b \rangle$

Table A-2 : Eléments de matrice entre configurations adaptées au spin. Toutes les autres possibilités sont strictement nulles.

$$\vec{\mu}_0 = -2\sum_{m}^{occ}\langle\phi_m|\vec{r}|\phi_m\rangle \qquad \text{(A5)}$$

La somme porte sur les orbitales moléculaires spatiales doublement occupées.

A.2. Evaluation de la polarisabilité

Les tables A-1 et A-2 nous fournissent les éléments nécessaires à l'obtention de $\vec{\vec{\alpha}}$. (3.31) se transforme en :

$$\vec{\vec{\alpha}} = -4\sum_{i}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)} \qquad \text{(A6)}$$

Nous effectuons la somme sur les orbitales moléculaires spatiales doublement occupées (i) et doublement inoccupées (a).

A.3. Evaluation de la première hyperpolarisabilité

L'utilisation des résultats des tables A-1 et A-2 nous conduisent à écrire la première composante (3.32a) à β comme :

$$2\sum_{i,j}^{occ}\sum_{a,b}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle{}^1\Psi_i^a|\sum_{x}^{elec}\vec{r}_x|{}^1\Psi_j^b\rangle\langle\phi_b|\vec{r}|\phi_j\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)(\varepsilon_j-\varepsilon_b)} \qquad \text{(A7)}$$

Grâce à la table A-2, nous réexprimons ce terme comme :

$$4\sum_{i}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\left[\sum_{m}^{occ}\langle\phi_m|\vec{r}|\phi_m\rangle\right]\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)(\varepsilon_i-\varepsilon_a)} \qquad \text{(A8)}$$

$$+2\sum_{i}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)(\varepsilon_i-\varepsilon_a)} \qquad \text{(A9)}$$

$$-2\sum_{i}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_i\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)(\varepsilon_i-\varepsilon_a)} \qquad \text{(A10)}$$

$$-2\sum_{i,j\neq i}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_j|\vec{r}|\phi_i\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_j\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)(\varepsilon_j-\varepsilon_a)} \qquad \text{(A11)}$$

$$+2\sum_{i}^{occ}\sum_{a,b\neq a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_b\rangle\langle\phi_b|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)(\varepsilon_i-\varepsilon_b)} \tag{A12}$$

La seconde partie de la première hyperpolarisabilité (3.32b) s'évalue sans problème :

$$-4\left[\sum_{m}^{occ}\langle\phi_m|\vec{r}|\phi_m\rangle\right]\sum_{i}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)(\varepsilon_i-\varepsilon_a)} \tag{A13}$$

(A13) et (A8), strictement opposés, se compensent parfaitement; nous combinons les autres termes pour obtenir la formule UCHF de la première hyperpolarisabilité :

(A9) + (A12)
$$\frac{\vec{\vec{\beta}}}{-3}=2\sum_{i}^{occ}\sum_{a,b}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_b\rangle\langle\phi_b|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)(\varepsilon_i-\varepsilon_b)} \tag{A14}$$

(A11)+(A10)
$$-2\sum_{i,j}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_j\rangle\langle\phi_j|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)(\varepsilon_j-\varepsilon_a)} \tag{A15}$$

A.4. Évaluation de la deuxième hyperpolarisabilité

En utilisant les règles de Slater et les expressions données aux tables A-1 et A-2, le terme (3.33a) associé aux processus de simples excitations,

$$2\sum_{i,j,k}^{occ}\sum_{a,b,c}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\left[\left\langle{}^1\Psi_i^a\left|\sum_{x}^{elec}\vec{r}_x\right|{}^1\Psi_j^b\right\rangle\right]\left[\left\langle{}^1\Psi_j^b\left|\sum_{x}^{elec}\vec{r}_x\right|{}^1\Psi_k^c\right\rangle\right]\langle\phi_c|\vec{r}|\phi_k\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)(\varepsilon_j-\varepsilon_b)(\varepsilon_k-\varepsilon_c)} \tag{A16}$$

peut être reformulé comme une somme de 25 termes mono-électroniques ,

$$8\sum_{i}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\left[\sum_{m}^{occ}\langle\phi_m|\vec{r}|\phi_m\rangle\right]\left[\sum_{n}^{occ}\langle\phi_n|\vec{r}|\phi_n\rangle\right]\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)^3} \tag{A17}$$

$$-4\sum_{i}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\left[\sum_{m}^{occ}\langle\phi_m|\vec{r}|\phi_m\rangle\right]\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_i\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)^3} \tag{A18}$$

$$+4\sum_{i}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\left[\sum_{m}^{occ}\langle\phi_m|\vec{r}|\phi_m\rangle\right]\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)^3} \tag{A19}$$

$$-4\sum_{i,k\neq i}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\left[\sum_{m}^{occ}\langle\phi_m|\vec{r}|\phi_m\rangle\right]\langle\phi_k|\vec{r}|\phi_i\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_k\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)^2(\varepsilon_k-\varepsilon_a)} \tag{A20}$$

$$+4\sum_{i}^{occ}\sum_{a,c\neq a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\left[\sum_{m}^{occ}\langle\phi_m|\vec{r}|\phi_m\rangle\right]\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_c\rangle\langle\phi_c|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)^2(\varepsilon_i-\varepsilon_c)} \tag{A21}$$

$$-4\sum_{i}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_i\rangle\left[\sum_{n}^{occ}\langle\phi_n|\vec{r}|\phi_n\rangle\right]\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)^3} \tag{A22}$$

$$+2\sum_{i}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_i\rangle\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_i\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)^3} \tag{A23}$$

$$-2\sum_{i}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_i\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)^3} \tag{A24}$$

$$+2\sum_{i,k\neq i}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_i\rangle\langle\phi_k|\vec{r}|\phi_i\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_k\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)^2(\varepsilon_k-\varepsilon_a)} \tag{A25}$$

$$-2\sum_{i}^{occ}\sum_{a,c\neq a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_i\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_c\rangle\langle\phi_c|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)^2(\varepsilon_i-\varepsilon_c)} \tag{A26}$$

$$+4\sum_{i}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_a\rangle\left[\sum_{n}^{occ}\langle\phi_n|\vec{r}|\phi_n\rangle\right]\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)^3} \tag{A27}$$

$$-2\sum_{i}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_i\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)^3} \tag{A28}$$

$$+2\sum_{i}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)^3} \tag{A29}$$

$$-2\sum_{i,k\neq i}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_k|\vec{r}|\phi_i\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_k\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)^2(\varepsilon_k-\varepsilon_a)} \tag{A30}$$

$$+2\sum_{i}^{occ}\sum_{a,c\neq a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_c\rangle\langle\phi_c|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)^2(\varepsilon_i-\varepsilon_c)} \tag{A31}$$

$$-4\sum_{i,j\neq i}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_j|\vec{r}|\phi_i\rangle\left[\sum_{m}^{occ}\langle\phi_m|\vec{r}|\phi_m\rangle\right]\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_j\rangle}{(\varepsilon_j-\varepsilon_a)^2(\varepsilon_i-\varepsilon_a)} \tag{A32}$$

$$+2\sum_{i,j\neq i}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_j|\vec{r}|\phi_i\rangle\langle\phi_j|\vec{r}|\phi_j\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_j\rangle}{(\varepsilon_j-\varepsilon_a)^2(\varepsilon_i-\varepsilon_a)} \tag{A33}$$

$$-2\sum_{i,j\neq i}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_j|\vec{r}|\phi_i\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_j\rangle}{(\varepsilon_j-\varepsilon_a)^2(\varepsilon_i-\varepsilon_a)} \tag{A34}$$

$$+2\sum_{i,j\neq i,k\neq i}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_j|\vec{r}|\phi_i\rangle\langle\phi_k|\vec{r}|\phi_j\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_k\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)(\varepsilon_j-\varepsilon_a)(\varepsilon_k-\varepsilon_a)} \tag{A35}$$

$$-2\sum_{i,j\neq i}^{occ}\sum_{a,c\neq a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_j|\vec{r}|\phi_i\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_c\rangle\langle\phi_c|\vec{r}|\phi_j\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)(\varepsilon_j-\varepsilon_a)(\varepsilon_j-\varepsilon_c)} \tag{A36}$$

$$+4\sum_{i}^{occ}\sum_{a,b\neq a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_b\rangle\left[\sum_{m}^{occ}\langle\phi_m|\vec{r}|\phi_m\rangle\right]\langle\phi_b|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_b)^2(\varepsilon_i-\varepsilon_a)} \tag{A37}$$

$$-2\sum_{i}^{occ}\sum_{a,b\neq a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_b\rangle\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_i\rangle\langle\phi_b|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_b)^2(\varepsilon_i-\varepsilon_a)} \tag{A38}$$

$$+2\sum_{i}^{occ}\sum_{a,b\neq a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_b\rangle\langle\phi_b|\vec{r}|\phi_b\rangle\langle\phi_b|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_b)^2(\varepsilon_i-\varepsilon_a)} \tag{A39}$$

$$-2\sum_{i,k\neq i}^{occ}\sum_{a,b\neq a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_b\rangle\langle\phi_k|\vec{r}|\phi_i\rangle\langle\phi_b|\vec{r}|\phi_k\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)(\varepsilon_i-\varepsilon_b)(\varepsilon_k-\varepsilon_b)} \tag{A40}$$

$$+2\sum_{i}^{occ}\sum_{a,b\neq a,c\neq b}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_b\rangle\langle\phi_b|\vec{r}|\phi_c\rangle\langle\phi_c|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)(\varepsilon_i-\varepsilon_b)(\varepsilon_i-\varepsilon_c)} \tag{A41}$$

Les sommes (A17) à (A41) portent sur les orbitales moléculaires spatiales doublement occupées (i,j,k,l,m) et doublement inoccupées (a,b,c,d). Après recombinaison, les 25 termes sont réduits à 7 :

(A17) $$8\sum_{i}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\left[\sum_{m}^{occ}\langle\phi_m|\vec{r}|\phi_m\rangle\right]\left[\sum_{n}^{occ}\langle\phi_n|\vec{r}|\phi_n\rangle\right]\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)^3} \tag{A42}$$

(A18)+(A20)+(A22)+(A32) $$-8\sum_{i,k}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\left[\sum_{m}^{occ}\langle\phi_m|\vec{r}|\phi_m\rangle\right]\langle\phi_k|\vec{r}|\phi_i\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_k\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)^2(\varepsilon_k-\varepsilon_a)} \tag{A43}$$

(A19)+(A21)+(A27)+(A37) $$+8\sum_{i}^{occ}\sum_{a,c}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\left[\sum_{m}^{occ}\langle\phi_m|\vec{r}|\phi_m\rangle\right]\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_c\rangle\langle\phi_c|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)^2(\varepsilon_i-\varepsilon_c)} \tag{A44}$$

[(A23)+(A33)]+[(A25)+(A35)] $$+2\sum_{i,j,k}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_j|\vec{r}|\phi_i\rangle\langle\phi_k|\vec{r}|\phi_j\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_k\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)(\varepsilon_j-\varepsilon_a)(\varepsilon_k-\varepsilon_a)} \tag{A45}$$

$$[(A24)+(A34)]+[(A26)+(A36)] \quad -2\sum_{i,j}^{occ}\sum_{a,c}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_j|\vec{r}|\phi_i\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_c\rangle\langle\phi_c|\vec{r}|\phi_j\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)(\varepsilon_j-\varepsilon_a)(\varepsilon_j-\varepsilon_c)} \tag{A46}$$

$$[(A28)+(A38)]+[(A30)+(A40)] \quad -2\sum_{i,k}^{occ}\sum_{a,b}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_b\rangle\langle\phi_k|\vec{r}|\phi_i\rangle\langle\phi_b|\vec{r}|\phi_k\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)(\varepsilon_i-\varepsilon_b)(\varepsilon_k-\varepsilon_b)} \tag{A47}$$

$$[(A29)+(A39)]+[(A31)+(A41)] \quad +2\sum_{i}^{occ}\sum_{a,b,c}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_b\rangle\langle\phi_b|\vec{r}|\phi_c\rangle\langle\phi_c|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)(\varepsilon_i-\varepsilon_b)(\varepsilon_i-\varepsilon_c)} \tag{A48}$$

Si nous développons la partie (3.33a) qui inclut la somme portant sur les configurations $|\Psi_k\rangle$ doublement excitées, nous obtenons des termes décrivant des états doublement excités. Ceux-ci s'écrivent :

$$2\sum_{\substack{i,j,k,l\\ j\geq k}}^{occ}\sum_{\substack{a,b,c,d\\ b\geq c}}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\left[\left\langle{}^1\Psi_i^a\left|\sum_x^{elec}\vec{r}_x\right|{}^1\Psi_{jk}^{bc}\right\rangle\right]\left[\left\langle{}^1\Psi_{jk}^{bc}\left|\sum_x^{elec}\vec{r}_x\right|{}^1\Psi_l^d\right\rangle\right]\langle\phi_d|\vec{r}|\phi_l\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)(\varepsilon_l-\varepsilon_d)(\varepsilon_j+\varepsilon_k-\varepsilon_b-\varepsilon_c)} \tag{A49}$$

Nous résolvons comme suit. Si i=j=k=l et a=b=c=d, (A49) devient :

$$+4\sum_{i}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle}{2(\varepsilon_i-\varepsilon_a)^3} \tag{A50}$$

Si i=j=k=l et a=b≠c, les égalités d=a et d=c donnent lieu à des contributions non nulles. Elles sont égales à celles obtenues quand i=j=k=l et a=c≠b avec d=a ou d=c et leur somme vaut :

$$+2\sum_{i}^{occ}\sum_{a,b\neq a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_b\rangle\langle\phi_b|\vec{r}|\phi_i\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)^2(2\varepsilon_i-\varepsilon_b-\varepsilon_a)} \tag{A51}$$

$$+2\sum_{i}^{occ}\sum_{a,b\neq a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_b\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle\langle\phi_b|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)(\varepsilon_i-\varepsilon_b)(2\varepsilon_i-\varepsilon_b-\varepsilon_a)} \tag{A52}$$

Si a=b=c=d et i=j≠k, les égalités l=i et l=k donnent lieu à des contributions non nulles. Elles sont égales à celles obtenues quand a=b=c=d et i=k≠j avec l=i ou l=k et leur somme vaut :

$$+2\sum_{i,j\neq i}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_j|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_j\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)^2(\varepsilon_i+\varepsilon_j-2\varepsilon_a)} \tag{A53}$$

$$+2\sum_{i,j\neq i}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_j\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle\langle\phi_j|\vec{r}|\phi_a\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)(\varepsilon_j-\varepsilon_a)(\varepsilon_i+\varepsilon_j-2\varepsilon_a)} \tag{A54}$$

Dans le cas où i=j≠k et a=b≠c, nous obtenons quatre termes correspondant à ceux obtenus avec i=k≠j et a=c≠b. La somme de tous ces termes est :

$$+A^2\sum_{i,k\neq i a,c\neq a}^{occ}\sum^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_k|\vec{r}|\phi_c\rangle\langle\phi_c|\vec{r}|\phi_k\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)^2(\varepsilon_i+\varepsilon_k-\varepsilon_a-\varepsilon_c)} \tag{A55}$$

$$+AB\sum_{i,k\neq i a,c\neq a}^{occ}\sum^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_k|\vec{r}|\phi_c\rangle\langle\phi_c|\vec{r}|\phi_i\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_k\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)(\varepsilon_i-\varepsilon_c)(\varepsilon_i+\varepsilon_k-\varepsilon_a-\varepsilon_c)} \tag{A57}$$

$$+AB\sum_{i,k\neq i a,c\neq a}^{occ}\sum^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_k|\vec{r}|\phi_c\rangle\langle\phi_c|\vec{r}|\phi_i\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_k\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)(\varepsilon_k-\varepsilon_a)(\varepsilon_i+\varepsilon_k-\varepsilon_a-\varepsilon_c)} \tag{A58}$$

$$+A^2\sum_{i,k\neq i a,c\neq a}^{occ}\sum^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_k|\vec{r}|\phi_c\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle\langle\phi_c|\vec{r}|\phi_k\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)(\varepsilon_k-\varepsilon_c)(\varepsilon_i+\varepsilon_k-\varepsilon_a-\varepsilon_c)} \tag{A59}$$

Finalement, si i=j≠k et a=c≠b, nous obtenons quatre termes correspondant à ceux obtenus avec i=k≠j et a=b≠c. La somme de tous ces termes forme la dernière contribution à (A49) :

$$+B^2\sum_{i,j\neq i a,b\neq a}^{occ}\sum^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_j|\vec{r}|\phi_b\rangle\langle\phi_b|\vec{r}|\phi_j\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)^2(\varepsilon_i+\varepsilon_j-\varepsilon_a-\varepsilon_b)} \tag{A59}$$

$$+BA\sum_{i,j\neq i a,b\neq a}^{occ}\sum^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_j|\vec{r}|\phi_b\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_j\rangle\langle\phi_b|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)(\varepsilon_i-\varepsilon_b)(\varepsilon_i+\varepsilon_j-\varepsilon_a-\varepsilon_b)} \tag{A60}$$

$$+BA\sum_{i,j\neq i a,b\neq a}^{occ}\sum^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_j|\vec{r}|\phi_b\rangle\langle\phi_b|\vec{r}|\phi_i\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_j\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)(\varepsilon_j-\varepsilon_a)(\varepsilon_i+\varepsilon_j-\varepsilon_a-\varepsilon_b)} \tag{A61}$$

$$+B^2\sum_{i,j\neq i a,b\neq a}^{occ}\sum^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_j|\vec{r}|\phi_b\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle\langle\phi_b|\vec{r}|\phi_j\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)(\varepsilon_j-\varepsilon_b)(\varepsilon_i+\varepsilon_j-\varepsilon_a-\varepsilon_b)} \tag{A62}$$

Après recombinaison nous avons,

(A56) + (A60)
$$-2\sum_{i,j\neq i a,b\neq a}^{occ}\sum^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_j|\vec{r}|\phi_b\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_j\rangle\langle\phi_b|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)(\varepsilon_i-\varepsilon_b)(\varepsilon_i+\varepsilon_j-\varepsilon_a-\varepsilon_b)} \tag{A63}$$

(A57) + (A61)
$$-2\sum_{i,j\neq i a,b\neq a}^{occ}\sum^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_j|\vec{r}|\phi_b\rangle\langle\phi_b|\vec{r}|\phi_i\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_j\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)(\varepsilon_j-\varepsilon_a)(\varepsilon_i+\varepsilon_j-\varepsilon_a-\varepsilon_b)} \tag{A64}$$

(A51) + (A52)
$$+2\sum_{i\ \ a,b\neq a}^{occ}\sum^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_b\rangle\langle\phi_b|\vec{r}|\phi_i\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)^2(\varepsilon_i-\varepsilon_b)} \tag{A65}$$

(A53) + (A54)
$$+2\sum_{i,j\neq i\ \ a}^{occ}\sum^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_j|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_j\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)^2(\varepsilon_j-\varepsilon_a)} \tag{A66}$$

$$[(A55) + (A58)]+[(A59) + (A62)] +4\sum_{i,j\neq i\,a,b\neq a}^{occ}\sum^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_j|\vec{r}|\phi_b\rangle\langle\phi_b|\vec{r}|\phi_j\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)^2(\varepsilon_j-\varepsilon_b)} \qquad (A67)$$

$$(A63) + (A64) \qquad -2\sum_{i,j\neq i\,a,b\neq a}^{occ}\sum^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_j|\vec{r}|\phi_b\rangle\langle\phi_b|\vec{r}|\phi_i\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_j\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)(\varepsilon_j-\varepsilon_a)(\varepsilon_i-\varepsilon_b)} \qquad (A68)$$

$$(A50) + (A66) \qquad +2\sum_{i,j}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_j|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_j\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)^2(\varepsilon_j-\varepsilon_a)} \qquad (A69)$$

Nous effectuons alors les opérations suivantes pour obtenir le résultat final,

$$(A67) + 2\,(A65) \qquad +4\sum_{i,j}^{occ}\sum_{a,b\neq a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_j|\vec{r}|\phi_b\rangle\langle\phi_b|\vec{r}|\phi_j\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)^2(\varepsilon_j-\varepsilon_b)} \qquad (A70)$$

$$(A68) - (A65) \qquad -2\sum_{i,j}^{occ}\sum_{a,b\neq a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_j|\vec{r}|\phi_b\rangle\langle\phi_b|\vec{r}|\phi_i\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_j\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)(\varepsilon_j-\varepsilon_a)(\varepsilon_i-\varepsilon_b)} \qquad (A71)$$

$$(A71) - (A69) \qquad -2\sum_{i,j}^{occ}\sum_{a,b}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_j|\vec{r}|\phi_b\rangle\langle\phi_b|\vec{r}|\phi_i\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_j\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)(\varepsilon_j-\varepsilon_a)(\varepsilon_i-\varepsilon_b)} \qquad (A72)$$

$$(A70) + 2\,(A69) \qquad +4\sum_{i,j}^{occ}\sum_{a,b}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_j|\vec{r}|\phi_b\rangle\langle\phi_b|\vec{r}|\phi_j\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)^2(\varepsilon_j-\varepsilon_b)} \qquad (A73)$$

Les termes (3.33b) et (3.33c) sont identiques et leur somme donne lieu à 5 termes monoélectroniques,

$$-16\left[\sum_{m}^{occ}\langle\phi_m|\vec{r}|\phi_m\rangle\right]\sum_{i}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\left[\sum_{k}^{occ}\langle\phi_k|\vec{r}|\phi_k\rangle\right]\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)^3} \qquad (A74)$$

$$+8\left[\sum_{m}^{occ}\langle\phi_m|\vec{r}|\phi_m\rangle\right]\sum_{i}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_i\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)^3} \qquad (A75)$$

$$-8\left[\sum_{m}^{occ}\langle\phi_m|\vec{r}|\phi_m\rangle\right]\sum_{i}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)^3} \qquad (A76)$$

$$+8\left[\sum_{m}^{occ}\langle\phi_m|\vec{r}|\phi_m\rangle\right]\sum_{i,j\neq i}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_j|\vec{r}|\phi_i\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_j\rangle}{(\varepsilon_j-\varepsilon_a)^2(\varepsilon_i-\varepsilon_a)} \qquad (A77)$$

$$-8\left[\sum_{m}^{occ}\langle\phi_m|\vec{r}|\phi_m\rangle\right]\sum_{i}^{occ}\sum_{a,b\neq a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_b\rangle\langle\phi_b|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)(\varepsilon_i-\varepsilon_b)^2} \tag{A78}$$

dont les quatre derniers se recombinent et donnent :

(A77)+(A75)
$$+8\left[\sum_{m}^{occ}\langle\phi_m|\vec{r}|\phi_m\rangle\right]\sum_{i,j}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_j|\vec{r}|\phi_i\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_j\rangle}{(\varepsilon_j-\varepsilon_a)^2(\varepsilon_i-\varepsilon_a)} \tag{A79}$$

(A78)+(A76)
$$-8\left[\sum_{m}^{occ}\langle\phi_m|\vec{r}|\phi_m\rangle\right]\sum_{i}^{occ}\sum_{a,b}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_b\rangle\langle\phi_b|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)(\varepsilon_i-\varepsilon_b)^2} \tag{A80}$$

De manière similaire, les termes (3.33d) et (3.33e) peuvent être réécrits comme,

(3.33d)
$$+8\left[\sum_{m}^{occ}\langle\phi_m|\vec{r}|\phi_m\rangle\right]^2\sum_{i}^{occ}\sum_{a}^{unocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)^3} \tag{A81}$$

(3.33e)
$$-4\sum_{i}^{occ}\sum_{a}^{unocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)}\sum_{j}^{occ}\sum_{b}^{unocc}\frac{\langle\phi_j|\vec{r}|\phi_b\rangle\langle\phi_b|\vec{r}|\phi_j\rangle}{(\varepsilon_j-\varepsilon_b)^2} \tag{A82}$$

Un grand nombre de termes sont égaux en valeur absolue mais ont des signes opposés et s'annulent donc mutuellement (A42, A74 et A81; A79 et A43; A44 et A80; A82 et A73). Finalement, il reste 5 termes : A45, A46, A47, A48, et A72.

Appendice B

Réécrivant (3.40a) en terme de configurations singulets adaptées au spin, nous avons :

$$\frac{\gamma^{(I)}}{-4} = \sum_{i}^{occ}\sum_{a}^{inocc} \frac{\left[\left\langle \Psi_0 \middle| \sum_{x}^{elec} \vec{r}_x \middle| {}^1\Psi_i^a \right\rangle\right]\left[\left\langle {}^1\Psi_i^a \middle| \sum_{x}^{elec} \vec{r}_x \middle| \Psi_0 \right\rangle\right]\left\{\left[\left\langle {}^1\Psi_i^a \middle| \sum_{x}^{elec} \vec{r}_x \middle| {}^1\Psi_i^a \right\rangle\right] - \left[\left\langle \Psi_0 \middle| \sum_{x}^{elec} \vec{r}_x \middle| \Psi_0 \right\rangle\right]\right\}^2}{\left(\varepsilon_i - \varepsilon_a\right)^3} \tag{B1}$$

L'utilisation des relations de la table A-2 nous fournit une expression en orbitales moléculaires spatiales,

$$\frac{\gamma^{(I)}}{-4} = 2\sum_{i}^{occ}\sum_{a}^{inocc} \frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\left[\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_i\rangle - \langle\phi_a|\vec{r}|\phi_a\rangle\right]^2\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle}{\left(\varepsilon_i - \varepsilon_a\right)^3} \tag{B2}$$

Par un processus semblable, (3.40b) est transformé en,

$$\frac{\gamma^{(II)'}}{-4} = -4\sum_{i}^{occ}\sum_{a}^{inocc} \frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle}{\left(\varepsilon_i - \varepsilon_a\right)^3} \tag{B3}$$

Le terme (3.40c) peut être décomposé en deux termes vu le caractère simplement ou doublement excité de l'état $|\Psi_k\rangle$. Lorsque $|\Psi_k\rangle$ décrit un état simplement excité, la contribution de (3.40c) se formule,

$$2\sum_{i,j}^{occ}\sum_{a,b}^{inocc}{}^{*} \frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\left\langle {}^1\Psi_i^a \middle| \sum_{x}^{elec} \vec{r}_x \middle| {}^1\Psi_j^b \right\rangle\left\langle {}^1\Psi_j^b \middle| \sum_{x}^{elec} \vec{r}_x \middle| {}^1\Psi_i^a \right\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle}{\left(\varepsilon_i - \varepsilon_a\right)^2\left(\varepsilon_j - \varepsilon_b\right)} \tag{B4}$$

L'exposant * signifie que si i=j, alors a≠b et *vice versa.* (B4) se compose de deux parties,

$$2\sum_{i}^{occ}\sum_{a,b\neq a}^{inocc} \frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\left\langle {}^1\Psi_i^a \middle| \sum_{x}^{elec} \vec{r}_x \middle| {}^1\Psi_i^b \right\rangle\left\langle {}^1\Psi_i^b \middle| \sum_{x}^{elec} \vec{r}_x \middle| {}^1\Psi_i^a \right\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle}{\left(\varepsilon_i - \varepsilon_a\right)^2\left(\varepsilon_i - \varepsilon_b\right)} \tag{B5}$$

$$2\sum_{i,j\neq i}^{occ}\sum_{a}^{inocc} \frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\left\langle {}^1\Psi_i^a \middle| \sum_{x}^{elec} \vec{r}_x \middle| {}^1\Psi_j^a \right\rangle\left\langle {}^1\Psi_j^a \middle| \sum_{x}^{elec} \vec{r}_x \middle| {}^1\Psi_i^a \right\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle}{\left(\varepsilon_i - \varepsilon_a\right)^2\left(\varepsilon_j - \varepsilon_a\right)} \tag{B6}$$

que nous transformons en,

$$2\sum_{i}^{occ}\sum_{a,b\neq a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_b|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_b\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)^2(\varepsilon_i-\varepsilon_b)} \tag{B7}$$

$$2\sum_{i,j\neq i}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_j|\vec{r}|\phi_i\rangle\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_j\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)^2(\varepsilon_j-\varepsilon_a)} \tag{B8}$$

Lorsque $|\Psi_k\rangle$ est un état doublement excité, la contribution de (3.40c) s'écrit,

$$2\sum_{\substack{i,j,k\\ j\geq k}}^{occ}\sum_{\substack{a,b,c\\ b\geq c}}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle{}^1\Psi_i^a|\sum_x^{elec}\vec{r}_x|{}^1\Psi_{jk}^{bc}\rangle\langle{}^1\Psi_{jk}^{bc}|\sum_x^{elec}\vec{r}_x|{}^1\Psi_i^a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)^2(\varepsilon_k+\varepsilon_j-\varepsilon_b-\varepsilon_c)} \tag{B9}$$

et peut être développée en 4 types de termes :

Si i=j=k et a=b=c, nous obtenons :

$$4\sum_{i}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle}{2(\varepsilon_i-\varepsilon_a)^3} \tag{B10}$$

Si i=j=k, les situations où a=b≠c et a=c≠b donnent les mêmes résultats Leur somme s'écrit,

$$2\sum_{i}^{occ}\sum_{a,b\neq a}^{unocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_b\rangle\langle\phi_b|\vec{r}|\phi_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)^2(2\varepsilon_i-\varepsilon_a-\varepsilon_b)} \tag{B11}$$

Si a=b=c, les situations où i=j≠k et i=k≠j donnent des contributions identiques qui, sommées, se formulent,

$$2\sum_{i,j\neq i}^{occ}\sum_{a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle\langle\phi_j|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_j\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)^2(\varepsilon_i+\varepsilon_j-2\varepsilon_a)} \tag{B12}$$

Seules quatre autres conditions (i=j≠k et a=c≠b, i=k≠j et a=b≠c, i=j≠k et a=b≠c, i=k≠j et a=c≠b) fournissent des termes non nuls que nous exprimons sous la forme concise,

$$4\sum_{i,j\neq i}^{occ}\sum_{a,b\neq a}^{inocc}\frac{\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\langle\phi_a|\vec{r}|\phi_i\rangle\langle\phi_j|\vec{r}|\phi_b\rangle\langle\phi_b|\vec{r}|\phi_j\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)^2(\varepsilon_j+\varepsilon_i-\varepsilon_a-\varepsilon_b)} \tag{B13}$$

Appendice C

Le terme (3.43c) peut se décomposer en deux parties vu le caractère simplement ou doublement excité de l'état $|\Psi_k\rangle$. Si $|\Psi_k\rangle$ représente un état simplement excité, sa contribution est,

$$2\frac{\left|\langle\phi_H|\vec{r}|\phi_L\rangle\right|^2}{(\varepsilon_H-\varepsilon_L)^2}\sum_i^{occ}\sum_a^{inocc}{}^*\frac{\langle{}^1\Psi_H^L|\sum_x^{elec}\vec{r}_x|{}^1\Psi_i^a\rangle\langle{}^1\Psi_i^a|\sum_x^{elec}\vec{r}_x|{}^1\Psi_H^L\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_a)} \tag{C1}$$

L'exposant * signifie que, si i=H, alors a≠L et *vice versa*. Nous dérivons aisément l'expression en orbitales moléculaires spatiales en tirant parti des relations de la table A-2,

$$2\frac{\left|\langle\phi_H|\vec{r}|\phi_L\rangle\right|^2}{(\varepsilon_H-\varepsilon_L)^2}\sum_{a\neq L}^{inocc}\frac{\left|\langle\phi_L|\vec{r}|\phi_a\rangle\right|^2}{(\varepsilon_H-\varepsilon_a)} \tag{C2}$$

$$2\frac{\left|\langle\phi_H|\vec{r}|\phi_L\rangle\right|^2}{(\varepsilon_H-\varepsilon_L)^2}\sum_{i\neq H}^{occ}\frac{\left|\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_H\rangle\right|^2}{(\varepsilon_i-\varepsilon_L)} \tag{C3}$$

Quand $|\Psi_k\rangle$ est un état doublement excité, la contribution prend la forme,

$$2\frac{\left|\langle\phi_H|\vec{r}|\phi_L\rangle\right|^2}{(\varepsilon_H-\varepsilon_L)^2}\sum_{\substack{i,j\\ j\geq i}}^{occ}\sum_{\substack{a,b\\ a\geq b}}^{inocc}\frac{\left|\langle{}^1\Psi_H^L|\sum_x^{elec}\vec{r}_x|{}^1\Psi_{ij}^{ab}\rangle\right|^2}{(\varepsilon_i+\varepsilon_j-\varepsilon_a-\varepsilon_b)} \tag{C4}$$

De manière similaire à l'appendice B, quatre types de contributions sont obtenues. La somme de ces quatres types de termes est :

$$\begin{aligned}2\frac{\left|\langle\phi_H|\vec{r}|\phi_L\rangle\right|^2}{(\varepsilon_H-\varepsilon_L)^2}\Bigg[&2\sum_{i\neq H}^{occ}\sum_{a\neq L}^{inocc}\frac{\left|\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_a\rangle\right|^2}{(\varepsilon_i+\varepsilon_H-\varepsilon_a-\varepsilon_L)}+\sum_{a\neq L}^{inocc}\frac{\left|\langle\phi_L|\vec{r}|\phi_a\rangle\right|^2}{(2\varepsilon_H-\varepsilon_a-\varepsilon_L)}\\&+\sum_{i\neq H}^{occ}\frac{\left|\langle\phi_i|\vec{r}|\phi_H\rangle\right|^2}{(\varepsilon_i+\varepsilon_H-2\varepsilon_L)}+2\frac{\left|\langle\phi_H|\vec{r}|\phi_L\rangle\right|^2}{2(\varepsilon_H-\varepsilon_L)}\Bigg]\end{aligned} \tag{C5}$$

Appendice D

Nous décrivons ici quelques propriétés utiles de la fonction delta de Dirac. Il existe une correspondance entre les notations de Dirac et de Kronecker :

$$\delta_{kk'} = \delta(k - k')\frac{a2\pi}{(2N+1)} \tag{D.1}$$

Cette formule est valable si $N \to \infty$. En fait, nous effectuons, au chapitre IV, les dérivations à l'aide du symbolisme de Kronecker et cela par esprit de simplification : il serait possible (et plus correct d'un point de vue mathématique) d'utiliser les fonctions de Dirac. Nous donnons ici les propriétés de la fonction de Dirac.

Tous les résultats ci-dessous peuvent être évalués de façon mathématiquement correcte à l'aide de la théorie des distributions décrite par L. Scwartz[D.1]. En utilisant la notation $\delta(x-a)$, on passe sous silence la théorie des distributions, mais moyennant quelques précautions, on peut manipuler cette fonction comme une fonction ordinaire. De nombreuses monographies décrivent les résultats présentés ci-après[D.2-D.3].

La fonction δ de Dirac est la dérivée de la distribution "marche" de Heaviside. On définira la fonction δ formellement comme :

$$\begin{aligned} \delta(x-a) &= 0 \qquad \text{si } x \neq a \\ &= +\infty \qquad \text{si } x = a \end{aligned} \tag{D.2}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x-a)dx = 1 \tag{D.3}$$

et, la définition générale de la fonction δ est

$$\int f(x)\delta(x-a)dx = f(a) \tag{D.4}$$

où $f(x)$ est une fonction bien définie au point a.

On peut aussi citer quelques propriétés utiles de la fonction δ :

$$f(x)\delta(x-a) = f(a)\delta(x-a) \tag{D.5}$$

$$\int \delta(x-y)\delta(y-a)dy = \delta(x-a) \tag{D.6}$$

La fonction δ est dérivable à tous les ordres. Il est évident que dériver une fonction discontinue est une procédure mathématique anormale, toutefois on peut utiliser le résultat suivant sans aboutir à des réponses erronées.

$$\int \delta^n(x-a)f(x)dx = (-1)^n f^n(a) \tag{D.7}$$

où $f(x)$ est une fonction n fois dérivable au point a. L'équation (D.7) appliquée à la dérivée première donne :

$$\int \delta'(x-a)f(x)dx = -f'(a) \tag{D.8}$$

$\frac{\partial\omega(k)}{\partial k}$	$-iae^{-ika}$
$\frac{\partial\omega^*(k)}{\partial k}$	iae^{ika}
$\frac{\partial\lvert\omega(k)\rvert^2}{\partial k}$	$-2aK\sin(ka)$
$\frac{\partial\lvert\omega(k)\rvert}{\partial k}$	$-\frac{aK\sin(ka)}{\lvert\omega(k)\rvert}$
$\frac{\partial\zeta(k)}{\partial k}$	$-\frac{aK\sin(ka)}{\zeta(k)}$
$\frac{\partial}{\partial k}\frac{1}{\sqrt{\sigma_+}}$	$\frac{aK\sin(ka)}{\sigma_+\sqrt{\sigma_+}}\left(\frac{\mu}{\zeta}+2\right)$
$\frac{\partial}{\partial k}\frac{1}{\sqrt{\sigma_-}}$	$\frac{aK\sin(ka)}{\sigma_-\sqrt{\sigma_-}}\left(2-\frac{\mu}{\zeta}\right)$
$\sqrt{\sigma_+}\sqrt{\sigma_-}$	$2\lvert\omega\rvert\zeta$
$\sigma_+-\sigma_-$	$4\mu\zeta$
$\sigma_++\sigma_-$	$4\left(\mu^2+\lvert\omega\rvert^2\right)$

Table E-1 : Résultats préliminaires.

Appendice E

Dans cet appendice nous développons le calcul complet des formes analytiques des forces de transition dipolaire, ainsi que certaines de leurs combinaisons. Nous utilisons la méthode de Hückel et considérons le polymère linéaire décrit à la figure V-5. Pour faciliter les dérivations ultérieures nous avons d'abord déduit quelques formules qui sont décrites à la table E-1. La forme générale d'une force de transition dipolaire est :

$$\frac{\Omega_{ij}(k)}{2N+1} = \int d\vec{r}\ \ u_i^*(k)\frac{\partial}{\partial k}u_j(k) \tag{E1}$$

que le théorème de Bloch (1.31) nous permet de réécrire comme

$$\Omega_{ij}(k) = \int d\vec{r}\ \ \frac{\phi_i^*(k)}{e^{-ikz}}\frac{\partial}{\partial k}\left(\frac{\phi_j(k)}{e^{ikz}}\right) \tag{E2}$$

$$\Omega_{ij}(k) = \int d\vec{r}\ \ \frac{\phi_i^*(k)}{e^{-ikz}e^{ikz}}\frac{\partial}{\partial k}\phi_j(k) + \int d\vec{r}\ \ \frac{\phi_i^*(k)}{e^{-ikz}}\left(-ize^{-ikz}\right)\phi_j(k) \tag{E3}$$

$$\Omega_{ij}(k) = \int d\vec{r}\ \ \phi_i^*(k)\frac{\partial}{\partial k}\phi_j(k) - i\int d\vec{r}\ \ \phi_i^*(k)z\phi_j(k) \tag{E4}$$

Nous utilisons cette dernière forme pour évaluer les éléments de la matrice de forces de transition dipolaire.

E.1. Calcul des dérivées et des complexes conjugués des orbitales cristallines

Pour calculer les forces de transition dipolaire, nous avons besoin, selon la relation (E4), des différentes dérivées des orbitales cristallines par rapport au vecteur d'onde ainsi que des complexes conjugués de ces orbitales cristallines.

E.1.1. Calcul de ϕ_1^* et de ϕ_2^*

Il est simple d'estimer les complexes conjugués à partir des définitions des orbitales cristallines données par les équations (5.51) et (5.52):

$$\phi_1^* = \frac{1}{\sqrt{2N+1}} \sum_{l=-N}^{+N} e^{-ikla} \frac{1}{\sqrt{\sigma_-}} \left(-\omega^* \chi_1^{l*} + (\mu - \zeta)\chi_2^{l*}\right) \tag{E5}$$

$$\phi_2^* = \frac{1}{\sqrt{2N+1}} \sum_{l=-N}^{+N} e^{-ikla} \frac{1}{\sqrt{\sigma_+}} \left(-\omega^* \chi_1^{l*} + (\mu + \zeta)\chi_2^{l*}\right) \tag{E6}$$

E.1.2. Calcul de $\frac{\partial}{\partial k}\phi_1(k)$

En appliquant les règles de dérivation classique et en connaissant la forme de ϕ_1 (5.51) nous avons :

$$\frac{\partial}{\partial k}\phi_1(k) = \frac{\partial}{\partial k}\left[\frac{1}{\sqrt{2N+1}} \sum_{j=-N}^{N} e^{ikja} \frac{-\omega\chi_1^j + (\mu - \zeta)\chi_2^j}{\sqrt{\sigma_-}}\right] \tag{E7}$$

$$\frac{\partial}{\partial k}\phi_1(k) = \frac{1}{\sqrt{2N+1}} \left\{ \begin{array}{l} \left[\sum_{j=-N}^{N} ija e^{ikja} \frac{-\omega\chi_1^j + (\mu - \zeta)\chi_2^j}{\sqrt{\sigma_-}}\right] + \\ \left[\sum_{j=-N}^{N} e^{ikja}\left(-\omega\chi_1^j + (\mu - \zeta)\chi_2^j\right)\frac{\partial}{\partial k}\frac{1}{\sqrt{\sigma_-}}\right] + \\ \left[\sum_{j=-N}^{N} e^{ikja} \frac{1}{\sqrt{\sigma_-}}\left(iae^{-ika}\chi_1^j + \frac{aK\sin(ka)}{\zeta}\chi_2^j\right)\right] \end{array} \right\} \tag{E8}$$

Grâce aux résultats de la table E-1, nous pouvons réécrire ce résultat sous la forme :

$$\frac{\partial}{\partial k}\phi_1(k) = \frac{1}{\sqrt{2N+1}} \frac{\sum_{j=-N}^{N} e^{ikja}}{\sqrt{\sigma_-}} \left\{ \begin{array}{l} \left[(-\omega)ija + (-\omega)\frac{aK\sin(ka)}{\sigma_-}\left(2 - \frac{\mu}{\zeta}\right) + iae^{-ika}\right]\chi_1^j + \\ \left[(\mu - \zeta)ija + (\mu - \zeta)\frac{aK\sin(ka)}{\sigma_-}\left(2 - \frac{\mu}{\zeta}\right) + \frac{aK\sin(ka))}{\zeta}\right]\chi_2^j \end{array} \right\} \tag{E9}$$

E.1.3. Calcul de $\frac{\partial}{\partial k}\phi_2(k)$

La dérivée de l'orbitale cristalline de conduction (5.52) par rapport au vecteur d'onde s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial k}\phi_2 = \frac{\partial}{\partial k}\left(\frac{1}{\sqrt{2N+1}} \sum_{j=-N}^{N} e^{ikja} \frac{-\omega\chi_1^j + (\mu + \zeta)\chi_2^j}{\sqrt{\sigma_+}}\right) \tag{E10}$$

Si nous effectuons l'opération de dérivation en utilisant les résultats de la table E-1 :

$$\frac{\partial}{\partial k}\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2N+1}}\left\{\begin{array}{l}\left[\sum_{j=-N}^{N} ija\ \ e^{ikja}\frac{-\omega\chi_1^j+(\mu+\zeta)\chi_2^j}{\sqrt{\sigma_+}}\right]+\\ \left[\sum_{j=-N}^{N} e^{ikja}\left(-\omega\chi_1^j+(\mu+\zeta)\chi_2^j\right)\frac{\partial}{\partial k}\frac{1}{\sqrt{\sigma_+}}\right]+\\ \left[\sum_{j=-N}^{N} e^{ikja}\frac{1}{\sqrt{\sigma_+}}\left(iae^{-ika}\chi_1^j-\frac{aK\sin(ka)}{\zeta}\chi_2^j\right)\right]\end{array}\right\} \qquad \text{(E11)}$$

$$\frac{\partial}{\partial k}\phi_2 = \frac{\sum_{j=-N}^{N} e^{ikja}}{\sqrt{2N+1}\sqrt{\sigma_+}}\left\{\begin{array}{l}\left[-ija\omega-\omega\left(\frac{aK\sin(ka)}{\sigma_+}\right)\left(\frac{\mu}{\zeta}+2\right)+iae^{-ika}\right]\chi_1^j+\\ \left[+ija(\mu+\zeta)+(\mu+\zeta)\left(\frac{aK\sin(ka)}{\sigma_+}\right)\left(\frac{\mu}{\zeta}+2\right)-\frac{aK\sin(ka)}{\zeta}\right]\chi_2^j\end{array}\right\} \qquad \text{(E12)}$$

E.2. Forme analytique de Ω_{12}

Dans ce cas, nous écrivons la forme générale des forces de transition dipolaire (E4) comme,

$$\Omega_{12}(k) = \int d\vec{r}\ \ \phi_1^*(k)\frac{\partial}{\partial k}\phi_2(k) - i\int d\vec{r}\ \ \phi_1^*(k)z\phi_2(k) \qquad \text{(E13)}$$

Les deux termes qui composent la partie droite de cette égalité sont évalués séparément aux paragraphes E.2.1. et E.2.2.

E.2.1. Evaluation de la première partie de Ω_{12}

En se rappelant la condition d'orthonormalisation des orbitales atomiques en méthode de Hückel (1.45) et en utilisant les résultats de la table E-1, nous pouvons calculer la première composante de la force de transition dipolaire entre orbitales cristallines de valence et de conduction. Elle s'écrit :

$$\int d\vec{r}\ \ \phi_1^* \frac{\partial}{\partial k}\phi_2 = \frac{\sum_{j=-N}^{N} e^{ikja}e^{-ikja}}{(2N+1)2|\omega|\zeta}\left\{\begin{array}{l}\left[+ija|\omega|^2+|\omega|^2\left(\frac{aK\sin(ka)}{\sigma_+}\right)\left(\frac{\mu}{\zeta}+2\right)-\omega^* iae^{-ika}\right] \\ +\left[+(\mu+\zeta)(\mu-\zeta)\left(\frac{aK\sin(ka)}{\sigma_+}\right)\left(\frac{\mu}{\zeta}+2\right)\right. \\ \left.-\frac{aK\sin(ka)}{\zeta}(\mu-\zeta)+ija(\mu+\zeta)(\mu\ -\zeta)\right]\end{array}\right\} \qquad \text{(E14)}$$

ou encore :

$$\int d\vec{r}\ \ \phi_1^* \frac{\partial}{\partial k}\phi_2 = \frac{\sum_{j=-N}^{N}}{(2N+1)2|\omega|\zeta}\left\{\begin{array}{l}\left(|\omega|^2+\left(\mu^2-\zeta^2\right)\right)\left(\frac{aK\sin(ka)}{\sigma_+}\right)\left(\frac{\mu}{\zeta}+2\right)-\omega^* iae^{-ika} \\ -\frac{aK\sin(ka)}{\zeta}(\mu-\zeta)+ija\left(|\omega|^2+\left(\mu^2-\zeta^2\right)\right)\end{array}\right\} \qquad \text{(E15)}$$

L'utilisation de la définition de ζ (5.14) , sous la forme :

$$\zeta^2 = \mu^2 + |\omega|^2 \qquad \text{(E16)}$$

entraîne d'importantes simplifications dont, entre autres, l'annulation de l'ensemble des termes dépendants de j. La somme portant sur j devient alors soluble sans aucune difficulté en se servant de la propriété :

$$\sum_{j=-N}^{N} (\text{fonction non}-\text{dépendante de j}) = (2N+1)\ \text{fonction} \qquad \text{(E17)}$$

Nous arrivons à :

$$\int d\vec{r}\ \ \phi_1^* \frac{\partial}{\partial k}\phi_2 = \frac{-1}{2|\omega|\zeta}\left\{\omega^* iae^{-ika}+\frac{aK\sin(ka)}{\zeta}(\mu-\zeta)\right\} \qquad \text{(E18)}$$

$$\int d\vec{r}\ \ \phi_1^* \frac{\partial}{\partial k}\phi_2 = \frac{-1}{2|\omega|\zeta}\left\{Kiae^{-ika}+iae^{-ika}e^{ika}+aK\sin(ka)\left(\frac{\mu}{\zeta}-1\right)\right\} \qquad \text{(E19)}$$

qui se simplifie :

$$\int d\vec{r}\ \ \phi_1^* \frac{\partial}{\partial k}\phi_2 = \frac{-1}{2|\omega|\zeta}\left\{Kia(\cos(ka)-i\sin(ka))+ia+aK\sin(ka)\frac{\mu}{\zeta}-aK\sin(ka)\right\} \qquad \text{(E20)}$$

$$\int d\vec{r}\ \ \phi_1^* \frac{\partial}{\partial k}\phi_2 = \frac{-a}{2|\omega|\zeta}\left\{Ki\cos(ka)+i+K\sin(ka)\left(\frac{\mu}{\zeta}\right)\right\} \qquad \text{(E21)}$$

E.2.2. Evaluation de la seconde partie de Ω_{12}

En approximation de Hückel (paragraphe 1.4.2.), nous utilisons l'équation (1.44) d'Hameka. Comme nous considérons l'équidistance parfaite entre tous les atomes quel que soit le type de liaison (simple ou double) qui les unit, il nous suffit de choisir comme centre de la maille centrale, le milieu de la liaison à caractère double (désignée par son intégrale de Coulomb : β_1 à la figure V-5) pour réexprimer l'équation générale (1.44) dans notre cas particulier :

$$\int d\vec{r}\ \ \chi_1^{j*} z \chi_1^{l} = \delta_{jl}\left(aj - \frac{a}{4}\right) \tag{E22}$$

$$\int d\vec{r}\ \ \chi_2^{j*} z \chi_2^{l} = \delta_{jl}\left(aj + \frac{a}{4}\right) \tag{E23}$$

où a est, rappelons-le, la longueur de la maille. Ces hypothèses nous permettent d'évaluer relativement aisément la seconde partie de Ω_{12}

$$-i\int d\vec{r}\ \ \phi_1^* z \phi_2 = \frac{-i}{(2N+1)}\sum_{j=-N}^{N}\frac{}{2|\omega|\zeta}\left\{+|\omega|^2\int d\vec{r}\ \ \chi_1^{j*} z \chi_1^{j} + \left(\mu^2 - \zeta^2\right)\int d\vec{r}\ \ \chi_2^{j*} z \chi_2^{j}\right\} \tag{E24}$$

$$-i\int d\vec{r}\ \ \phi_1^* z \phi_2 = \frac{-i}{(2N+1)}\sum_{j=-N}^{N}\frac{}{2|\omega|\zeta}\left\{+|\omega|^2\left(aj - \frac{a}{4}\right) + \left(\mu^2 - \zeta^2\right)\left(aj + \frac{a}{4}\right)\right\} \tag{E25}$$

et finalement la définition de ζ (5.14) étant une fois de plus source de simplification,

$$-i\int d\vec{r}\ \ \phi_1^* z \phi_2 = \frac{-i}{(2N+1)}\sum_{j=-N}^{N}\frac{}{2|\omega|\zeta}\left\{+|\omega|^2\left(aj - \frac{a}{4}\right) - |\omega|^2\left(aj + \frac{a}{4}\right)\right\} \tag{E26}$$

$$-i\int d\vec{r}\ \ \phi_1^* z \phi_2 = \frac{-i(2N+1)}{(2N+1)2|\omega|\zeta}\left\{-|\omega|^2\frac{a}{2}\right\} \tag{E27}$$

La forme finale sera donc :

$$-i\int d\vec{r}\ \ \phi_1^* z \phi_2 = \frac{ia|\omega|}{4\zeta} \tag{E28}$$

E.1.3. Evaluation finale de Ω_{12}

Nous additionnons (E27) et (E28) pour obtenir la forme de Ω_{12},

$$\Omega_{12} = \frac{-a}{2|\omega|\zeta}\left\{Ki\cos(ka) + i + K\sin(ka)\left(\frac{\mu}{\zeta}\right)\right\} + \frac{i|\omega|}{4\zeta} \tag{E29}$$

$$\Omega_{12} = \frac{-a}{2|\omega|\zeta}\left\{Ki\cos(ka) + i + K\sin(ka)\left(\frac{\mu}{\zeta}\right) - \frac{i|\omega|^2}{2}\right\} \tag{E30}$$

En utilisant la définition de $|\omega|^2$ (5.13), nous atteignons une forme concise :

$$\Omega_{12} = \frac{-a}{2|\omega|\zeta}\left\{Ki\cos(ka) + i + K\sin(ka)\left(\frac{\mu}{\zeta}\right) - \frac{i\left(1 + K^2 + 2K\cos(ka)\right)}{2}\right\} \tag{E31}$$

$$\Omega_{12} = \frac{-a}{2|\omega|\zeta}\left\{\frac{i}{2} - \frac{iK^2}{2} + K\sin(ka)\left(\frac{\mu}{\zeta}\right)\right\} \tag{E32}$$

Il est aisé de comparer avec les résultats obtenus par Champagne *et al.*[E.1] sur une chaîne linéaire homoatomique de type polyacétylène. En effet, les équations (5.28-5.31) nous fournissent les simplifications à apporter. Notre formulation de Ω_{12} peut ainsi se transformer en :

$$\Omega_{12} = \frac{a}{2|\omega|^2}\left\{-\frac{i}{2} + \frac{iK^2}{2}\right\} \tag{E33}$$

Champagne et André avaient, pour leur part, obtenu une forme suivante que nous prenons soin de transformer dans la notation que nous avons utilisée grâce aux relations (5.38-5.40):

$$\Omega_{12} = \frac{ia}{4|\omega'|^2}\left\{1 - K'^2\right\} \tag{E34}$$

$$\Omega_{12} = \frac{ia}{4|\omega|^2}\left\{K^2 - 1\right\} \tag{E35}$$

Les deux résultats concordent donc parfaitement.

E.3. Forme analytique de Ω_{21}

Ayant à sa disposition le terme Ω_{12}, il ne pose aucune difficulté d'évaluer Ω_{21} grâce à la propriété d'antihermiticité de la matrice $\mathbb{\Omega}$ qui permet d'écrire :

$$\Omega_{21} = -\Omega_{12}^* \tag{E36}$$

Nous obtenons donc, en utilisant (E36) et (E32) la forme de Ω_{21} :

$$\Omega_{21} = \frac{a}{2|\omega|\zeta}\left\{-\frac{i}{2}+\frac{iK^2}{2}+K\sin(ka)\left(\frac{\mu}{\zeta}\right)\right\} \qquad \text{(E37)}$$

E.4. Forme analytique de Ω_{11}

De manière similaire à (E13), nous avons un terme en deux parties, que nous estimons séparément.

$$\Omega_{11}(k) = \int d\vec{r}\ \ \phi_1^*(k)\frac{\partial}{\partial k}\phi_1(k) - i\int d\vec{r}\ \ \phi_1^*(k) z \phi_1(k) \qquad \text{(E38)}$$

E.4.1. Evaluation de la première partie de Ω_{11}

Les équations (E5) et (E9) fournissent tous les éléments nécessaires à ce calcul :

$$\int d\vec{r}\ \ \phi_1^*\frac{\partial}{\partial k}\phi_1 = \frac{\sum_{j=-N}^{N} e^{ikja}e^{-ikja}}{(2N+1)\sigma_-}\left\{\begin{array}{l} ija|\omega|^2 + |\omega|^2\frac{aK\sin(ka)}{\sigma_-}\left(2-\frac{\mu}{\zeta}\right) - \omega^* iae^{-ika} + \\ ija(\mu-\zeta)^2 + aK\sin(ka)\left[\frac{(\mu-\zeta)^2}{\sigma_-}\left(2-\frac{\mu}{\zeta}\right)+\frac{(\mu-\zeta)}{\zeta}\right] \end{array}\right\} \qquad \text{(E39)}$$

$$\int d\vec{r}\ \ \phi_1^*\frac{\partial}{\partial k}\phi_1 = \frac{a\sum_{j=-N}^{N}}{(2N+1)\sigma_-}\left\{\begin{array}{l} ij|\omega|^2 + |\omega|^2\frac{K\sin(ka)}{\sigma_-}\left(2-\frac{\mu}{\zeta}\right) - \omega^* ie^{-ika} + \\ ij(\mu-\zeta)^2 + K\sin(ka)\left[\frac{(\mu-\zeta)^2}{\sigma_-}\left(2-\frac{\mu}{\zeta}\right)+\frac{(\mu-\zeta)}{\zeta}\right] \end{array}\right\} \qquad \text{(E40)}$$

Et, contrairement à la dérivation faite pour Ω_{12}, les termes dépendant de j ne se contrebalancent pas.

E.4.2. Evaluation de la seconde partie de Ω_{11}

Il nous suffit d'utiliser les règles de Hückel, et de nous remémorer la forme du polymère considéré (figure V-5) pour obtenir :

$$-i\int d\vec{r}\ \ \phi_1^* z \phi_1 = \frac{-i}{(2N+1)}\frac{\sum_{j=-N}^{N}}{\sigma_-}\left[+|\omega|^2\int d\vec{r}\ \ \chi_1^{j*} z \chi_1^j + (\mu-\zeta)^2\int d\vec{r}\ \ \chi_2^{j*} z \chi_2^j\right] \qquad \text{(E41)}$$

$$-i\int d\vec{r}\;\; \phi_1^* z \phi_1 = \frac{-i}{(2N+1)} \frac{\sum_{j=-N}^{N}}{\sigma_-} \left[+|\omega|^2 \left(aj - \frac{a}{4} \right) + (\mu - \zeta)^2 \left(aj + \frac{a}{4} \right) \right] \qquad \text{(E42)}$$

E.4.3. Evaluation finale de Ω_{11}

Si nous additionnons les deux parties constitutives de Ω_{11} c'est-à-dire : (E42) et (E40), nous obtenons :

$$\Omega_{11} = \frac{a\sum_{j=-N}^{N}}{(2N+1)\sigma_-} \left\{ \begin{array}{l} \left[ij|\omega|^2 + |\omega|^2 \frac{K\sin(ka)}{\sigma_-} \left(2 - \frac{\mu}{\zeta} \right) - \omega^* i e^{-ika} \right] + \\ \left[ij(\mu-\zeta)^2 + (\mu-\zeta)^2 \frac{K\sin(ka)}{\sigma_-} \left(2 - \frac{\mu}{\zeta} \right) + \frac{K\sin(ka)}{\zeta} (\mu - \zeta) \right] \end{array} \right\} \qquad \text{(E43)}$$

$$\frac{-ia\sum_{j=-N}^{N}}{(2N+1)\sigma_-} \left\{ +|\omega|^2 \left(j - \frac{1}{4} \right) + (\mu-\zeta)^2 \left(j + \frac{1}{4} \right) \right\}$$

La recombinaison nous mène donc à la simplification des différentes parties dépendantes de j. La somme se transforme donc selon (E17) :

$$\Omega_{11} = \frac{a}{\sigma_-} \left\{ \begin{array}{l} \frac{K\sin(ka)}{\sigma_-} \left(2 - \frac{\mu}{\zeta} \right) \left(|\omega|^2 + (\mu-\zeta)^2 \right) - \omega^* i e^{-ika} \\ + \frac{K\sin(ka)}{\zeta} (\mu - \zeta) + \frac{i}{4}|\omega|^2 - \frac{i}{4}(\mu-\zeta)^2 \end{array} \right\} \qquad \text{(E44)}$$

où nous retrouvons la définition de σ_- (5.50) ce qui nous conduit à :

$$\Omega_{11} = \frac{a}{\sigma_-} \left\{ \begin{array}{l} K\sin(ka) \left(2 - \frac{\mu}{\zeta} \right) - \left(K + e^{ika} \right) i e^{-ika} \\ + K\sin(ka) \left(\frac{\mu}{\zeta} - 1 \right) + \frac{i}{4}|\omega|^2 - \frac{i}{4}(\mu-\zeta)^2 \end{array} \right\} \qquad \text{(E45)}$$

$$\Omega_{11} = \frac{a}{\sigma_-} \left\{ \begin{array}{l} K\sin(ka) \left(2 - \frac{\mu}{\zeta} \right) + K\sin(ka) \left(\frac{\mu}{\zeta} - 1 \right) \\ -Ki\cos(ka) - K\sin(ka) - i + \frac{i}{4}|\omega|^2 - \frac{i}{4}(\mu-\zeta)^2 \end{array} \right\} \qquad \text{(E46)}$$

Nous remarquons que les différentes composantes réelles s'annulent exactement, seule la partie imaginaire subsiste, ce qui était attendu, étant donné que Ω_{11} est un terme diagonal d'une matrice antihermitienne. Ω_{11} se formule finalement :

$$\Omega_{11} = \frac{ia}{\sigma_-}\left\{-K\cos(ka) - 1 + \frac{1}{4}|\omega|^2 - \frac{1}{4}(\mu-\zeta)^2\right\} \qquad \text{(E47)}$$

$$\Omega_{11} = \frac{ia}{\sigma_-}\left\{-K\cos(ka) - 1 - \frac{1}{2}(\mu^2 - \mu\zeta)\right\} \qquad \text{(E48)}$$

E.5. Forme analytique de Ω_{22}

De manière similaire à (E13), nous avons un terme en deux parties, que nous estimons séparément.

$$\Omega_{22}(k) = \int d\vec{r}\ \ \phi_2^*(k)\frac{\partial}{\partial k}\phi_2(k) - i\int d\vec{r}\ \ \phi_2^*(k) z \phi_2(k) \qquad \text{(E49)}$$

La résolution se fait via un processus en tout point similaire à celui effectué pour Ω_{11}

E.5.1. Evaluation de la première partie de Ω_{22}

Les équations (E6) et (E12) fournissent les différents termes nécessaires à l'estimation de Ω_{22}. En travaillant comme pour Ω_{11}, nous obtenons :

$$\int d\vec{r}\ \ \phi_2^*\frac{\partial}{\partial k}\phi_2 = \frac{a\sum_{j=-N}^{N}}{(2N+1)\sigma_+}\left\{\begin{array}{l}\left[ij|\omega|^2 + K\sin(ka)\left(\frac{\mu}{\zeta}+2\right) - \omega^* i e^{-ika}\right] + \\ \left[ij(\mu+\zeta)^2 - \frac{K\sin(ka)}{\zeta}(\mu+\zeta)\right]\end{array}\right\} \qquad \text{(E50)}$$

E.5.2 Evaluation de la seconde partie de Ω_{22}

En utilisant la formule de Hameka et connaissant la géométrie du polymère considéré, nous avons :

$$-i\int d\vec{r}\ \ \phi_2^* z \phi_2 = \frac{-i}{(2N+1)}\frac{\sum_{j=-N}^{N}}{\sigma_+}\left[+|\omega|^2\int d\vec{r}\ \ \chi_1^{j*} z \chi_1^j + (\mu+\zeta)^2\int d\vec{r}\ \ \chi_2^{j*} z \chi_2^j\right] \qquad \text{(E51)}$$

$$-i\int d\vec{r}\ \ \phi_2^* z\phi_2 = \frac{-i}{(2N+1)}\frac{\sum_{j=-N}^{N}}{\sigma_+}\left[+|\omega|^2\left(aj-\frac{a}{4}\right)+(\mu+\zeta)^2\left(aj+\frac{a}{4}\right)\right] \qquad \text{(E52)}$$

E.5.3 Evaluation finale de Ω_{22}

Ici aussi, l'addition des deux constituants de Ω_{22} provoque la compensation des termes dépendants de j. Quelques manipulations simples nous conduisent à :

$$\Omega_{22} = \frac{a}{\sigma_+}\left\{\begin{array}{l} K\sin(ka)\left(\frac{\mu}{\zeta}+2\right)-Ki(\cos(ka)-i\sin(ka))-i \\ -K\sin(ka)\left(\frac{\mu}{\zeta}+1\right)+\frac{i}{4}|\omega|^2-\frac{i}{4}(\mu+\zeta)^2 \end{array}\right\} \qquad \text{(E53)}$$

Les parties réelles se compensent, Ω_{22} est donc purement imaginaire, ce qui était aussi attendu pour cet élément diagonal de la matrice antihermitienne $\mathbb{\Omega}$. Une dernière simplification nous mène alors à:

$$\Omega_{22} = \frac{ia}{\sigma_+}\left[-K\cos(ka)-1-\frac{1}{2}(\mu^2+\mu\zeta)\right] \qquad \text{(E54)}$$

E.6. Combinaison de forces de transition dipolaire Ω_{ij}

En vue de simplifier les développements du chapitre V, nous présentons ici quelques combinaisons entre termes Ω_{ij} dont la connaissance s'avère utile pour évaluer la polarisabilité et les hyperpolarisabilités longitudinales de façon plus concise.

E.6.1. Evaluation de $\Omega_{12}\Omega_{21}$

Le produit de (E32) et (E37) prend la forme :

$$\Omega_{12}\Omega_{21} = \left\{\frac{-a}{2|\omega|\zeta}\left[\frac{i}{2}-\frac{iK^2}{2}+K\sin(ka)\frac{\mu}{\zeta}\right]\right\}\left\{\frac{a}{2|\omega|\zeta}\left[-\frac{i}{2}+\frac{iK^2}{2}+K\sin(ka)\frac{\mu}{\zeta}\right]\right\} \qquad \text{(E55)}$$

$$\Omega_{12}\Omega_{21} = \frac{-a^2}{16|\omega|^2\zeta^4}\left[\zeta^2\left(1-K^2\right)^2+4K^2\sin^2(ka)\mu^2\right] \qquad \text{(E56)}$$

E.6.2. Evaluation de $\Omega_{11} - \Omega_{22}$

La soustraction de (E54) à (E48) nous donne :

$$\Omega_{11} - \Omega_{22} = \frac{ia}{\sigma_-}\left[-K\cos(ka) - 1 - \frac{1}{2}(\mu^2 - \mu\zeta)\right] - \frac{ia}{\sigma_+}\left[-K\cos(ka) - 1 - \frac{1}{2}(\mu^2 + \mu\zeta)\right] \quad \text{(E57)}$$

$$\Omega_{11} - \Omega_{22} = \frac{ia}{\sigma_-\sigma_+}\left[-K\cos(ka)(\sigma_+ - \sigma_-) - 1(\sigma_+ - \sigma_-) - \frac{1}{2}\mu^2(\sigma_+ - \sigma_-) + \frac{1}{2}\mu\zeta(\sigma_+ + \sigma_-)\right] \quad \text{(E58)}$$

Les différentes "combinaisons de σ" décrites dans la table E-1 permettent de réécrire (E.58) :

$$\Omega_{11} - \Omega_{22} = \frac{ia}{4|\omega|^2\zeta^2}\left[-K\cos(ka)(4\mu\zeta) - 4\mu\zeta - \frac{1}{2}\mu^2(4\mu\zeta) + \frac{1}{2}\mu\zeta\left(4\mu^2 + 4|\omega|^2\right)\right] \quad \text{(E59)}$$

$$\Omega_{11} - \Omega_{22} = \frac{ia\mu\zeta}{4|\omega|^2\zeta^2}\left(-4K\cos(ka) - 4 - 2\mu^2 + 2\left(\mu^2 + |\omega|^2\right)\right) \quad \text{(E60)}$$

$$\Omega_{11} - \Omega_{22} = \frac{ia\mu}{|\omega|^2\zeta}\left[-K\cos(ka) - 1 + \frac{1}{2}\left(1 + K^2 + 2K\cos(ka)\right)\right] \quad \text{(E61)}$$

et nous obtenons la formule finale :

$$\Omega_{11} - \Omega_{22} = \frac{ia\mu}{|\omega|^2\zeta}\left[-\frac{1}{2} + \frac{1}{2}K^2\right] \quad \text{(E62)}$$

E.6.3. Evaluation de $S_{12}\frac{\partial S_{21}}{\partial k} - S_{21}\frac{\partial S_{12}}{\partial k}$

Nous avons repris les définitions de S_{12} et S_{21} données par Agrawal *et al.*[E.2]:

$$S_{12} = \frac{\Omega_{12}}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} = -\frac{\Omega_{12}}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad \text{(E63)}$$

$$S_{21} = \frac{\Omega_{21}}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad \text{(E64)}$$

Les formes des forces de transition dipolaire et des énergies ont été déduites, mais la forme de celles-ci (en particulier le grand nombre de fonctions dépendantes de k) laisse présager une dérivation ardue. Pour éviter les formulations alambiquées, nous posons :

$$A = \frac{a}{2|\omega|\zeta} \tag{E65}$$

$$B = \frac{1}{2}\left(1 - K^2\right) \tag{E66}$$

$$C = K\sin(ka)\frac{\mu}{\zeta} \tag{E67}$$

$$E = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = -2\beta_2\zeta \tag{E68}$$

Il est important de noter que si A,C,E sont des fonctions du vecteur d'onde k via ω,ζ ou encore sin(ka), B quant à lui est indépendant de k. S_{12} et S_{21} s'écrivent donc sous la forme suivante :

$$S_{12} = \frac{A[iB + C]}{E} \tag{E69}$$

$$S_{21} = \frac{A[-iB + C]}{E} \tag{E70}$$

Nous n'avons plus alors qu'à effectuer la dérivation en tenant compte du fait que B est une constante vis-à-vis de k. Quelques manipulations algébriques nous donnent :

$$S_{12}\frac{\partial S_{21}}{\partial k} - S_{21}\frac{\partial S_{12}}{\partial k} = 2\frac{A^2}{E^2}iB\frac{\partial}{\partial k}C \tag{E71}$$

Nous remplaçons A,B,C,E par leurs valeurs respectives (E65-E68) pour finalement obtenir :

$$S_{12}\frac{\partial S_{21}}{\partial k} - S_{21}\frac{\partial S_{12}}{\partial k} = 2\frac{a^2}{\left(4|\omega|^2\zeta^2\right)\left(4\beta_2^2\zeta^2\right)}i\left(\frac{1}{2} - \frac{K^2}{2}\right)\frac{\partial}{\partial k}\left(K\sin(ka)\frac{\mu}{\zeta}\right) \tag{E72}$$

$$S_{12}\frac{\partial S_{21}}{\partial k} - S_{21}\frac{\partial S_{12}}{\partial k} = \frac{ia^2\left(1 - K^2\right)K\mu}{16\beta_2^2|\omega|^2\zeta^4}\left[\frac{a\cos(ka)\zeta + \dfrac{aK(\sin(ka))^2}{\zeta}}{\zeta^2}\right] \tag{E73}$$

$$S_{12}\frac{\partial S_{21}}{\partial k} - S_{21}\frac{\partial S_{12}}{\partial k} = \frac{ia^3\left(1 - K^2\right)K\mu}{16\beta_2^2|\omega|^2\zeta^7}\left(\cos(ka)\zeta^2 + K\sin^2(ka)\right) \tag{E74}$$

E.6.4. Evaluation de $\dfrac{\partial S_{12}}{\partial k}\dfrac{\partial S_{21}}{\partial k}$

En reprenant les notations utilisées ci-dessus, nous trouvons,

$$\left[\frac{\partial S_{12}}{\partial k}\frac{\partial S_{21}}{\partial k}\right]=\frac{\partial\left(\frac{A}{E}(-iB+C)\right)}{\partial k}\frac{\partial\left(\frac{A}{E}(iB+C)\right)}{\partial k} \tag{E75}$$

$$\left[\frac{\partial S_{12}}{\partial k}\frac{\partial S_{21}}{\partial k}\right]=\frac{A^2}{E^2}\left(\frac{\partial C}{\partial k}\right)^2+2C\frac{A}{E}\frac{\partial C}{\partial k}\frac{\partial}{\partial k}\frac{A}{E}+\left(C^2+B^2\right)\left(\frac{\partial}{\partial k}\frac{A}{E}\right)^2 \tag{E76}$$

Il est donc nécessaire d'estimer les dérivées de A, C, E et A/E par rapport à k :

$$\frac{\partial C}{\partial k}=\frac{K\mu}{\zeta^3}\left[a\cos(ka)\zeta^2+aK\sin^2(ka)\right] \tag{E77}$$

$$\frac{\partial}{\partial k}A=\frac{a^2K\sin(ka)}{2|\omega|^3\zeta^3}\left[\zeta^2+|\omega|^2\right] \tag{E78}$$

$$\frac{\partial}{\partial k}E=\frac{\partial}{\partial k}\left[-2\beta_2\zeta\right]=2\beta_2\frac{aK\sin(ka)}{\zeta} \tag{E79}$$

$$\frac{\partial}{\partial k}\left(\frac{A}{E}\right)=-\frac{a^2K\sin(ka)}{4\beta_2\zeta^4|\omega|^3}\left[\zeta^2+2|\omega|^2\right] \tag{E80}$$

Après certaines simplifications les 3 termes composants l'expression (E76) sont écrits :

$$\frac{A^2}{E^2}\left(\frac{\partial}{\partial k}C\right)^2=\frac{a^4K^2\mu^2}{16\beta_2^2|\omega|^2\zeta^{10}}\left[\cos(ka)\zeta^2+K\sin^2(ka)\right]^2 \tag{E81}$$

$$2C\frac{A}{E}\left(\frac{\partial C}{\partial k}\right)\left(\frac{\partial}{\partial k}\frac{A}{E}\right)=\frac{2\mu^2a^4K^3\sin^2(ka)}{16|\omega|^4\beta_2^2\zeta^{10}}\left[\cos(ka)\zeta^2+K\sin^2(ka)\right]\left(\zeta^2+2|\omega|^2\right) \tag{E82}$$

$$\left(C^2+B^2\right)\left(\frac{\partial}{\partial k}\frac{A}{E}\right)^2=\frac{a^4K^2\sin^2(ka)}{16\beta_2^2\zeta^{10}|\omega|^6}\left(\zeta^2+2|\omega|^2\right)^2\left[K^2\sin^2(ka)\mu^2+\frac{\zeta^2}{4}\left(K^2-1\right)^2\right] \tag{E83}$$

et $\frac{\partial S_{12}}{\partial k}\frac{\partial S_{21}}{\partial k}$ sera la somme : (E81) + (E82) +(E83)

BUMP
0 0 6 0 9 1 6 8 2
*FM B02/1995/10